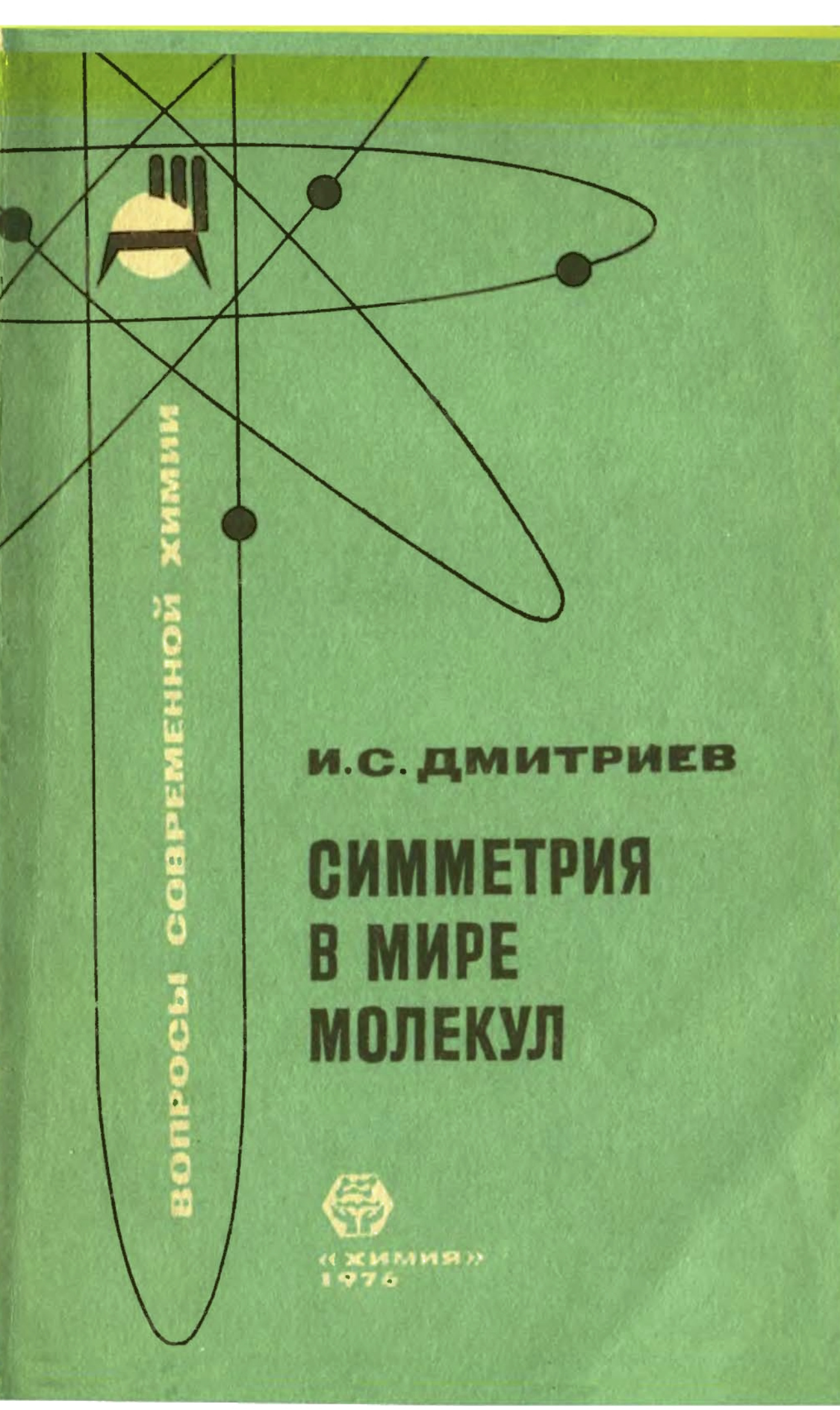




ВПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

И.С. ДМИТРИЕВ

**СИММЕТРИЯ
В МИРЕ
МОЛЕКУЛ**



«ХИМИЯ»
1976

И. С. ДМИТРИЕВ

СИММЕТРИЯ В МИРЕ МОЛЕКУЛ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
Ленинградское отделение
1976

Дмитриев И. С.
Д 53 Симметрия в мире молекул. Л., «Химия», 1976
Стр. 128, 40 рис., 13 табл.

Увлекательное и загадочное явление симметрии всегда волновало людей. Теория симметрии уже не раз помогала проникнуть в тайны природы.

В брошюре рассказывается об использовании соображений симметрии в квантовой химии. Благодаря им можно, не прибегая к решению сложных уравнений, многое узнать об электронном строении и свойствах той или иной молекулы. Наряду с известными положениями, автор касается также некоторых интересных результатов, полученных в последние годы.

Брошюра отличается простотой изложения и по существу не требует от читателя специальной математической подготовки.

Рассчитана брошюра на химиков-экспериментаторов, преподавателей, студентов, а также учащихся старших классов, интересующихся современной теорией химической связи и строения молекул.

Д $\frac{20502-004}{050(01)-76}$ 4-75

54

Редакционная коллегия:
Григорьев Б. Б., Дмитриев И. С.,
докт. хим. наук *Кукушкин Ю. Н.,*
докт. хим. наук *Макареня А. А.* (главный редактор)

Сочетание точных методов теории симметрии с качественной или полуколичественной физической теорией как раз и образуют основу теории химической связи.

Р. Хохштрассер

Эта брошюра посвящена одной из самых важных концепций современного естествознания — концепции симметрии. Теория элементарных частиц, кристаллография и кристаллофизика, теории пространства и времени, молекулярная биология, квантовая химия, искусствоведение, теория музыки, не говоря уже о многочисленных разделах математики, испытали на себе благотворное влияние учения о симметрии.

Даже солидная монография многое неизбежно обойдет молчанием, а скромная популярная брошюра — и подавно. За пределами нашего рассказа оказались перестановочная симметрия, теория твердого тела, подавляющее число вопросов, связанных с применением теории симметрии к органической химии. В данной брошюре рассматривается преимущественно пространственная симметрия молекул.

Изучение любой теории в чем-то сходно с изучением иностранного языка. Одни учат язык так, чтобы свободно говорить и писать на нем, другие ограничиваются пониманием иноязычного текста, хотя бы со словарем. Так же и с теорией. Одним необходимо детальное, подробное

изучение, чтобы затем активно работать в данной области, другим достаточно научиться понимать язык теоретиков, суть их выводов. В чисто количественном отношении этих «других» значительно больше. Именно для них и предназначена эта брошюра. Мы адресуем ее химикам-экспериментаторам, преподавателям, студентам и даже школьникам старших классов.

Наиболее типичный путь применения теории симметрии к конкретным вопросам физики и химии сводится к изучению алгебраическими методами неалгебраических объектов, например атомов, молекул, твердых тел и т. д. Поэтому некоторым читателям, возможно, придется преодолеть определенный барьер математических рассуждений.

Общий логический план брошюры таков: гл. I имеет созерцательный характер, она посвящена описанию основных типов симметрии молекул, гл. II является как бы математической моделью первой, следующие две главы посвящены вопросам взаимосвязи состава, геометрии и электронной структуры молекул (гл. III) и химическим реакциям (гл. IV). Последняя, V глава имеет историко-методологический характер.

Автор приносит свою глубокую благодарность канд. хим. наук Р. В. Богданову и другим авторам настоящей серии брошюр, с которыми данная книжка имеет некоторые генетические связи, а также канд. хим. наук Д. В. Королькову, В. Я. Беспалову и С. Г. Семенову за критические замечания по рукописи.

СИММЕТРИЯ ЯДЕРНОГО ПОЛИЭДРА

Созерцание симметрий могло бы доставить нам удовольствие и позабавить даже в том случае, если бы они и не содержали новой информации.

Е. Вигнер

ЭЛЕМЕНТЫ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Современная химия, имеющая дело с колоссальным числом веществ, создает великое множество самых разнообразных геометрических форм. Каждая молекула отличается не только числом и видом входящих в нее атомов, но и симметрией своего ядерного остова — ядерного полиэдра, которую необходимо учитывать при рассмотрении электронной структуры молекулы.

Интуитивно каждый представляет себе, что такое симметрия. «Симметрия, — скажут одни, — это когда у геометрического тела одна часть точно такая же, как другая, но только «отраженная в зеркале (см., например, домик на рис. 1)». Другие возразят: «Не обязательно! Может быть и так, что при повороте фигуры на какой-либо угол, скажем на 60° , ее вид не изменится». И те и другие будут правы, но только отчасти. Действительно, симметрия тела определяется совокупностью поворотов и отражений, которые не изменяют его «внешности», или, говоря более строго, совмещают его с самим собой.

Отсюда следует, что необходимым условием симметричности геометрического тела является наличие у него осей и плоскостей симметрии (см. рис. 2, где указаны некоторые оси и плоскости симметрии куба).

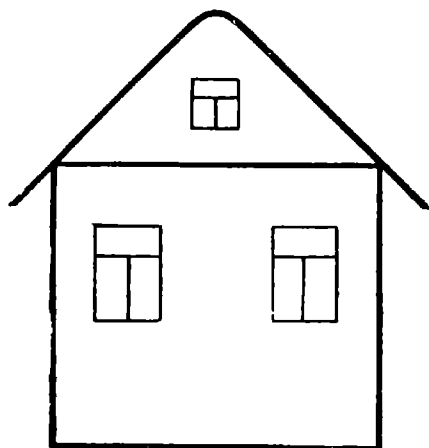


Рис. 1

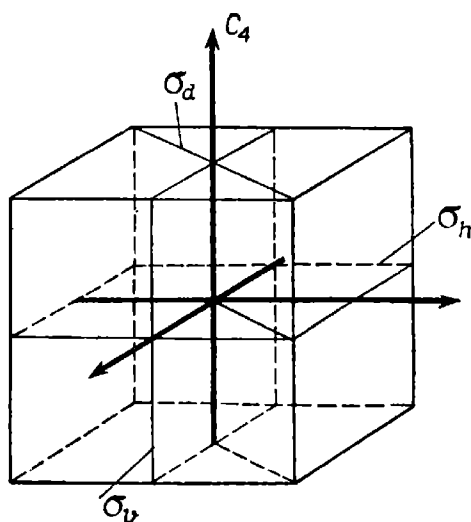


Рис. 2

Подобные оси и плоскости принято называть *элементами симметрии*. Каждый элемент симметрии порождает соответствующие *преобразования симметрии*, или, как их еще называют, *операции симметрии*. Они перечислены в табл. 1.

Таблица 1

Элементы симметрии	Операции симметрии
Плоскость Центр симметрии или центр инверсии Ось n -го порядка	Отражение в плоскости (σ) Инверсия всех атомов относительно центра (i) Один или несколько поворотов относительно оси на угол $\frac{2\pi}{n}$ (C_n)
Зеркально-поворотная ось n -го порядка	Поворот на угол $\frac{2\pi}{n}$ и последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси поворота (S_n)

Вращение вокруг оси

Если при повороте вокруг некоторой оси на угол 2π (360°) тело совмещается само с собой n раз, то ось называется осью симметрии n -го порядка. Она обозначается символом C_n (circulate — по-латыни «вращаться, поворачиваться»).

Наименьший угол поворота, при котором происходит совмещение, равен, очевидно $\frac{2\pi}{n}$ (или $\frac{360^\circ}{n}$). Операцию симметрии обозначают тем же символом, что и ось, т. е. C_n . Иногда используют несколько различающиеся обозначения: C_n — для оси симметрии, и $\hat{C}_n$ — для операции (преобразования) симметрии относительно этой оси.

Если мы совершаем последовательно несколько, например k , поворотов тела на угол $\frac{2\pi}{n}$, т. е. фактически поворачиваем тело на угол $\frac{2\pi}{n} \cdot k$, то такую операцию обозначают C_n^k . Проведенная n раз, операция симметрии C_n возвращает тело (полиэдр) в исходное положение. Это эквивалентно тождественному преобразованию E , т. е. равносильно тому, что мы вообще не трогали наш полиэдр:

$$C_n^n \equiv E$$

Если тело обладает несколькими осями симметрии, то та из них, у которой наибольшее n , называется *главной*.

Отражение в плоскости

Другим элементом симметрии является плоскость, рассекающая тело на две части, одна из которых является зеркальным отражением другой. В этом случае говорят о плоскости симметрии, а операцию отражения в ней обозначают символом σ . Очевидно, что двукратное отражение в одной и той же плоскости эквивалентно тождественному преобразованию:

$$\sigma^2 \equiv E$$

Иногда символ σ сопровождают индексом, указывающим положение плоскости симметрии относительно главной оси. Так, σ_h означает отражение в плоскости, перпендикулярной к главной оси (h — первая буква слова horizontal — «горизонтальный»);

σ_v — отражение в плоскости, содержащей главную ось (v — vertical — «вертикальный»), σ_d — отражение

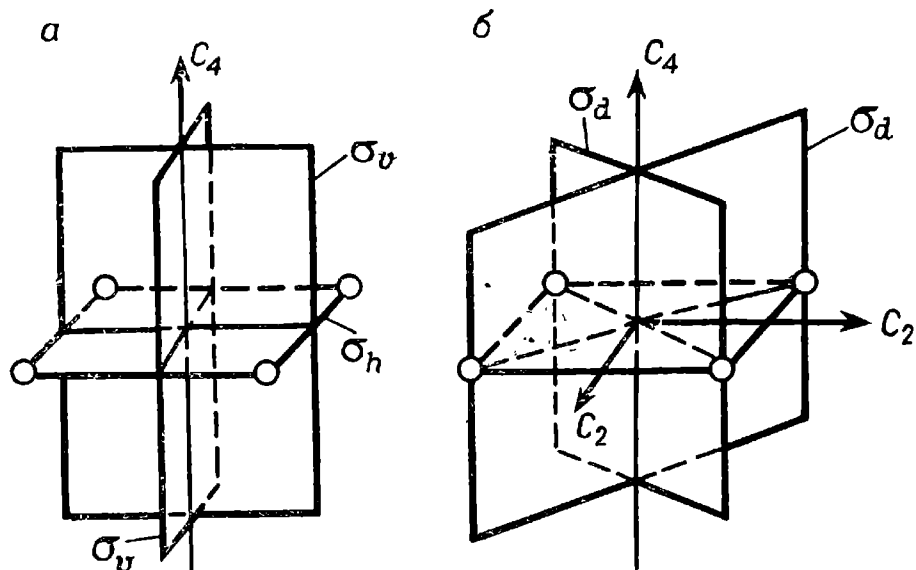


Рис. 3

в плоскости, проходящей через главную ось и делящей пополам угол между двумя осями C_2 (d — diagonal — «диагональный») (рис. 3).

Совместить тело само с собой можно и иначе — путем поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$

Зеркально-поворотные оси

и последующего отражения в плоскости, перпендикулярной оси поворота. Такая опера-

ция симметрии называется зеркальным поворотом и обозначается символом S_n . Ось поворота называют зеркально-поворотной осью n -го порядка (рис. 4).

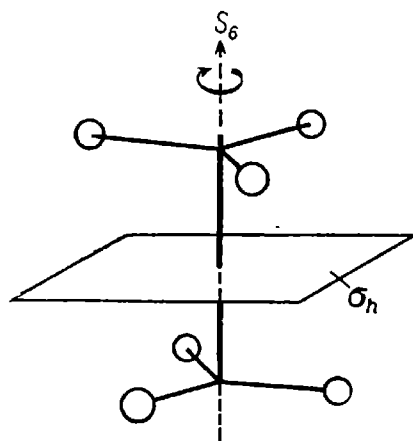


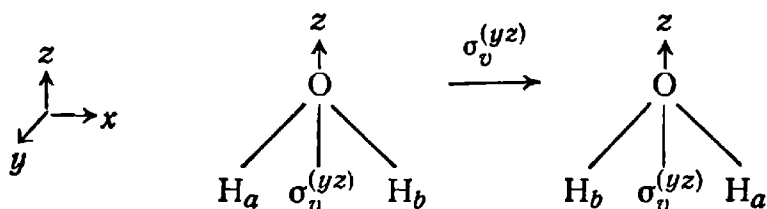
Рис. 4

Тот факт, что зеркально-поворотная операция является комбинацией поворота и отражения, записывают как «умножение» операций:

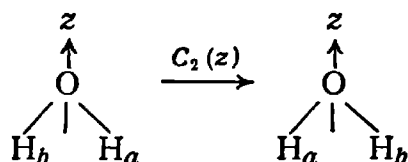
$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$$

Вообще запись операций симметрии в виде «умножения» их друг на друга надо понимать так: сначала требуется выполнить одну операцию — а именно ту,

обозначение которой находится в «произведении» справа, а затем вторую. Например, для молекулы воды произведение операций симметрии $C_2\sigma_v$ означает, что сначала выполняется операция отражения в плоскости σ_v . При этом атомы водорода меняются местами:



Затем совершается поворот молекулы вокруг оси C_2 , при этом атомы возвращаются в исходное положение:



Можно было не делать этих двух операций, а просто отразить молекулу в плоскости $\sigma_v^{(xz)}$. Поэтому мы можем написать так:

$$C_2^{(z)}\sigma_v^{(yz)} = \sigma_v^{(xz)}$$

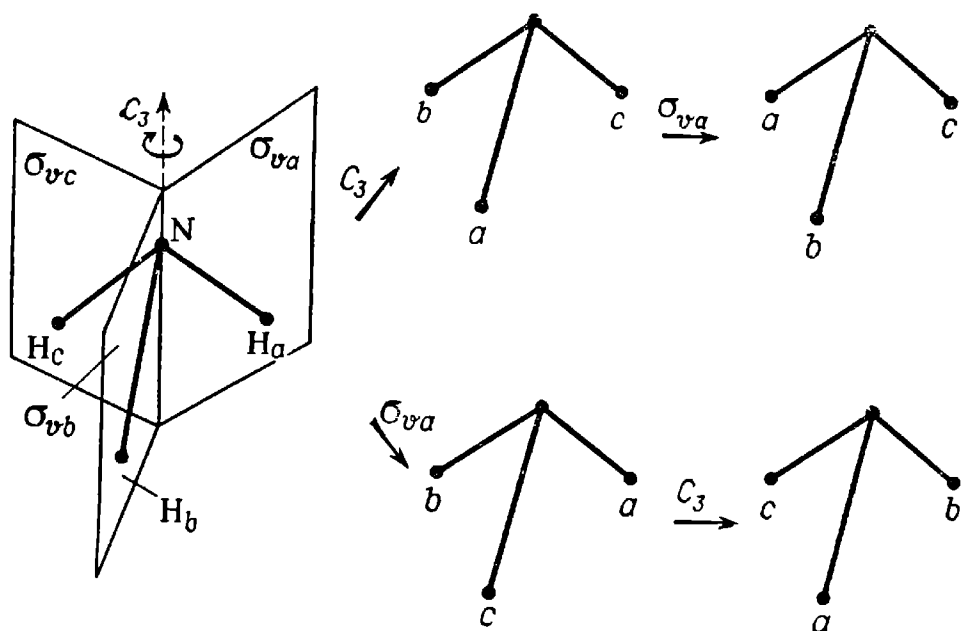


Рис. 5

Порядок выполнения преобразований симметрии часто очень важен. В отличие от привычной школьной арифметики в теории симметрии от перестановки

«сомножителей» результат — «произведение» — иногда меняется. Возьмем, к примеру, молекулу аммиака. Из рис. 5 видно, что окончательные положения атомов H_a , H_b и H_c зависят от того, в какой последовательности мы выполняем операции. В этом отношении законы симметрии напоминают языковые законы. Сравните, например, две фразы: «Мать любит дочь» и «Дочь любит мать».

Операция инверсии

Заметим, что зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна наличию у тела *центра симметрии*. Центр симметрии расположен в точке пересечения оси S_2 и плоскости σ_h . Операцию инверсии обозначают обычно символом i :

$$i \equiv S_2 = C_2\sigma_h$$

Нужен порядок

Как правило, ядерный полиэдр молекулы обладает не одним, а многими элементами симметрии. Определенную связь между ними можно установить, используя одно из важнейших понятий современной математики — понятие *группы*.

ИДЕЯ ГРУППЫ

Что такое группа!

Обычно, говоря о группе, понимают некоторое множество предметов, людей, понятий и т. д. Математики смотрят на группу так: это множество элементов, между которыми установлены определенные бинарные отношения, т. е. любым двум элементам группы ставится в соответствие третий элемент той же группы. Например, двум целым числам — 4 и 5 — может соответствовать третье число — 9, их сумма. Число 9 принадлежит к той же совокупности, к той же группе чисел, что и слагаемые. Как и последние, оно является целым неотрицательным числом. Другой пример. В те далекие времена, когда еще не было денег и люди обменивались товарами, за двух баранов можно было получить, скажем, мешок зерна. Это тоже один из способов задания правила соответствия между элементами множества, в данном случае — множества подлежащих обмену предметов. Как и каждая аналогия, при-

веденное сравнение условно. Рыночный обмен — не всегда бинарная операция. В свою очередь, можно было за мешок зерна получить несколько ножей...

Таким образом, правило, по которому двум элементам группы ставится в соответствие третий, может видоизменяться в зависимости от смысла задачи. Математики называют такое правило комбинирования элементов *групповым произведением*. Напомним: это не значит (как мы видели из приведенных выше примеров), что речь всегда идет об обычном произведении.

Таким образом, чтобы множество каких-либо элементов превратить в группу, нужно ввести правило соответствия. Записать это можно так:

$$a \cdot b = c$$

Здесь a , b и c — элементы некоторой группы, а знак $\cdot$ как раз и обозначает некоторое правило, закон соответствия элементов a и b элементу c .

Вторым условием того, чтобы множество элементов образовало группу, является выполнение закона ассоциативности группового умножения:

$$(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c)$$

Это значит, что если мы возьмем элемент, являющийся «произведением» a на b и «умножим» его на c , то получим точно такой же элемент, как если бы мы «умножили» элемент a на «произведение» b на c .

Кроме того, в группе должен существовать по крайней мере один элемент (обозначаемый обычно буквой E и называемый *единичным элементом группы*) — такой, чтобы для любого элемента a нашего множества было справедливо:

$$a \cdot E = E \cdot a = a$$

И последнее условие: каждый элемент a группы, должен иметь обратный элемент a^{-1} , для которого выполняется соотношение:

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

Если мы можем выполнить эти четыре условия, т. е. задать правило группового умножения, причем так, чтобы выполнялся закон ассоциативности, выделить единичный элемент и для каждого элемента найти ему обратный, также принадлежащий данному множеству, — то наша совокупность образует группу.

Группа симметрии

Теперь перейдем от математических абстракций к конкретному химическому примеру. Рассмотрим молекулу воды, которая, как известно, имеет следующее геометрическое строение:

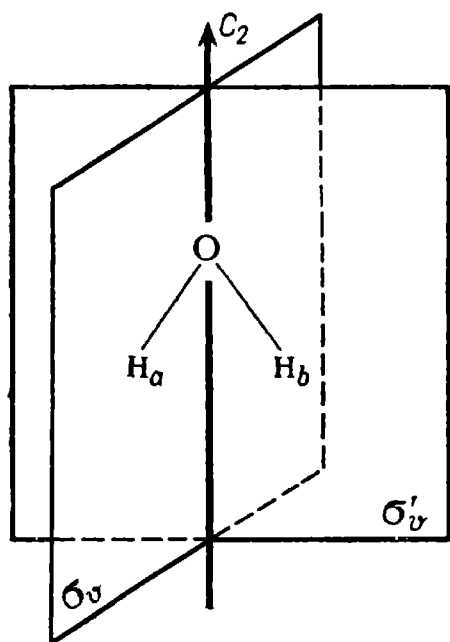
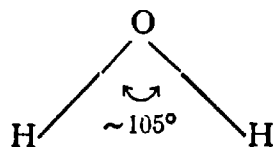


Рис. 6



На рис. 6 обозначены элементы симметрии молекулы воды: C_2 , σ_v , σ'_v .

«Перемножим» элементы симметрии молекулы воды друг на друга. Результаты этого умножения сведены в табл. 2. Мы обозначили здесь через σ_v операцию отражения в плоскости yz , а через σ'_v — операцию отражения в плоскости xz (см. рис. 6); C_2 — поворот вокруг

оси z . Из табл. 2 видно, что произведение двух любых преобразований симметрии молекулы воды приводит также к преобразованию симметрии той же молекулы. Примером может служить случай, разобранный на стр. 9:

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

Какие бы элементы симметрии ни «перемножались», мы никогда в результате не получим элемент симметрии, которым молекула не обладает. Это означает, вероятно, что совокупность элементов симметрии молекулы воды образует группу. Надо только проверить:

Таблица 2

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	$\sigma'_v \leftarrow$	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	$\uparrow E$	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

а) какой из элементов симметрии играет роль единичного элемента;

б) существует ли для каждого из элементов симметрии ему обратный;

в) выполняется ли закон ассоциативности.

Что касается первого вопроса, то роль единичного элемента играет элемент E (см. табл. 2):

$$C_2 E = E C_2 = C_2$$

$$\sigma_v E = E \sigma_v = \sigma_v \text{ и т. д.}$$

Теперь ясно, почему мы ввели операцию E в число операций симметрии, хотя на первый взгляд она казалась «лишней». Без нее совокупность операций не обладала бы свойствами группы, так как не было бы единичного элемента.

Из таблицы группового умножения становится также ясно, что каждому элементу может быть сопоставлен обратный. В самом деле, для элемента, обратного, например, элементу C_2 , должно выполняться соотношение:

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

Заглянем вновь в табл. 2 и посмотрим, какой же элемент при умножении на C_2 (в любом порядке) дает E . Очевидно, что таким элементом будет $\dots C_2$, т. е. элемент симметрии C_2 (как и другие элементы нашей совокупности) не отличается от обратного элемента.

Пользуясь таблицей группового умножения, не трудно убедиться и в том, что произведение элементов симметрии обладает также свойством ассоциативности.

Таким образом, мы установили: совокупность элементов (и операций) симметрии, характерных для данной молекулы, образует ее точечную группу симметрии. (Точечной она называется потому, что какие бы операции симметрии мы ни совершали с данным телом, по крайней мере одна точка остается неподвижной *).

ИЕРАРХИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Мы начнем классификацию точечных групп симметрии с описания простейших из них, а затем перейдем к группам, более богатым операциями симметрии.

Минимум симметрии

Начнем наш рассказ о группах симметрии с тех из них, для которых ось n -го порядка является единственным элементом симметрии. Такие группы обозначают сим-

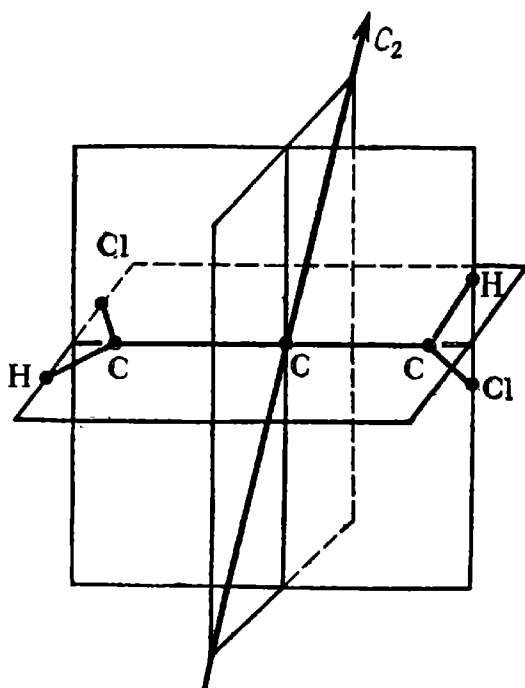


Рис. 7

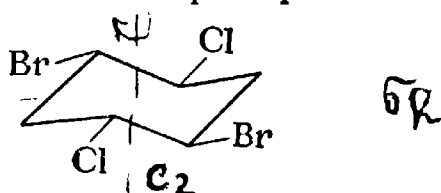
лекула $\text{ClHC}-\text{CH}_2-\text{CHCl}$ (рис. 7).

волом C_n . Ни плоскостей, ни зеркально-поворотных осей, ни центра инверсии в этих группах нет. Самая простая из них — C_1 — содержит только ось симметрии первого порядка. А это означает, что тело не изменит своего вида при повороте на 360° вокруг любой проходящей через него оси. Ясно, что такой, с позволения сказать, симметрией обладает любая геометрическая фигура. Группы C_n , у которых $n \geq 2$, более интересны. К ним, например, может быть отнесена мо-

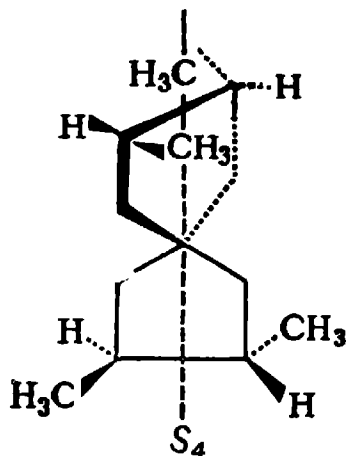
* См. брошюру Р. В. Богданова «От молекулы к кристаллу», Л., Изд. «Химия», 1972, с. 23.

Группы S_{2n}

Эти группы имеют одну зеркально-поворотную ось S_{2n} . Зеркально-поворотная ось может быть только четного порядка. Группа S_2 есть не что иное, как совокупность операций E и i , поэтому она часто обозначается символом C_i . Молекулы с такой симметрией встречаются довольно редко. Приведем один из немногих примеров:



А вот молекула с симметрией S_4 :



Группы C_{nh}

Мы уже видели, как маловыразительны группы C_n . Но если к ним добавить только один элемент — горизонтальную плоскость симметрии σ_h , то молекулы, принадлежащие к полученным группам (обозначаемым символом C_{nh}), можно сказать, уже радуют глаз. Примером могут служить некоторые хлорпроизводные этилена (рис. 8). К самой простой из групп C_{nh} — группе C_{1h} , обозначаемой также C_s , принадлежат молекулы SOCl_2 или, например, *мета*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$:

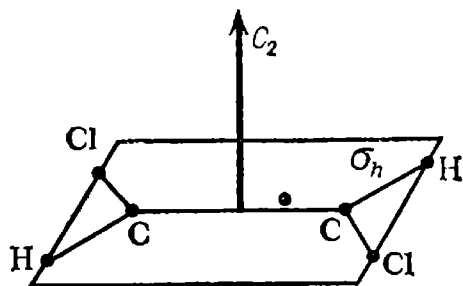
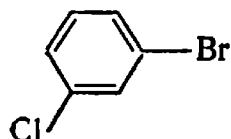
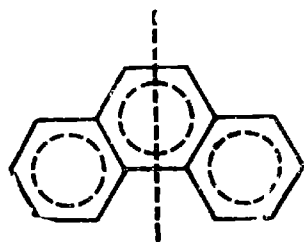


Рис. 8

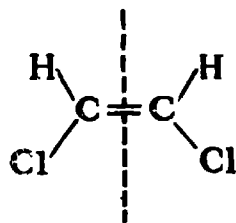


Группы C_{nv}

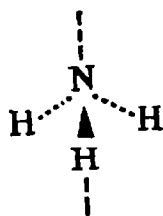
Группы C_{nv} содержат ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих через эту ось. К группе C_{2v} относятся такие популярные молекулы, как H_2O , H_2S , SO_2 , NO_2 , $C_{14}H_{10}$, *транс*- $C_2H_2Cl_2$ и др., к группе C_{3v} — молекулы PCl_3 , NH_3 , $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ и т. д.:



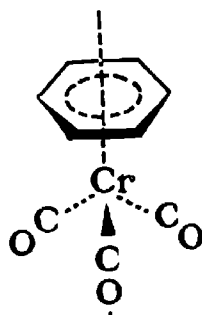
C_{2v}



C_{2v}

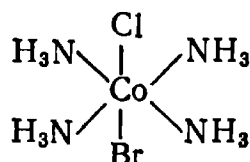


C_{3v}



C_{3v}

По богатству элементами симметрии — это группы «среднего достатка». Как и группы C_{nh} , они могут быть построены из групп C_n но только в этом случае добавляется не горизонтальная плоскость, а n вертикальных. Причем в случае четных n только часть вертикальных плоскостей принадлежит собственно к типу σ_v , остальные же плоскости являются диагональными (σ_d). Чтобы убедиться в этом, читатель может самостоятельно, в виде упражнения, исследовать симметрию комплекса кобальта.



или симметрию ... египетской пирамиды.

Группы D_n Группы D_n имеют ось симметрии n -го порядка и n перпендикулярных к ней осей симметрии второго порядка, пересекающихся под углом $\frac{\pi}{n}$.

Молекулы, равновесная ядерная конфигурация которых характеризуется осями симметрии группы D_n , обладают, как правило, еще и плоскостями симметрии и поэтому принадлежат обычно не к группе D_n , а к группам с более высокой симметрией: D_{nh} или D_{nd} .

Группы D_{nh} В группах D_{nh} к осям групп D_n добавляется еще горизонтальная плоскость σ_h . Пример — группа D_{6h} бензола (рис. 9). По-

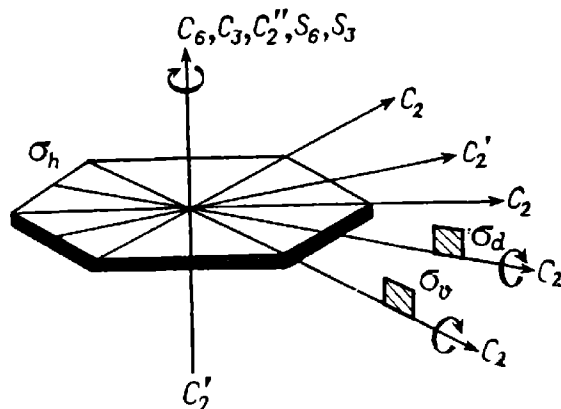


Рис. 9

чти все плоские молекулы состава AX_3 , например BF_3 , относятся к группе симметрии D_{3h} .

Группы D_{nd} Если к системе осей группы D_n добавляются n плоскостей симметрии, проходящих через ось C_n и делящих пополам угол между двумя соседними осями второго порядка, то такая группа обозначается символом D_{nd} .

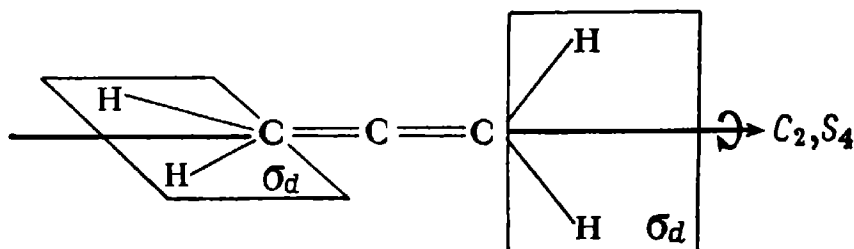


Рис. 10

Примером молекулы, имеющей группу симметрии D_{2d} , является молекула аллена (рис. 10).

**Кубические
группы
(тела Платона)**

По количеству элементов симметрии кубические группы относятся к самым богатым. Кубическими их называют потому, что каждая из них имеет элементы симметрии, присущие кубу. А вот почему их называют еще телами Платона, читатель узнает позже, в гл. V. Здесь же следует отметить, что к телам Платона относят только правильные многогранники, а не любую геометрическую фигуру с кубической точечной группой симметрии. Характерной чертой кубических групп является наличие у них нескольких осей, порядок которых выше второго. Мы остановимся на

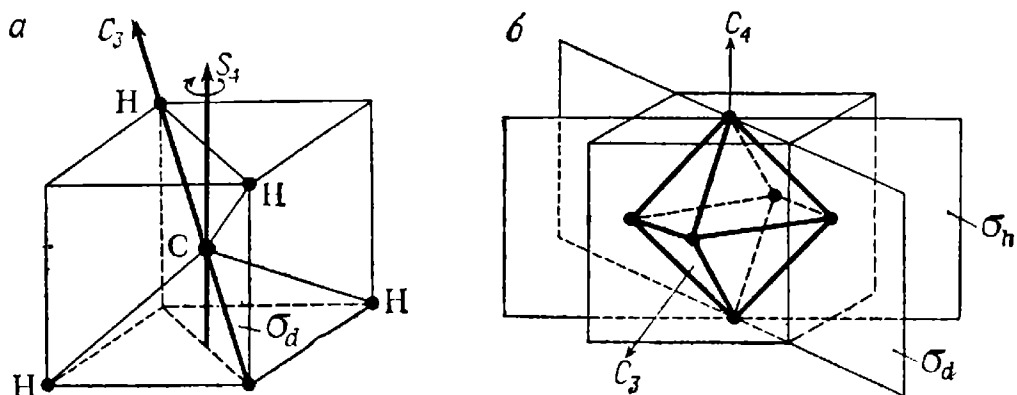


Рис. 11

трех кубических группах: группе тетраэдра (T_d), группе октаэдра (O_h) и группе икосаэдра (I_h). Молекулы, относящиеся к этим группам, являются высокосимметричными молекулами.

Характерными элементами для тетраэдра будут: четыре оси C_3 , три оси S_4 и шесть плоскостей σ_d (рис. 11, а) *. Для октаэдра характерны четыре оси C_3 , три оси C_4 , три плоскости σ_h и шесть плоскостей σ_d (рис. 11, б). Группа O_h в отличие от группы T_d имеет центр инверсии i . Молекулы, принадлежащие к группе симметрии икосаэдра, имеют шесть осей C_5 . К группе T_d относятся, например, молекулы CH_4 , CCl_4 , P_4 . Примером молекул с симметрией O_h являются молекулы UF_6 , SF_6 , многие комплексные ионы (см. гл. III). Некоторые соединения бора

* На рис. 11, а и б для простоты изображено только по одному характерному элементу симметрии.

($B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}Cl_{12}^{2-}$) дают примеры молекул икосаэдрической симметрии.

Непрерывные точечные группы симметрии

Если молекулы линейны, то прямая, на которой расположены ядра, является осью симметрии бесконечного порядка, так как существует бесконечное число углов поворота, при которых молекула совмещается сама с собой. Если при этом линейная молекула имеет плоскость симметрии, перпендикулярную к ее оси, о такой молекуле говорят, что она относится к точечной группе симметрии $D_{\infty h}$ (рис. 12, а). Таковы, например, все двухатомные гомоядерные молекулы (H_2 , N_2 , O_2 ,

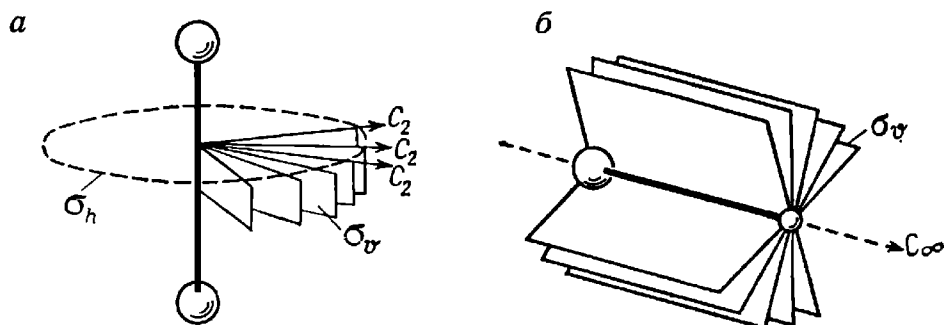


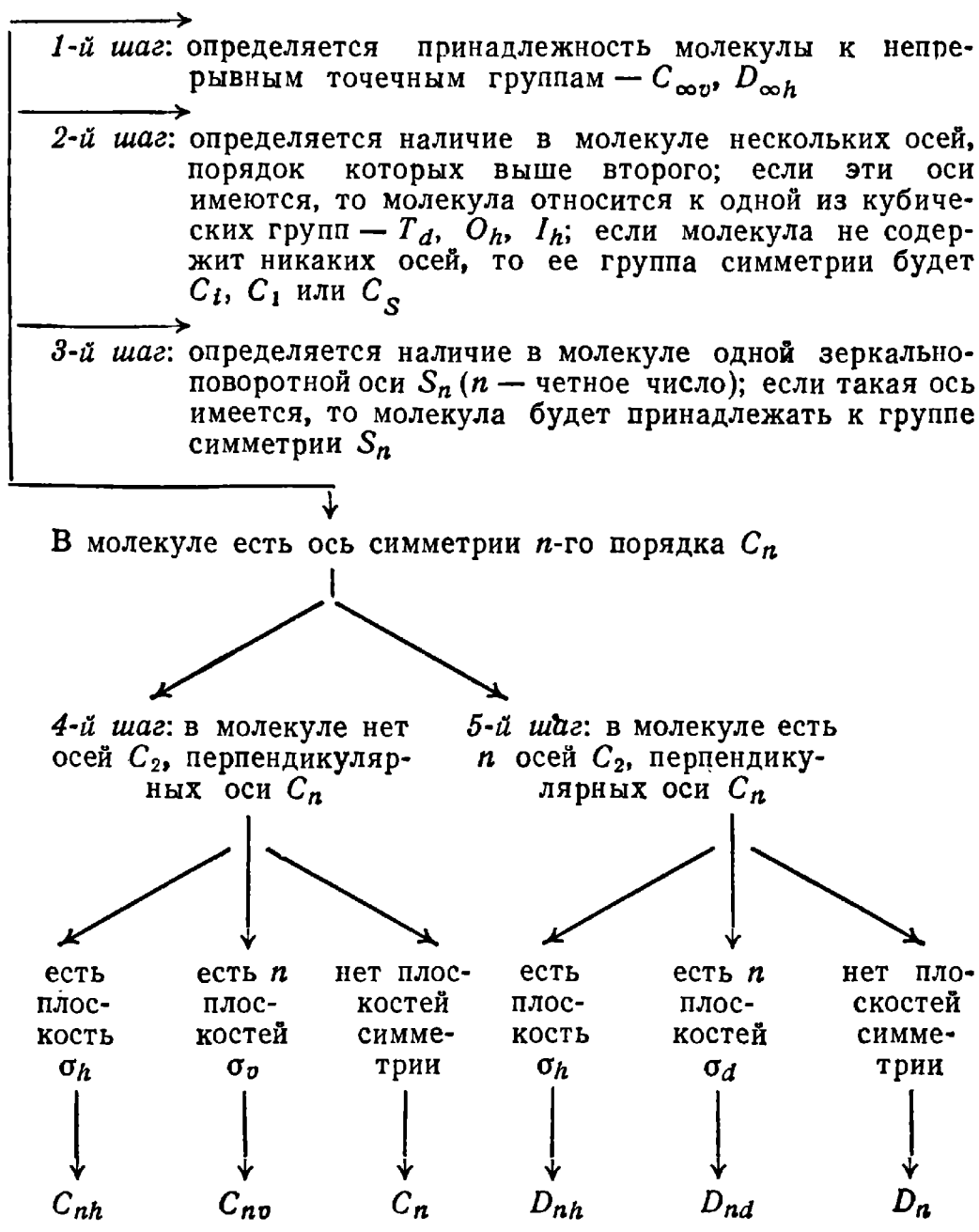
Рис. 12

F_2 и т. д.), молекулы C_2H_2 , CO_2 и др. Когда такой плоскости нет, то группа симметрии обозначается символом $C_{\infty v}$. Это молекулы HCl , NO , HCN и т. д. (рис. 12, б).

И еще об одной группе хочется сказать — о группе $O(3)$. Преобразования симметрии этой группы представляют собой комбинации вращений вокруг любой оси, проходящей через начало координат и инверсии. Группа $O(3)$ является точечной группой симметрии атома.

Мы познакомились с основными точечными группами симметрии молекул. Теперь научимся определять симметрию молекулы, если геометрия ее известна. Табл. 3, в которой указан способ отнесения молекул к той или иной группе, поможет это сделать. Проиллюстрируем методику определения группы симметрии молекулы на примере ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, полное химическое название которого ди- π -циклопентадиенилжелезо.

Таблица 3*



* В этой таблице приведены только основные точечные группы.

Симметрия бутерброда с железом

Ферроцен — это соединение, синтезированное в 1951 г. сразу двумя группами исследователей — в Англии и в Америке. Он напоминает по своему строению двойной бутерброд с атомом железа в центре (рис. 13). Вещества подобного строения так и называют — «сэндвичевые» соединения (от английского

sandwich — «двойной бутерброд»). В кристаллическом состоянии молекула ферроцена имеет так называемую *заторможенную конформацию*, т. е. атомы углерода (если смотреть на молекулу вдоль оси S_{10}) расположены в шахматном порядке, а не один под другим, как, например, в аналогичном соединении рутения.

Определим точечную группу молекулы ферроцена в заторможенной конформации, следуя табл. 3.

Первые два шага сделать легко — молекула ферроцена нелинейна и потому не принадлежит к группам $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$. Кроме того, она не относится к кубическим группам, так как имеет только одну ось порядка выше второго — C_5 .

Третий шаг — определить наличие осей S_n (где n — четное число). Такая ось в молекуле ферроцена есть (см. рис. 13), но кроме нее есть и другие элементы симметрии, поэтому мы не можем отнести эту молекулу к группе S_{10} .

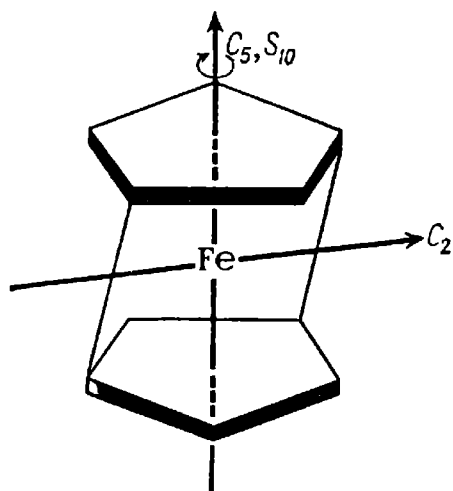


Рис. 13

Четвертый и пятый шаги — проверить наличие осей второго порядка, перпендикулярных оси C_5 . Действительно, такие оси в ферроцене имеются; на рис. 13 изображена одна из них. Таким образом, осталось определить, к какой из трех групп — D_{nh} , D_{nd} или D_n — относится рассматриваемая нами молекула. Так как между любыми двумя осями второго порядка можно провести вертикальную плоскость σ_d , то ферроцен в заторможенной конформации относится к точечной группе симметрии D_{5d} .

Как видите, отнесение молекулы к той или иной группе симметрии не представляет особого труда — если, конечно, известна ее геометрия.

**СИММЕТРИЯ
НА ЯЗЫКЕ
МАТЕМАТИКИ**

Новейшие авторы, подобно древним, стараются подчинить явления природы законам математики.

И. Ньютон

Сначала я вам скажу, что я делаю, а потом объясню, зачем.

Л. Хоусмен

ПО СТОПАМ ДЕКАРТА

**Постановка
вопроса**

Французского ученого Рене Декарта по праву называют «отцом аналитической геометрии». Если до него алгебра и геометрия были в достаточной степени отделены друг от друга, то благодаря разработанному им методу они смогли соединиться в одно целое. Любой геометрический результат, по Декарту, может быть выражен алгебраически: если точки геометрических фигур нанести на координатную сетку, то положение каждой из них определится парой чисел (x, y) . Ценность идеи Декарта заключается в том, что она дает возможность переходить с языка геометрии на язык алгебры и обратно, благодаря чему геометрические свойства фигур, в том числе и свойства симметрии, получают количественное, «формульное» выражение. Кроме того, связав повороты, отражения и другие операции симметрии с какой-либо системой координат, мы избавляемся от излишнего словоупотребления—цифры скажут за себя сами. Но для того, чтобы пользоваться благами метода Декарта, следует определить, по какому закону преобразуются координаты точек гео-

метрических фигур при операциях симметрии. Учитывая, что у нас роль таких точек играют ядра атомов, входящих в молекулу, можно поставить вопрос иначе: по какому закону преобразуются координаты ядер при операциях точечной группы симметрии молекулы?

Повороты

Начнем с конкретного примера — рассмотрим снова молекулу воды (симметрия C_{2v}). Поместим ее в плоскости xu произвольной декартовой системы координат и придадим ей такое положение, чтобы кислородный атом находился в начале координатной системы (рис. 14). Для определенности пронумеруем водородные атомы и обозначим их координаты символами: (x_1, y_1) для атома H_1 и (x_2, y_2) для атома H_2 .

Повернем теперь молекулу так, как показано на рис. 14, т. е. не выводя ее из плоскости xu . Разумеется, это не будет операцией симметрии, но нам сейчас это и не важно, мы рассмотрим более общий случай — молекула просто повернулась на некоторый угол φ . После поворота ее координаты стали уже другими, обозначим их штрихом: (x'_1, y'_1) для атома H_1 и (x'_2, y'_2) для атома H_2 .

А дальше нужно решить несложную геометрическую задачу: выразить «новые» координаты через «старые» (рис. 14 поможет вам сделать это самостоятельно). В результате мы получим:

$$\begin{aligned}x' &= \cos \varphi \cdot x - \sin \varphi \cdot y \\y' &= \sin \varphi \cdot x + \cos \varphi \cdot y\end{aligned}$$

Классный журнал с точки зрения математики

А теперь запишем эти формулы в несколько ином, «нешкольном» виде. Нетрудно заметить, что эти уравнения похожи друг на друга. В самом деле, и в том и в другом переменная x сначала умножается на тригонометрическую функцию — только в одном

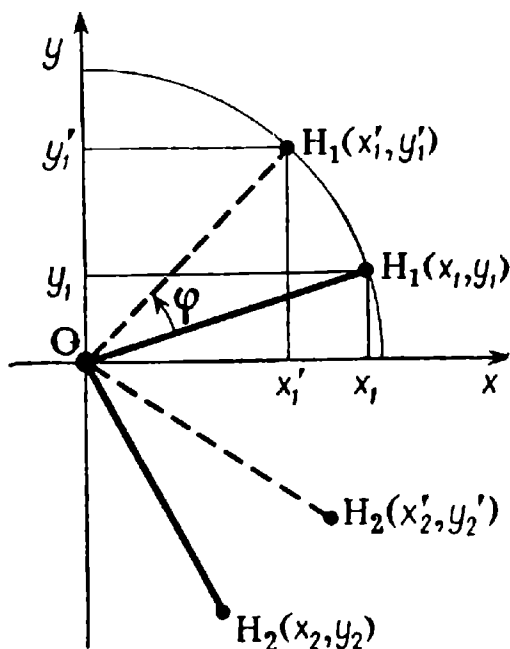


Рис. 14

случае это $\cos \varphi$, а в другом $\sin \varphi$, а затем, в другом слагаемом, переменная y умножается также или на $-\sin \varphi$ или на $\cos \varphi$. Таким образом, чтобы определить связь «старых» и «новых» координат, надо, во-первых, найти $\sin \varphi$ и $\cos \varphi$, а во-вторых, знать, «что к чему», т. е. какую тригонометрическую функцию на что умножать.

Если мы выпишем тригонометрические функции обеих формул в том порядке, в каком они в них стоят, то получим следующую таблицу:

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

Имея эту таблицу, мы фактически знаем и закон преобразования координат атомов водорода при повороте молекулы — ведь в обоих уравнениях порядок записи переменных одинаков: сначала x , за ним y . Такая таблица из функций или чисел называется *матрицей*.

Матрицу в математике определяют как квадратную или прямоугольную таблицу чисел или функций (вещественных или комплексных):

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{2n} \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

где первый индекс указывает номер строки (в матрице A — m строк), а второй индекс — номер столбца (n столбцов).

С матрицами мы имеем дело чаще, чем на первый взгляд кажется. Возьмем, к примеру классный журнал, в котором отметки образуют матрицу. Его можно было бы назвать матрицей успеваемости. Пустые клетки можно при этом интерпретировать как нулевые элементы. Строкам такой матрицы соответствуют фамилии учащихся, а столбцам — даты получения отметок. Причем и столбцы и строчки строго упорядочены. Представьте себе, если бы учитель перепутал и поставил отметки не в тот столбец или, еще хуже, не в ту строку!

Если $m = n$, то матрица называется квадратной. Число строк (или столбцов) квадратной матрицы называют ее *размерностью*.

Бывают случаи, когда $n = 1$, а $m > 1$. Такие матрицы называют матрицами-столбцами:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{pmatrix}$$

В нашем примере это состояние классного журнала после первой контрольной — один столбец отметок. А если $m = 1$ и $n > 1$, то говорят о матрицах-строках:

$$(a_1 \ a_2 \ \dots \ a_n)$$

Это соответствует необычному положению, когда на уроке только один ученик.

**Похвальное
слово
матрице**

Матрицы обладают рядом замечательных свойств. Их можно складывать, умножать друг на друга и производить с ними ряд других операций. Матрицы оказываются очень полезными не только при изучении поворотов, отражений и других преобразований геометрических фигур. С помощью матриц описывают деформации тел, и потому они важны для строительной механики. Мы встречаем их в теории относительности, в гидродинамике и в квантовой механике.

Ниже мы познакомимся с одним из способов умножения матриц. «С одним из...» — потому что в зависимости от физического смысла задачи используют различные способы.

Умножение матриц

Матрицы умножают по правилу «строка на столбец». Пусть, например, имеются две матрицы:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$

Матрица $C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}$ будет называться произведением

матриц A и B , если любой ее элемент $c_{ij} = \sum_{k=1}^{k=2} a_{ik} b_{kj}$, где Σ — символ суммирования, k — число столбцов матрицы A или число строк матрицы B . Только в случае равенства этих величин закон

умножения имеет смысл. Так как в нашем примере $k = 1, 2$, то

$$c_{11} = \sum_{k=1}^{k=2} a_{1k} b_{k1} = a_{11} b_{11} + a_{12} b_{21}$$

$$c_{21} = \sum_{k=1}^{k=2} a_{2k} b_{k1} = a_{21} b_{11} + a_{22} b_{21} \text{ и т. д.}$$

Таким образом, для определения элемента c_{ij} элементы i -й строки матрицы A умножаются на соответствующие элементы j -го столбца матрицы B и результаты умножения складываются.

Пример.

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ и } B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} C = A \cdot B &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 \cdot 1 + 1 \cdot 0 & 0 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) \\ 1 \cdot 1 + 0 \cdot 0 & 1 \cdot 0 + 0 \cdot (-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Заметим, что произведение матриц, так же как произведение элементов группы, вообще говоря, некоммутативно, т. е.:

$$A \cdot B \neq B \cdot A$$

Так:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Но:

$$\begin{pmatrix} 0 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Атомы перед зеркалом

Не только повороты, но и другие операции симметрии могут быть описаны с помощью матриц. Рассмотрим, к примеру, как математически выражается операция отражения.

Если расположить молекулу воды относительно координатных осей так, как показано на рис. 15, то плоскость xu будет плоскостью симметрии молекулы (σ_{xu}). При отражении в этой плоскости кислородный атом не изменяет своего положения, что же касается атомов водорода, то атом H_1 — с координатами x_1, y_1, z_1 — переходит на место атома H_2 , а тот, в свою очередь, — на место H_1 .

Новые координаты атома H_1 обозначим, как и раньше, x'_1, y'_1, z'_1 , причем

$$x'_1 = x_1; \quad y'_1 = y_1; \quad z'_1 = -z_1$$

Запишем эти равенства в более «полном» виде:

$$x'_1 = 1 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$y'_1 = 0 \cdot x_1 + 1 \cdot y_1 + 0 \cdot z_1$$

$$z'_1 = 0 \cdot x_1 + 0 \cdot y_1 + (-1) \cdot z_1$$

Легко заметить, что эти формулы очень напоминают самые начальные (стр. 23), только переменные умножаются не на тригонометрические функции, а на числа. В таком случае мы можем без труда составить матрицу, соответствующую операции отражения в плоскости σ_{xy} :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Аналогично для операции инверсии в начале координат имеем:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

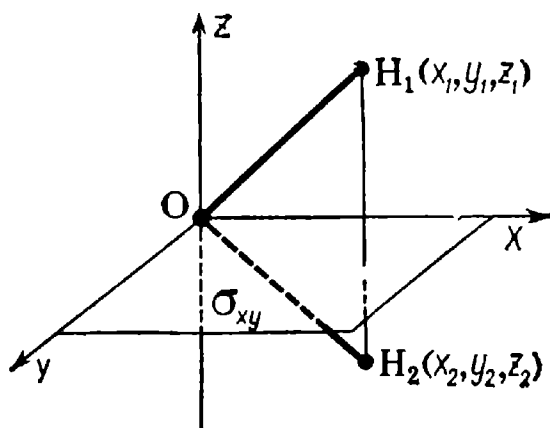


Рис. 15

Более сложный случай

Усложним теперь нашу задачу. Допустим, мы имеем несколько функций от координат: $\Psi_1(x, y, z)$; $\Psi_2(x, y, z)$; $\Psi_3(x, y, z)$ и т. д. Если теперь подвергнуть какую-либо из этих функций, допустим Ψ_1 , преобразованию симметрии, то получим новую функцию:

$$(\text{Преобразование симметрии } R) \gg \Psi_1(x, y, z) \rightarrow \Psi'_1(x', y', z')$$

Механизм превращения одной функции в другую в данном случае таков: мы преобразуем систему координат (например, начинаем ее вращать), это приводит к тому, что преобразуются аргументы (x, y, z) функции Ψ_1 , что, в свою очередь, вызывает изменение и самой функции.

А что такое Ψ'_1 ? Итак, мы получили новую функцию Ψ'_1 . А нельзя ли ее как-нибудь выразить через функции Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 и т. д.? Оказывается, можно. «Новую» функцию часто можно выразить через «старые», причем довольно просто — в виде их линейной комбинации:

$$\Psi'_1 = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots + c_N\Psi_N$$

где c_1, c_2 и т. д. — числовые коэффициенты.

Сокращенно это выражение принято записывать так:

$$\Psi'_1 = \sum_{i=1}^{i=N} c_i \Psi_i$$

Знак $\sum_{i=1}^{i=N}$ означает суммирование по индексу i , который пробегает значения от 1 до N .

Теперь возьмем какую-нибудь другую функцию нашего набора — Ψ_k — и с ней сделаем то же самое, т. е. преобразуем ее в тех же координатах, что соответствует подобной же операции симметрии. Мы получим аналогичный результат:

$$(\text{Преобразование симметрии } R) \rightsquigarrow \Psi_k \rightarrow \Psi'_k = \sum_{i=1}^{i=N} c_{ki} \Psi_i$$

Коэффициент c_{ki} имеет два индекса, причем один из них — k — просто символизирует, что данная сумма дает функцию Ψ'_k , которая «произошла» от Ψ_k , а по индексу i , как и раньше, производится суммирование. Таким образом, если мы развернем приведенную здесь сумму, то получим:

$$\Psi'_k = c_{k1}\Psi_1 + c_{k2}\Psi_2 + \dots + c_{kN}\Psi_N$$

Так, перебрав все N функций исходного набора, получим равенства:

$$\Psi'_1 = c_{11}\Psi_1 + c_{12}\Psi_2 + \dots + c_{1N}\Psi_N$$

$$\Psi'_2 = c_{21}\Psi_1 + c_{22}\Psi_2 + \dots + c_{2N}\Psi_N$$

$$\Psi'_N = c_{N1}\Psi_1 + c_{N2}\Psi_2 + \dots + c_{NN}\Psi_N$$

Как любят говорить в таких случаях математики: «При преобразовании симметрии функции исходного набора преобразуются линейно друг через друга».

Матрица преобразования

Из коэффициентов c_{ki} можно составить квадратную матрицу

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & c_{2N} \\ c_{N1} & c_{N2} & c_{NN} \end{pmatrix}$$

которая будет характеризовать данное преобразование симметрии. Такую матрицу и называют *матрицей преобразования*.

Для другой операции симметрии тем же путем можно составить свою матрицу.

Представление группы

Таким образом, вырисовывается следующая картина: *каждой операции симметрии данной точечной группы сопоставляется характеризующая эту операцию квадратная матрица*. Группа C_{3v} , например, состоит из шести элементов симметрии: E , C_3 , C_3^2 , $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ и $\sigma_v^{(3)}$. Каждому из них можно сопоставить квадратную матрицу:

$$E \rightarrow A_E$$

$$C_3 \rightarrow A_{C_3}$$

$$C_3^2 \rightarrow A_{C_3^2}$$

$$\sigma_v^{(1)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(1)}}$$

$$\sigma_v^{(2)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(2)}}$$

$$\sigma_v^{(3)} \rightarrow A_{\sigma_v^{(3)}}$$

Сам по себе этот факт не имел бы особого значения, если бы не одно обстоятельство. Дело в том, что можно составить набор таких матриц, которые будут иметь одно замечательное свойство, — они будут копировать, повторять таблицу группового умножения.

Если, например,

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

то и для матриц имеем аналогичное соотношение:

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

В теории групп разработаны специальные методы нахождения таких матриц, но мы на них не будем останавливаться, ограничившись одним примером, взятым из литературы*.

Элементом группы C_{3v} можно сопоставить следующий набор квадратных матриц:

$$\begin{array}{ccc} E & C_3 & C_3^2 \\ \left(\begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) \times \\ \sigma_v^{(1)} & \sigma_v^{(2)} & \sigma_v^{(3)} \\ \times \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) & \left(\begin{array}{cc} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) \end{array}$$

Легко убедиться, что:

$$\begin{aligned} A_{\sigma_v^{(1)}} \cdot A_{C_3} &= \left(\begin{array}{cc} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{cc} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) = \\ &= \left(\begin{array}{cc} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right) = A_{\sigma_v^{(2)}} \end{aligned}$$

Всякую совокупность матриц, которые подчиняются таблице группового умножения, называют *представлением группы*. Иными словами, представление группы — это набор матриц, который показывает, как при операциях группы преобразуются функции (или множество функций).

* Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. Теория валентности. М., «Мир», 1968, с. 136.

Указанное свойство матриц имеет очень важное значение для теории симметрии. Каждая точечная группа обладает характерным для нее набором элементов симметрии и своей таблицей умножения. Матрицы, отличаясь от операций симметрии своей математической природой, воспроизводят, имитируют самое важное в свойствах точечной группы — таблицу группового умножения, т. е. закон связи между элементами группы, они как бы описывают нам группу, но только на своем языке — языке матричного исчисления. Теперь становится понятным, почему математики, говоря о совокупности квадратных матриц, повторяющих основные свойства группы, употребляют термин «представление данной группы симметрии».

Каждая группа может иметь бесчисленное множество представлений, которые могут отличаться друг от друга как размерностью своих матриц, так и видом матричных элементов. Часто представление группы осуществляется и просто набором чисел, каждое из которых, впрочем, можно рассматривать как квадратную матрицу единичной размерности*.

Неприводимые представления — Что же это выходит?! — могут воскликнуть некоторые читатели. — Все шло так хорошо — мы выяснили, что таблицу умножения группы может имитировать некоторый набор квадратных матриц, а в конце вдруг выясняется, что таких наборов бесконечно много... Как же тогда работать с ними, какой из них предпочесть?

— Может быть, можно выбрать какие-либо «привилегированные» наборы? — спросят другие.

Да, можно. Именно так и поступают физики и математики. Эти «привилегированные» представления той или иной группы они называют *неприводимыми*. Смысл этого термина довольно трудно объяснить «на пальцах». В самых общих чертах дело обстоит так. Существуют определенные правила (преобразования), которые позволяют переходить от одного представления, т. е. от одного набора квадратных матриц, к другому. Иногда можно подобрать такое преобразование, которое приведет нас к более «простым»

* Из сказанного ясно, что обсуждаемая нами совокупность матриц также образует группу.

матрицам, обладающим меньшей размерностью, нежели исходные. Если мы можем упростить матрицы данного представления подбором соответствующего алгебраического преобразования, то о таком представлении говорят как о *приводимом*. Если нельзя подобрать никакого преобразования, упрощающего вид исходных матриц, то говорят, что представление, включающее в себя эти матрицы, *неприводимо*.

Часто, приводя последовательно какое-либо представление, матрицы которого имеют высокую размерность, например, 6, 7 и т. п., мы можем прийти к трехмерным, двумерным и даже к одномерным матрицам (т. е. к числам), работать с которыми значительно проще, чем с матрицами-«мастодонтами». Но дело не только в удобстве. Изучение неприводимых представлений (сокращенно — НП) показало, что они обладают рядом свойств, делающих их важными для приложений в физике и в химии. К тому же число НП для всех групп симметрии с конечным числом элементов конечно.

Можно подойти к понятию о неприводимом представлении несколько иначе. Вспомним, что матрицы, образующие представление группы, были определены с помощью некоторого набора функций. Допустим, таких функций было m . Более того, мы выяснили (см. стр. 28), что при преобразованиях симметрии функции этого набора преобразуются друг через друга, да еще линейно. Может случиться так, что при преобразованиях симметрии m функций исходного набора разобьются на отдельные семейства («поднаборы») по $m_1, m_2 \dots$ функций в каждом. Разумеется, при этом общее число функций не изменится, т. е. $m_1 + m_2 + \dots = m$. Разбиение на семейства произойдет таким образом, что при воздействии всех элементов симметрии группы функции каждого семейства преобразуются только друг через друга, не затрагивая функций соседних семейств. В этом случае говорят, что данное представление приводимо. Но если число преобразующихся друг через друга функций исходного набора не удастся уменьшить, т. е. нельзя раздробить, размельчить исходную совокупность функций, то представление, порожаемое этим начальным набором, называется неприводимым.

СИММЕТРИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Теперь, когда мы в самых общих чертах познакомились с некоторыми понятиями теории симметрии, нам предстоит ответить на вопрос о том, какое отношение все это имеет к квантовой химии.

Понятие орбитали В квантовой механике электронные состояния того или иного микрообъекта (атома, молекулы) задаются волновой функцией, зависящей от координат всех входящих в систему электронов:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

где x_i обозначает совокупность трех пространственных координат i -й частицы*. Волновая функция содержит в себе всю допускающую экспериментальную проверку информацию о состоянии квантовомеханической системы и позволяет вычислять вероятности возможных результатов любых измерений, которые могут над ней производиться. Так, например, квадрат абсолютного значения волновой функции

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2$$

определяет вероятность того, что одновременно первая частица находится около точки x_1 , вторая — около точки x_2 и т. д.

Часто это распределение вероятностей наглядно изображают в виде электронного облака той или иной формы.

В случае многоэлектронной системы волновая функция, строго говоря, может описывать только состояние системы в целом (т. е. состояние всего атома или всей молекулы), но не состояния отдельных электронов. Последнее невозможно из-за того, что электроны «неравнодушны» друг к другу, между ними действуют значительные силы кулоновского отталкивания. Записывая электронную формулу какого-либо атома, например азота: $1s^2 2s^2 2p^3$, т. е. характеризуя каждый электрон своей волновой функцией (и сопоставляя ему свой набор квантовых чисел), мы отходим от строгого описания. Приближение, которое мы при этом используем, называется одноэлектронным.

* Волновая функция может еще зависеть от спиновых характеристик частиц, но мы здесь этого не учитываем.

Способы описания атомов, молекул и твердых тел, основанные на использовании одноэлектронных волновых функций (такие функции называют *орбиталями*), получили широкое распространение в современной квантовой химии, одним из самых популярных методов которой является *метод молекулярных орбиталей* (метод МО). Центральная идея его состоит в том, что электроны в молекуле размещаются по одноэлектронным уровням (молекулярным орбиталям) подобно тому, как в атоме они размещаются по атомным орбиталям, т. е. в соответствии с принципом Паули, причем заполнение происходит в порядке увеличения энергии МО.

Обычно молекулярные орбитали строятся в виде *линейной комбинации атомных орбиталей* (ЛКАО) атомов, входящих в систему.

Часто бывает так, что одному значению энергии отвечает несколько одноэлектронных волновых функций, т. е. несколько орбиталей, например f . В этом случае говорят, что состояние вырождено f -кратно. Так, все три p -состояния в изолированном атоме имеют одинаковую энергию, т. е. трехкратно вырождены. Для d -орбиталей имеет место пятикратное вырождение.

С точки зрения теории симметрии... С точки зрения теории симметрии важнейшим обстоятельством является то, что *волновые функции, соответствующие одному и тому же значению энергии, преобразуются друг через друга при операциях группы симметрии. Матрицы, получающиеся при этих преобразованиях, образуют неприводимое представление данной группы и размерность их равна кратности вырождения.*

Схематично это можно изобразить так (знак ∞ означает соответствие; через R_1, R_2 и т. д. обозначены операции симметрии):

$$E \left\{ \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{-----} \\ \text{-----} \end{array} \right. \infty \{ \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f \} \infty \text{НП} \left\{ \begin{array}{l} \text{матрица размерности } f \infty R_1; \\ \text{матрица размерности } f \infty R_2 \\ \vdots \\ \text{и т. д.} \end{array} \right.$$

f -кратно вырожденный энергетический уровень молекулы f молекулярных орбиталей

Это соотношение позволяет каждому уровню энергии E молекулы сопоставить некоторое неприводимое представление ее группы симметрии. (При этом под уровнем энергии совсем не обязательно понимать одноэлектронный уровень. Каждому «истинному» энергетическому уровню атома или молекулы можно сопоставить некоторое НП группы симметрии системы.) Этот результат очень важен. Симметрия может быть одной и той же для совершенно различных по составу и характеру связей молекул, и теория групп именно благодаря своему абстрактному характеру позволяет получать ряд общих, но точных сведений о строении и свойствах разнообразных молекулярных систем.

Опять вода... В качестве примера, иллюстрирующего сказанное выше, возьмем опять молекулу воды. Ее точечная группа симметрии — C_{2v} — имеет четыре НП, и все одномерные. Из этого можно сделать вывод, что в молекуле воды нет вырожденных уровней. Обратите внимание на красоту полученного результата: зная только геометрию молекулы, да и то не очень подробно, так как нас не интересовала ни длина связи Н—О, ни точная величина $\angle \text{НОН}$, мы смогли сделать некоторые выводы о структуре энергетических уровней. Заметим, что наш результат будет справедлив для любой молекулы симметрии C_{2v} (H_2S , SO_2 и т. д.) независимо от метода расчета.

В следующей главе мы подробнее остановимся на тех результатах, которые можно получить, используя «соображения симметрии».

Смотри таблицу — Все это хорошо, — скажут иные читатели, — но даже для получения столь общих результатов надо знать, сколько и каких НП имеет каждая группа симметрии.

Совершенно верно — знать это надо. К счастью для химиков, математики уже давно проделали эту работу. Они составили специальные таблицы — их называют «таблицами характеров», — из которых можно почерпнуть очень много разнообразных сведений о неприводимых представлениях данной группы, в том числе и о том, сколько и каких НП она содержит. Но так как мы не ставим своей целью обучить читателя конкретным расчетам с помощью теории

групп, то мы и не будем воспроизводить здесь этих таблиц в том виде, в каком они встречаются в научной литературе. Мы только укажем, сколько и каких НП имеет та или иная группа симметрии из числа наиболее распространенных (табл. 4). Но прежде

Таблица 4

Группа	Неприводимые представления
C_2	A, B
C_{2v}	A_1, A_2, B_1, B_2
C_{3v}	A_1, A_2, E
C_{2h}	A_g, B_g, A_u, B_u
D_{2h}	$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, A_u, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$
D_{4h}	$A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g, A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_u$
T_d	A_1, A_2, E, T_1, T_2
O_h	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$

познакомимся с обозначениями НП. Существуют различные способы обозначений. Наиболее приняты те, которые были предложены Р. С. Маллиkenом * в начале 30-х годов.

Номенклатура Малликена

1. Все одномерные представления ($f = 1$) обозначаются символом A или B ; двумерные ($f = 2$) — символом E .
 трехмерные ($f = 3$) — T $f=4 - G$; $f=5 - H$

Если при повороте на угол $\frac{360^\circ}{n}$ вокруг главной оси C_n функция, преобразующаяся по одномерному представлению, не меняет знака, то такое одномерное представление обозначается буквой A ; если знак изменяется, т. е.

$$\text{Оп.рация } C_n \gg \Psi \rightarrow -\Psi$$

то НП обозначают буквой B .

* Роберт Сандерсон Малликен (род. 1896 г.) — американский ученый, создатель метода молекулярных орбиталей. Известен также работами в области молекулярной спектроскопии.

3. Кроме того, если в молекуле есть оси C_2 , перпендикулярные к главной оси, или же плоскости σ_v (и σ_d), то функция Ψ может либо изменять знак при соответствующих поворотах и отражениях, либо нет. Если знак меняется, то буква A или B снабжается индексом 1 (A_1 или B_1), если нет — то индексом 2 (A_2 или B_2).

Аналогичные индексы можно увидеть и у символов E и T , но в этом случае правила индексации более сложные. Для наших целей вполне достаточно смотреть на эти индексы, как на некие этикетки, отличающие одно НП от другого.

4. Буквы g и u около символа НП несут информацию о том, как ведет себя функция Ψ при операции инверсии, — меняет она в этом случае знак, что соответствует индексу u (от немецкого *ungerade* — «нечетный»), или нет — индекс g (*gerade* — «четный»).

Для примера рассмотрим группу тетраэдра T_d . С молекулами, принадлежащими к этой группе, мы еще столкнемся не раз. Эта группа имеет пять НП, из которых два одномерные, одно двумерное и два трехмерные. Разберемся сначала с одномерными НП. В тетраэдре имеется восемь осей C_3 — это главные оси. Если на волновую функцию, преобразующуюся по любому из одномерных НП, подействовать операцией C_3 , то она не изменит своего вида — «перейдет сама в себя»:

$$C_3 \gg \Psi \rightarrow \Psi$$

Поэтому оба одномерных НП следует обозначить буквой A . Различие между ними наблюдается тогда, когда вместо операции C_3 переходят к рассмотрению операции σ_d . В этом случае одни функции — из числа тех, что преобразуются по одномерному НП, — не изменяют знака

$$\sigma_d \gg \Psi \rightarrow \Psi$$

а другие поменяют знак:

$$\sigma_d \gg \Psi \rightarrow -\Psi$$

Первые относят к неприводимому представлению A_1 , а вторые — к A_2 .

5. Что касается группы C_s , а также групп D_{nh} и C_{nh} с нечетным n , то их НП одинаковой размерности

обозначают, используя различное количество штрихов (один или два) при буквенном индексе — в зависимости от того, меняет или не меняет знак функция Ψ при операции σ_h .

Например, четыре НП группы C_{3h} обозначаются символами A' , E' — функция не меняет знака при отражении σ_h , и A'' , E'' — функция меняет знак.

6. Для непрерывных групп $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$, как правило, используются иные обозначения. Одномерные НП обозначаются буквой Σ , двумерные — буквами Π , Δ , Φ и т. д. Кроме того, им приписывают еще верхний индекс $+$ или $-$, указывающий поведение функции при операциях отражения в плоскостях σ_v , которых в этих группах бесконечно много. Обозначения НП группы $D_{\infty h}$ имеют еще и нижний индекс четности g или u .

Однако иногда в научной литературе для этих групп используют те же обозначения, что и для конечных групп. Строго говоря, этот способ обозначения не очень удачен, но мы все-таки им воспользуемся. Ниже приводится связь между двумя системами обозначений — «строгой» и «нестрогой» — для группы $D_{\infty h}$.

$$\begin{aligned} \Sigma_g^+ &\propto A_{1g}; \quad \Sigma_u^+ &\propto A_{1u}; \quad \Pi_g &\propto E_{1g}; \quad \Delta_g &\propto E_{2g} \\ \Sigma_g^- &\propto A_{2g}; \quad \Sigma_u^- &\propto A_{2u}; \quad \Pi_u &\propto E_{1u}; \quad \Delta_u &\propto E_{2u} \quad \text{и т. д.} \end{aligned}$$

Симметрия атомных орбиталей

Мы уже упоминали о том, что непрерывная группа $O(3)$ является точечной группой симметрии атома. Она включает в себя всевозможные повороты вокруг оси, проходящей через ядро атома, которое считается точечным, и отражения во всех бесчисленных плоскостях, содержащих ядро. Как и каждая группа, $O(3)$ имеет неприводимые представления, но только их у нее бесконечно много. НП группы $O(3)$ обычно обозначают символом $D^{(l)}$, где $l = 0, 1, 2$, т. е. представляет собой побочное (или, как его иногда называют, азимутальное) квантовое число. Напомним, что l определяет величину квадрата орбитального момента количества движения (спин, как и раньше, мы

не учитываем). Таким образом, с точки зрения теории групп, квантовое число l нумерует НП группы $O(3)$.

Каждому значению l соответствуют $(2l + 1)$ различных значений так называемого магнитного кван-

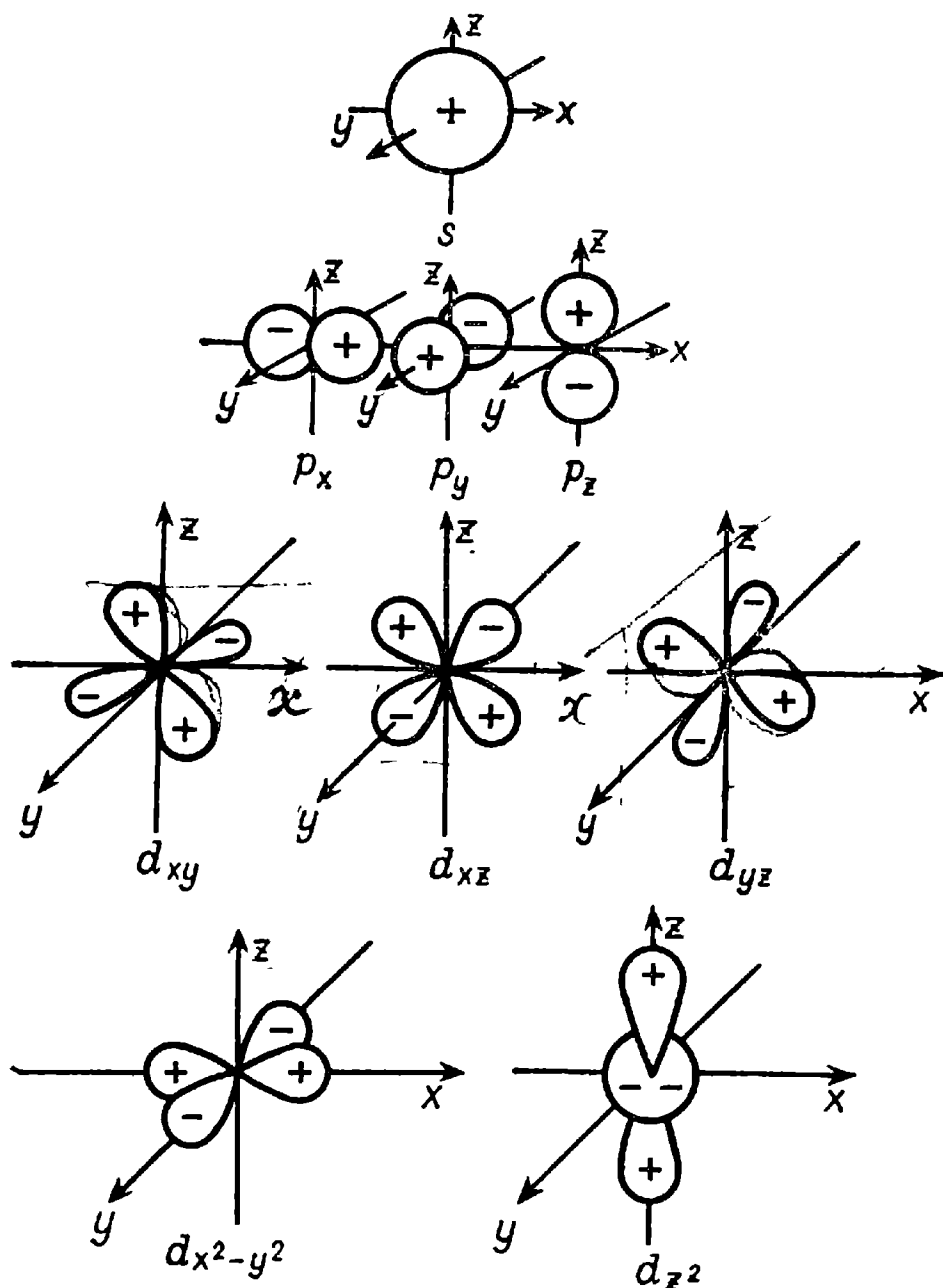


Рис. 16

тового числа m , определяющего проекцию орбитального момента количества движения на любую ось z . Число возможных значений m , т. е. $(2l + 1)$, равно размерности НП $D^{(l)}$.

Так, например, $D^{(0)}$ является одномерным ($2l + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$) НП группы $O(3)$. По нему преобразуются все атомные орбитали s -типа ($1s, 2s, 3s$

и т. д.). Неприводимое представление $D^{(1)}$ является трехмерным ($2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$). По нему преобразуются p_x -, p_y - и p_z -атомные орбитали. Пять d -орбиталей преобразуются по НП $D^{(2)}$ и т. д. На рис. 16 дано графическое представление некоторых атомных орбиталей.

В символе НП следует также указать четность состояния, имея в виду, что все состояния с четным l четны, а с нечетным l нечетны, т. е. $s, d, g, \dots$ — четные состояния ($D_g^{(l)}$), а $p, f, \dots$ — нечетные ($D_u^{(l)}$).

Точное наблюдение реальности указывает, что в ней пространственные отношения — явления симметрии — лежат в основе всех ее физико-химических явлений, нами изучаемых.

В. И. Вернадский

Стереохимия (от греческого *stereos* — «пространственный») — это наука о пространственном расположении атомов в молекуле. Из этого определения следует, что она непосредственно связана с симметрией

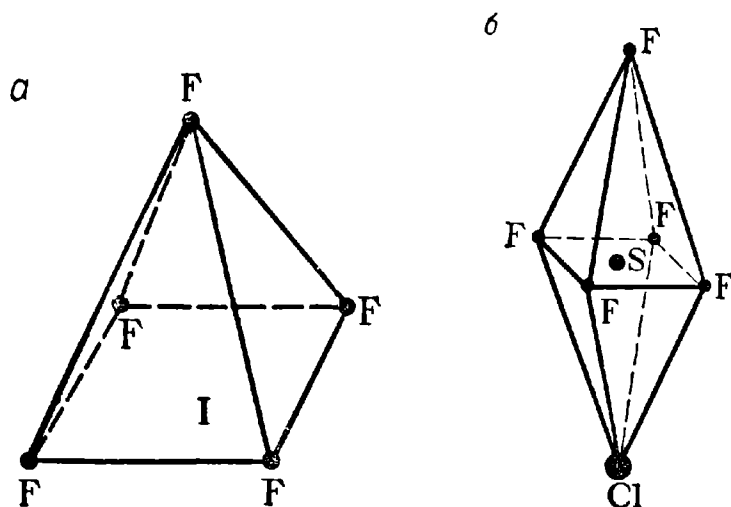


Рис. 17

системы. Но связь эта не носит взаимнооднозначного характера, так как при одной и той же симметрии ряда молекул их стереохимические характеристики могут быть различными. Так, например, столь разные геометрические конфигурации, как квадратная пирамида (молекула IF_5 — рис. 17, а) и бипирамида (молекула SF_5Cl — рис. 17, б), обладают одинаковой симметрией — C_{4v} .

Центральной проблемой стереохимии является проблема

взаимосвязи состава (стехиометрии) молекул с пространственной конфигурацией их ядер. Поэтому мы остановимся сначала на тех простых теоретических моделях, которые позволяют связать эти два аспекта.

ПЕРВАЯ ВАРИАЦИЯ НА ТЕМУ ЗАКОНА КУЛОНА

Бэкериянская лекция 1940 года В Англии, в Королевском научном обществе, существует такая традиция — раз в год устраивать так называемые Бэкериянские чтения (Bakerian Lecture), посвященные актуальным вопросам науки. Такова была воля, высказанная в завещании известного английского натуралиста Генри Бэкера (1698—1774). В 1940 г. очередное Бэкериянское чтение предложили провести двум английским ученым — Н. В. Сиджвику* и Г. Пауэллу**. Их лекция была посвящена проблемам неорганической стереохимии. Авторы проанализировали огромный материал. Достаточно сказать, что работа, занявшая при публикации 17 журнальных страниц, содержала 357 ссылок на экспериментальные исследования, посвященные геометрии молекул. Они предложили простую модель, позволяющую связать состав молекулы с ее геометрией, т. е. стехиометрию со стереохимией. Правда, модель не решала всех стереохимических вопросов, она ограничивалась более скромной задачей — определить тип ядерного многогранника (полиэдра), т. е. скелет молекулы.

Модель ЛЭП Согласно модели локализованных электронных пар (сокращенно—ЛЭП), расположение химических связей вокруг атома зависит от числа его валентных электронных пар. Так как электроны отталкиваются друг от друга, то наимыгод-

* Невил Винцент Сиджвик (1873—1952) — видный специалист в области электронной теории валентности и химической связи, особенно координационной; занимался азотсодержащими органическими соединениями. Много лет был председателем Фарадеевского общества.

** Герберт Маркус Пауэлл (род. 1906 г.) — химик и кристаллограф, профессор Оксфордского университета. Работы Пауэлла посвящены исследованию кристаллической структуры различных соединений, главным образом комплексов переходных металлов, с помощью рентгеновских лучей. Им был открыт новый тип соединений включения — клатраты, в которых атом или молекула заключены в полость («клетку») кристаллической структуры какого-либо вещества.

нейшее расположение электронных пар, отвечающее минимальному отталкиванию, соответствует их максимальной удаленности друг от друга.

Вспомним теперь, как зависит сила F , действующая между двумя точечными зарядами, от расстояния r между ними. По закону Кулона, она обратно пропорциональна квадрату расстояния:

$$F \propto \frac{1}{r^2}$$

Но валентные электроны атома не всегда можно рассматривать, используя эту формулу. Р. Джиллесли предположил, что сила взаимодействия изменяется обратно пропорционально межэлектронному расстоянию с некоторым, вообще говоря, отличным от 2, показателем степени:

$$F \propto \frac{1}{r^n}$$

Если предположить, что атомный остов сферически симметричен, то мы имеем дело со следующей задачей.

Дано: число электронных пар равно q .

Требуется распределить их на поверхности сферы так, чтобы расстояние между ними было максимальным (а отталкивание, соответственно, минимальным).

При решении этой задачи оказалось, что оба закона — $\frac{1}{r^2}$ (чисто кулоновский) и $\frac{1}{r^n}$, где n отлично от 2, — приводят к одним и тем же результатам. Исключение составляет случай, когда число электронных пар равно семи (и, вероятно, 10).

Эту простую модель можно дополнить тремя положениями.

**Дополнения
Джиллесли
и Найхолма ***

Мы до сих пор говорили об электронных парах, не уточняя, какие именно из них имеются в виду: пары электронов, участвующих в образовании химических связей, или же неподеленные пары.

* Рональд Сидней Найхолм (1917—1971) — профессор Лондонского университета. Основные работы посвящены синтезу комплексных соединений переходных металлов, а также их стереохимии, спектральным и магнитным свойствам.

Джиллесли и Найхолм в 1957 г. показали, что модель ЛЭП существенно улучшается, если дополнить ее следующими положениями:

1. Эффективные размеры той области пространства, которую занимают электроны поделенной пары, меньше эффективных размеров области, в которой движатся пары неподеленных электронов.

2. Если центральный атом окружен лигандами*, способными в сильной степени оттягивать на себя электронную плотность, то поделенные электроны большую часть своего времени проводят около лигандов, что приводит к уменьшению эффективной области пространства около центрального атома, занимаемой этими электронами.

3. Две электронные пары двойной связи (или три пары — тройной) занимают около центрального атома больше места, чем одна пара ординарной связи.

Модель в действии. А теперь посмотрим, как работает модель ЛЭП. Табл. 5 показывает ожидаемую зависимость между общим числом электронных пар и геометрией молекулы.
Достоинства...

Рассмотрим сначала молекулы, в которых все валентные электронные пары поделены, т. е. участвуют в образовании химической связи. Некоторые примеры, подтверждающие применимость модели ЛЭП для описания геометрии таких молекул, даны в табл. 6.

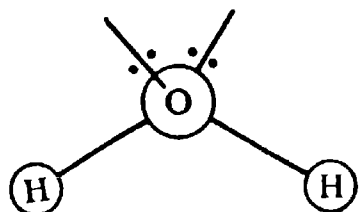


Рис. 18

Ну, а если часть электронных пар — неподеленные, например у молекулы H_2O , где из четырех пар две — неподеленные? В этом случае конфигурацию молекулы воды можно рассматривать как тетраэдр с двумя «пустыми» вершинами (рис. 18), т. е. считать молекулу воды «осколком» тетраэдра.

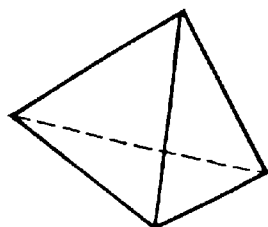
На рис. 19 изображены пространственные конфигурации молекул типа AX_nE_m (где А — центральный атом, Х — одновалентный лиганд, одна поделенная пара, Е — неподеленная пара), а в табл. 7 рассмотрены некоторые примеры таких молекул.

* Лигандами называют атомы или группы атомов, расположенные вокруг центрального атома.

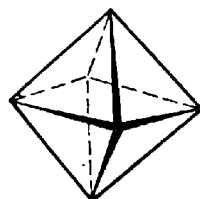
Таблица 5

Число ЛЭП	Конфигурация
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Октаэдр с дополнительной вершиной или пентагональная бипирамида
8	Квадратная антипризма
9	Тригональная призма с тремя дополнительными вершинами
10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
11	Икосаэдр без одной вершины
12	Икосаэдр

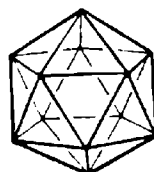
Примечание. Для лучшего понимания терминов этой таблицы помещаем изображение некоторых геометрических фигур:



Тетраэдр



Октаэдр



Икосаэдр

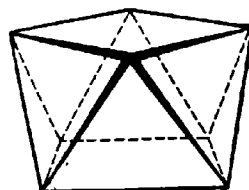
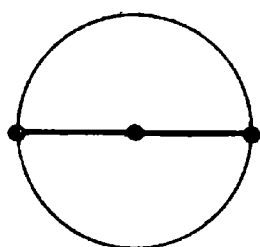
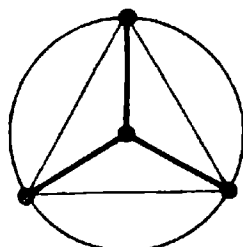
Квадратная
антипризма

Таблица 6

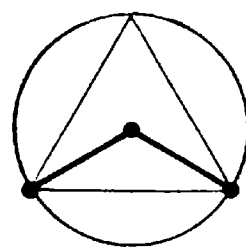
Число поделенных электронных пар	Конфигурация	Примеры
2	Линейная	ZnCl_2 , HgCl_2 , B^+Cl_2
3	Треугольник	BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)
4	Тетраэдр	BH_4^- , CH_4 , NH_4^+
5	Тригональная бипирамида	PCl_5
6	Октаэдр	SF_6 , PCl_6^-



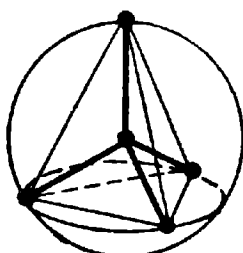
AX_2



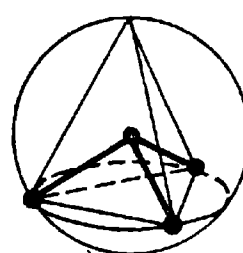
AX_3



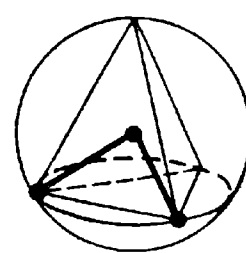
AX_2E



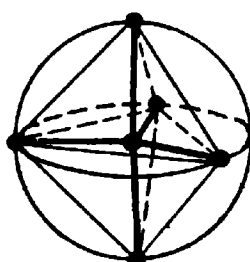
AX_4



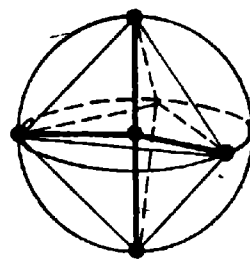
AX_3E



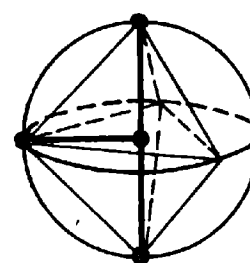
AX_2E_2



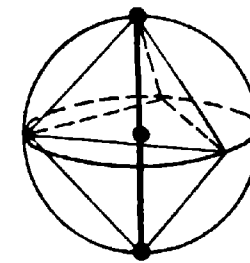
AX_5



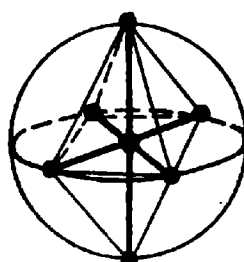
AX_4E



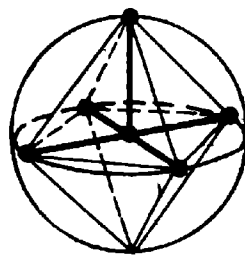
AX_3E_2



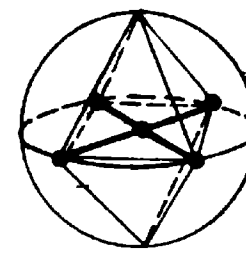
AX_2E_3



AX_6



AX_5E



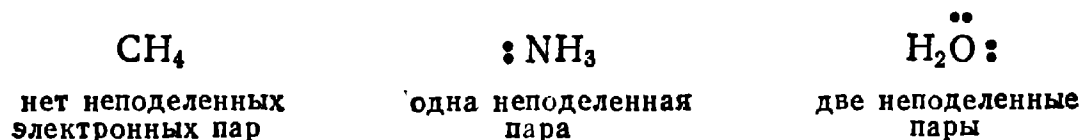
AX_4E_2

Рис. 19

Таблица 7

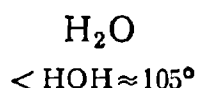
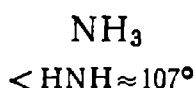
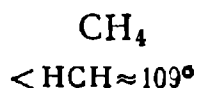
Тип молекулы	Конфигурация	Примеры
AX_3	Плоский треугольник	BX_3 ($X = F, Cl, Br$)
AX_2E	Угловая	SnX_2, PbX_2 ($X = Cl, Br, I$)
AX_4	Тетраэдр	CH_4, NH_4^+, BH_4^-
AX_3E	Тригональная пирамида	NH_3, H_3O^+
AX_2E_2	Угловая	H_2O, F_2O, NH_2^-
AX_5	Тригональная бипирамида	PCl_5 (газ)
AX_4E	Неправильный тетраэдр	$TeCl_5$
AX_3E_2	Т-образная форма	ClF_3, BrF_3
AX_2E_3	Линейная	ICl_2^-, I_3^-
AX_6	Октаэдр	SF_6
AX_5E	Квадратная пирамида	IF_5, BrF_5
AX_4E_2	Плоский квадрат	ICl_4^-

Модель ЛЭП позволяет на основании простых соображений сделать вывод о расположении ядер в молекуле и тем самым о ее симметрии. Становится понятным, например, почему сходные по составу молекулы BF_3 (D_{3h}) и NF_3 (C_{3v}) относятся к разным точечным группам. Причина в том, что в первом случае это тип AX_3 , а во втором «осколок» тетраэдра — AX_3E . Более того, учитывая первое дополнение Джиллеса и Найхольма, можно предвидеть уменьшение валентного угла в ряду CH_4, NH_3, H_2O , где число неподеленных электронных пар растет слева направо:

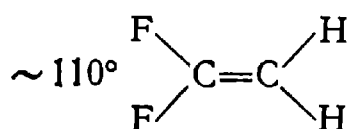
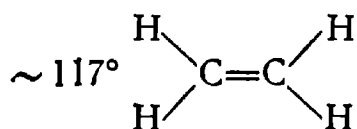


Каждая новая пара электронов, не принимающая непосредственного участия в образовании химических

связей, заставляет поделенные пары электронов потесниться, что приводит к уменьшению валентного угла:



Дополнение 2 подсказывает нам, например, вывод о том, что угол HCH в молекуле этилена должен быть больше, чем угол FCF в молекуле 1,1-дифторэтилена



И, наконец, дополнение 3 позволяет допустить, что для молекул с двойными и тройными связями между центральными атомами и лигандами конфигурация может быть предсказана, исходя из предположения, что две или три пары электронов кратной связи занимают вместе одно из мест, предназначенных для электронной пары одновалентного лиганда.

и недостатки Недостатков и ограничений модели ЛЭП можно привести много, мы укажем на два из них. Во-первых, модель ЛЭП не учитывает индивидуальность лигандов и их взаимодействие между собой. С увеличением размеров лиганда предсказательная способность модели быстро падает. Во-вторых, здесь никак не учитывается, на каких именно АО и МО «сидят» электроны. Поэтому, с точки зрения рассмотренной модели, непонятно, почему, например, молекула BeF_2 ($q = 2$) линейна, а MgF_2 ($q = 2$) — нет.

Электростатические модели не раз оказывали помощь химикам — вспомним, например, ионную модель. Но нельзя слишком многого требовать от электростатики. Химия не уместается в тесные рамки закона Кулона.

ВТОРАЯ ВАРИАЦИЯ НА ТЕМУ ЗАКОНА КУЛОНА

Идея Эмануэле Патерно

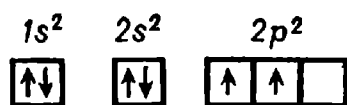
К 70-м годам прошлого века идея углеродного тетраэдра уже «носила в воздухе». К этому времени у химиков сложилось представление о равноценности четырех единиц валентности атома углерода. Появление тетраэд-

рической модели углеродного атома с четырьмя *одинаковыми* связями, направленными к углам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, историки науки связывают с именами Вант-Гоффа * и Ле Беля ** и относят к 1874 г. Однако справедливости ради следует отметить, что впервые модель углеводородного тетраэдра была предложена на 5 лет раньше — в 1869 г. итальянским химиком Патерно ^{3*}. С тех пор тетраэдрическая модель молекулы метана, где все четыре связи C—H равноценны и угол между ними равен $109^{\circ}28'$, стала классической.

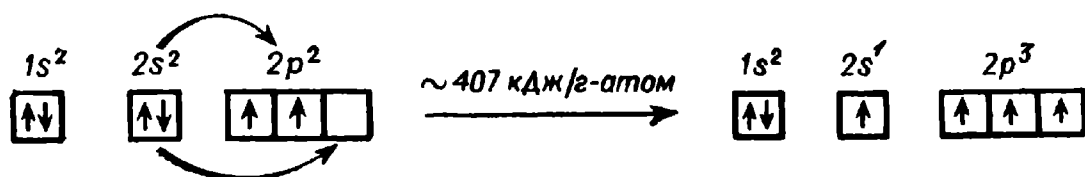
Идея Лайнуса Полинга

Надо сказать, что молекула метана не раз давала теоретикам пищу для размышлений. Относительное затишье, наступившее в «углеводородной части» теоретической органической химии, длилось до середины 20-х годов нашего века. Когда же выяснилось электронное строение атома углерода, то начались неприятности.

В основном состоянии, атом углерода, как известно, имеет конфигурацию:



Таким образом, в распоряжении атома C в основном состоянии только два неспаренных электрона ($2p^2$), и, чтобы образовать четыре связи, нужно возбудить углеродный атом:



* Якоб Гендрик Вант-Гофф (1852—1911) — голландский химик, один из основоположников современной физической химии и стереохимии. Работал во многих университетах и лабораториях Европы. Первый лауреат Нобелевской премии по химии.

** Жак Ашиль Ле Бель (1847—1930) — французский химик-органик, ученик Ш. Вюрца, один из основателей стереохимии. Независимо от Я. Г. Вант-Гоффа выдвинул теорию оптической активности, связав последнюю с молекулярной асимметрией.

^{3*} Эмануэле Патерно (1847—1936) — итальянский химик, профессор в университетах Палермо и Рима. Известны его работы по физической, неорганической и органической химии.

Но при этом оставалось непонятным, почему все четыре связи в метане равноценны и тетраэдрически расположены в пространстве? Ведь $2s$ и $2p$ -электроны довольно существенно отличаются друг от друга (вспомним хотя бы различие в формах электронных облаков), к тому же «гантельки» $2p$ -электронов распо-

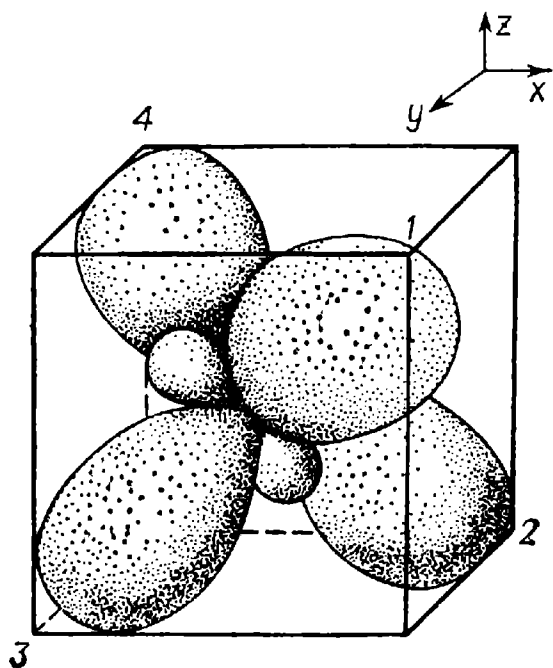


Рис. 20

ложены под углом 90° друг к другу, в то время как угол HCH равен $109^\circ 28'$. Для преодоления этой трудности Л. Полинг*, Дж. Слейтер** и, независимо от них, Малликен и Ф. Хунд, выдвинули в 1931 г. концепцию гибридизации электронных облаков. Согласно этой модели, четыре электрона атома углерода^{3*} находятся не в разных ($2s$ и $2p$), а в одинаковых состояниях, которые как бы складываются из состояний $2s$ и $2p$.

При этом образуются четыре равноценных, тетраэдрически расположенных гибридных электронных облака^{3*} (рис. 20).

Вытянутая форма гибридного электронного облака обеспечивает хорошее перекрывание облаков, т. е. способствует созданию большого «сгустка» отрицательного заряда, к которому и притягиваются ядра, увеличивая тем самым прочность химической связи.

* Лайнус Карл Полинг (род. 1901 г.) — выдающийся американский физик и химик. С именем Полинга связаны такие достижения квантовой химии, как теория гибридизации, концепции резонанса, электроотрицательности и др. Внес огромный вклад в развитие молекулярной биологии (работы по структуре белков и т. д.). Лауреат Нобелевской премии по химии (1954 г.) и Нобелевской премии мира (1962 г.).

** Джон Кларк Слейтер (род. 1900 г.) — выдающийся американский физик и химик, — один из создателей квантовой химии, крупный специалист по физике твердого тела и электронике.

^{3*} Подробнее об этом см. брошюру К. В. Овчинникова, И. Н. Семенова и Р. В. Богданова «От атома к молекуле», Л., «Химия», 1973, с. 68—78.

Каждое гибридное электронное облако описывается волновой функцией, представляющей собой линейную комбинацию $2s$ и $2p$ -функций:

$$\Psi_{\text{гипр}} = C_{2s}\Psi_{2s} + C_{2p_x}\Psi_{2p_x} + C_{2p_y}\Psi_{2p_y} + C_{2p_z}\Psi_{2p_z}$$

Коэффициенты C_{2s} , C_{2p_x} , C_{2p_y} и C_{2p_z} определяют вклад, который вносит та или иная атомная орбиталь в образующийся гибрид. Концепция гибридизации получила широкое распространение в химии, особенно органической. Однако при всех достоинствах этой модели не следует забывать о том, что с самого начала своего существования она натолкнулась на...

... некоторые трудности

К сожалению, выбор типа гибридизации для молекулы одной и той же симметрии неоднозначен. Так, в метане возможна не только sp^3 -гибридизация (когда в линейной комбинации участвует одна s - и три p -функции), но и sd^3 (одна s -АО и три d -АО). Обе будут описывать одну и ту же симметрию: T_d . Для того чтобы остановить свой выбор на каком-то определенном типе гибрида, нужно рассчитать коэффициенты. Так, в атоме углерода энергия $3d$ -электронов много выше энергии $2s$ - и $2p$ -электронов, и поэтому коэффициенты при d -АО будут очень малы. Это говорит о том, что $3d$ -электроны практически не принимают участия в химической связи молекулы метана. Именно поэтому молекулу CH_4 описывают посредством sp^3 -гибрида.

Критерий Полинга

Полинг предложил следующий критерий гибридизации: энергия химической связи прямо пропорциональна перекрытию атомных волновых функций (электронных облаков), последние же могут быть как гибридными, так и чистыми АО.

Симметрия без гибридизации

Мы уже видели, что тип гибридизации тесно связан с принадлежностью молекулы к той или иной точечной группе симметрии. Остановимся подробнее на этой стороне вопроса. В отличие от предыдущего изложения, мы будем исходить из метода молекулярных орбиталей, представляя последние в виде ЛКАО. При этом мы должны включать в линейную комбинацию только такие АО или такие их сочетания, которые преобразуются

по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы. Группа T_d , к которой относится молекула метана, имеет пять НП: A_1, A_2, E, T_1, T_2 . По A_1 , как показывает детальное рассмотрение, преобразуются: $2s$ -АО атома углерода и сумма $1s$ -АО водорода. В табл. 8 указаны также и те сочетания (линей-

Таблица 8

НП	АО углерода	ЛКАО водорода
A_1	$2s$	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$
	$2p_x$	$\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$
T_2	$2p_y$	$\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$
	$2p_z$	$\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4$

Примечание. Через σ_i обозначены $1s$ -АО водорода. Нумерация атомов водорода показана на рис. 20.

ные комбинации) водородных АО, которые преобразуются по T_2 . Остальным НП не соответствуют никакие сочетания водородных АО, дающих σ -связи, и никакие АО углерода.*

Из данных табл. 8 следует, что МО должны иметь следующий вид:

$$\Psi_1^{(A_1)} = a\Psi_{2s} + b(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\Psi_2^{(T_2)} = c\Psi_{2p_x} + d(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\Psi_3^{(T_2)} = c\Psi_{2p_y} + d(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\Psi_4^{(T_2)} = c\Psi_{2p_z} + d(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

где a, b, c и d — числовые коэффициенты.

**В раздумье
над
результатом**

Прежде всего следует отметить, что полученные МО вовсе не локализованы между двумя атомами, а «охватывают» всю молекулу в целом. Кроме того, энергия, отвечающая $\Psi_1^{(A_1)}$, как показывают расчеты, отличается от энергии трижды вырожденного уровня,

* $1s$ -АО атома С преобразуются по A_1 , а $3d$ -АО по E и T_2 , но ни те, ни другие не принимают эффективного участия в образовании связи.

описываемого орбиталями $\Psi_2^{(T_2)}$, $\Psi_3^{(T_2)}$ и $\Psi_4^{(T_2)}$. Это значит, что мы должны для молекулы CH_4 получить два различных значения потенциала ионизации связи C—H . Действительно, опыт дает две цифры, характеризующие энергию процесса $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + e^-$: 13,2 и 22,1 эВ.

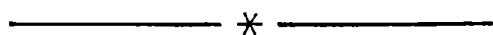
Над этим результатом стоит поразмыслить. Его не удастся предвидеть, рассматривая электронное строение молекулы CH_4 как восемь эквивалентных электронов, находящихся на четырех совершенно равноценных локализованных орбитах.

На первый взгляд, получается так, что когда мы используем метод МО, согласно которому электроны охватывают в своем движении всю молекулу, то получаем одни результаты, а когда пользуемся методом валентных связей или вариантом метода МО, где МО локализованы между двумя атомами (метод локализованных орбиталей — ЛМО), то другие — все связи в молекуле метана получаются равноценными и энергии всех восьми электронов одинаковы. Но это противоречие только кажущееся.

Математика, вообще говоря, разрешает нам использовать как локализованные МО, что соответствует движению электронов в некоторой ограниченной области молекулярного пространства, например между двумя ядрами, так и делокализованные, когда электроны охватывают в своем движении все ядра молекулы. Но физически, по своим «информативным» возможностям, эти способы несколько отличны один от другого. Каждой ЛМО нельзя приписать определенное значение энергии, а лишь некоторое «среднее значение» — так, что в «среднем» по энергии все ЛМО у метана действительно одинаковы. Если пользоваться делокализованными МО, то, как мы только что видели, каждой из них соответствует определенная энергия, но зато наглядная картинка «уравнительного» распределения электронной плотности по связям в молекуле исчезает*.

* Читатель сможет подробнее ознакомиться с этим вопросом по брошюре А. А. Левина «Квантовая химия ковалентных кристаллов». М., «Знание», 1970, с. 14 и 25—27 и книге Е. М. Шусторовича «Химическая связь». М., «Наука», 1973, с. 98.

Кроме того, следует отметить, что делокализованные МО преобразуются по НП группы симметрии молекулы, тогда как ЛМО при преобразованиях симметрии переходят друг в друга.



Итак, мы рассказали о двух сравнительно простых моделях, которые позволяют связать брутто-формулу соединения с пространственной конфигурацией их ядер, и, тем самым, с симметрией ядерного полиэдра. Теперь мы обратимся к другому аспекту — связи пространственной конфигурации молекулы с ее электронной структурой. Рассмотрим ту область учения о строении молекул, где идеи теории симметрии получили, пожалуй, наиболее широкое распространение, — теорию строения комплексных соединений переходных металлов. И начнем с наиболее простой, исторически первой, теории кристаллического поля.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ (ТКП)

Идея ТКП В 1929 г. немецкий физик Бёте опубликовал работу, в которой были сформулированы основные положения квантовомеханической теории строения комплексных соединений. Идея Бете заключалась в следующем. Как известно, пять d -орбиталей изолированного атома имеют одинаковую энергию, т. е. пятикратно вырождены. Но одно дело, когда атом изолирован, а другое — когда он попадает в окружение небольшого числа лигандов. Симметрия окружения становится в этом случае ниже сферической, она определяется тем, как размещаются лиганды вокруг центрального атома. Так, например, в комплексах $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{MnF}_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ лиганды расположены в углах октаэдра, в то время как TiCl_4 , $[\text{FeO}_4]^{2-}$, $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{MnO}_4]^-$ имеют тетраэдрическую конфигурацию.

Но если симметрия окружения понизилась, то происходит расщепление ранее вырожденных энергетических уровней — это общая закономерность квантовой механики. Не следует думать, что с понижением симметрии все вырожденные уровни непременно должны расщепиться. Часть уровней может оставаться вырожденными.

Рассмотрим сравнительно простой пример гекса-вакомплекса $\text{Ti(III)} - [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ион Ti^{3+} содержит один d -электрон сверх оболочки аргона — $[\text{Ar}]3d^1$. Его основным состоянием является состояние 2D ($L = 2, S = \frac{1}{2}$). Этот комплекс имеет октаэдрическую форму, и орбитали титана d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , лепестки которых расположены между осями координат (рис. 21), совершенно симметричны по отношению ко всем шести

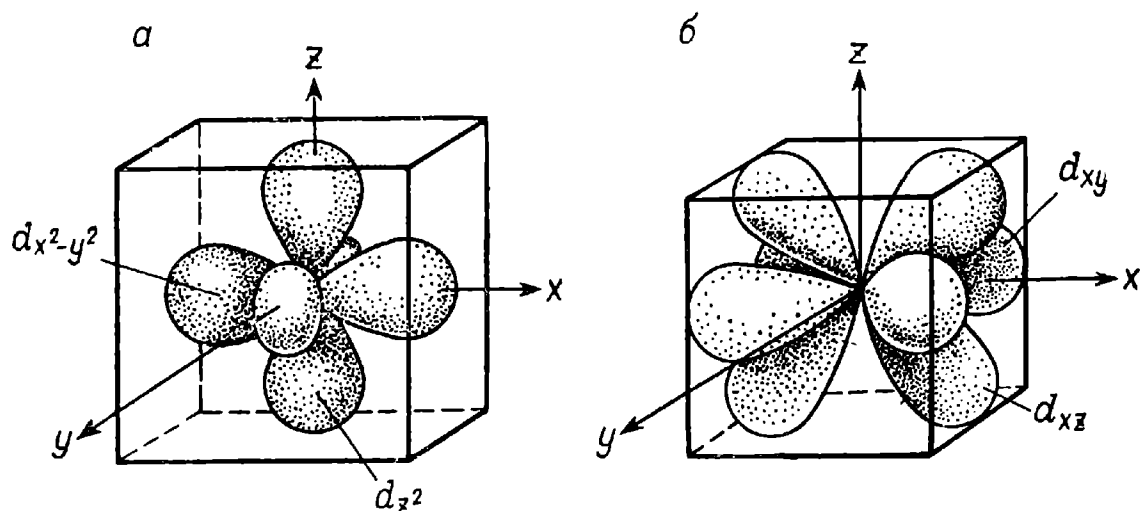


Рис. 21

лигандам. Их энергия одинакова, и они образуют трехкратно вырожденный энергетический уровень. В состоянии же $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} электрон испытывает более сильное отталкивание от лигандов, так как их электронные облака вытянуты вдоль координатных осей x , y и z , т. е. направлены прямо на лиганды. Находясь в этих состояниях, электрон имеет более высокую энергию по сравнению со случаем, когда он находится на орбиталях d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , избежавших, благодаря симметрии комплекса, «лобового» взаимодействия с молекулами воды.

Таким образом, первоначально вырожденные по энергии пять d -состояний атома (иона), в октаэдрическом поле лигандов разделяются на две группы. Орбитали одной из них (d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$) обладают более высокой энергией, чем в исходном атоме (ионе), и являются двукратно вырожденными, тогда как орбитали другой группы (d_{xy} , d_{xz} и d_{yz}) обладают пониженной энергией и характеризуются трехкратным вырождением.

Первые обозначают символом E_g , вторые T_{2g} . Такая система обозначений указывает симметрию орбиталей, т. е. то неприводимое представление группы O_h , по которому преобразуются соответствующие волновые функции (орбитали). На рис. 22 терм ${}^2D(5)$ отвечает свободному атому (иону), ${}^2D'(5)$ — свободному атому или положительному иону в поле лигандов

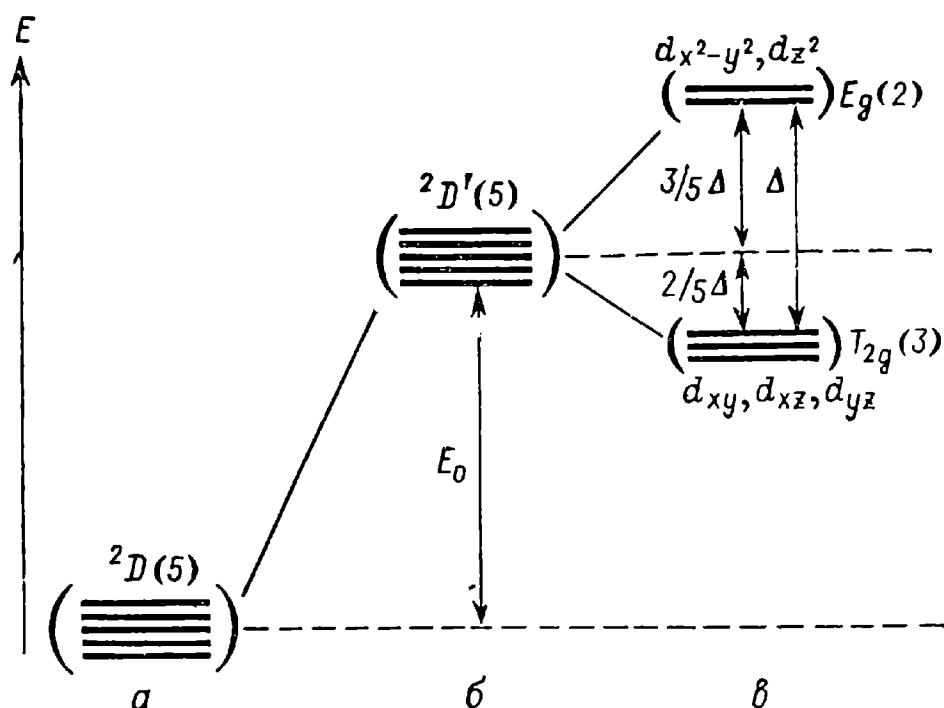


Рис. 22

(вследствие отталкивания внешних электронов энергия всех состояний терма повышается на величину E_0). $E_g(2)$ и $T_{2g}(3)$ — термы, появившиеся в результате расщепления ${}^2D'(5)$ -терма свободного иона в октаэдрическом поле лигандов: ${}^2D'(5) \rightarrow T_{2g}(3) + E_g(2)$. Цифрами в круглых скобках обозначена кратность вырождения.

Другие симметрии

В зависимости от симметрии расположения лигандов вокруг центрального иона картина расщепления энергетических уровней будет иметь различный вид. На рис. 23 показано расщепление d -орбиталей центрального иона в полях различной симметрии.

Из этой схемы видно, что для тетраэдрического окружения, как и для кубического, расщепление d -орбиталей имеет вид, обратный тому, который характерен для октаэдра. Из рис. 23 хорошо видно, как

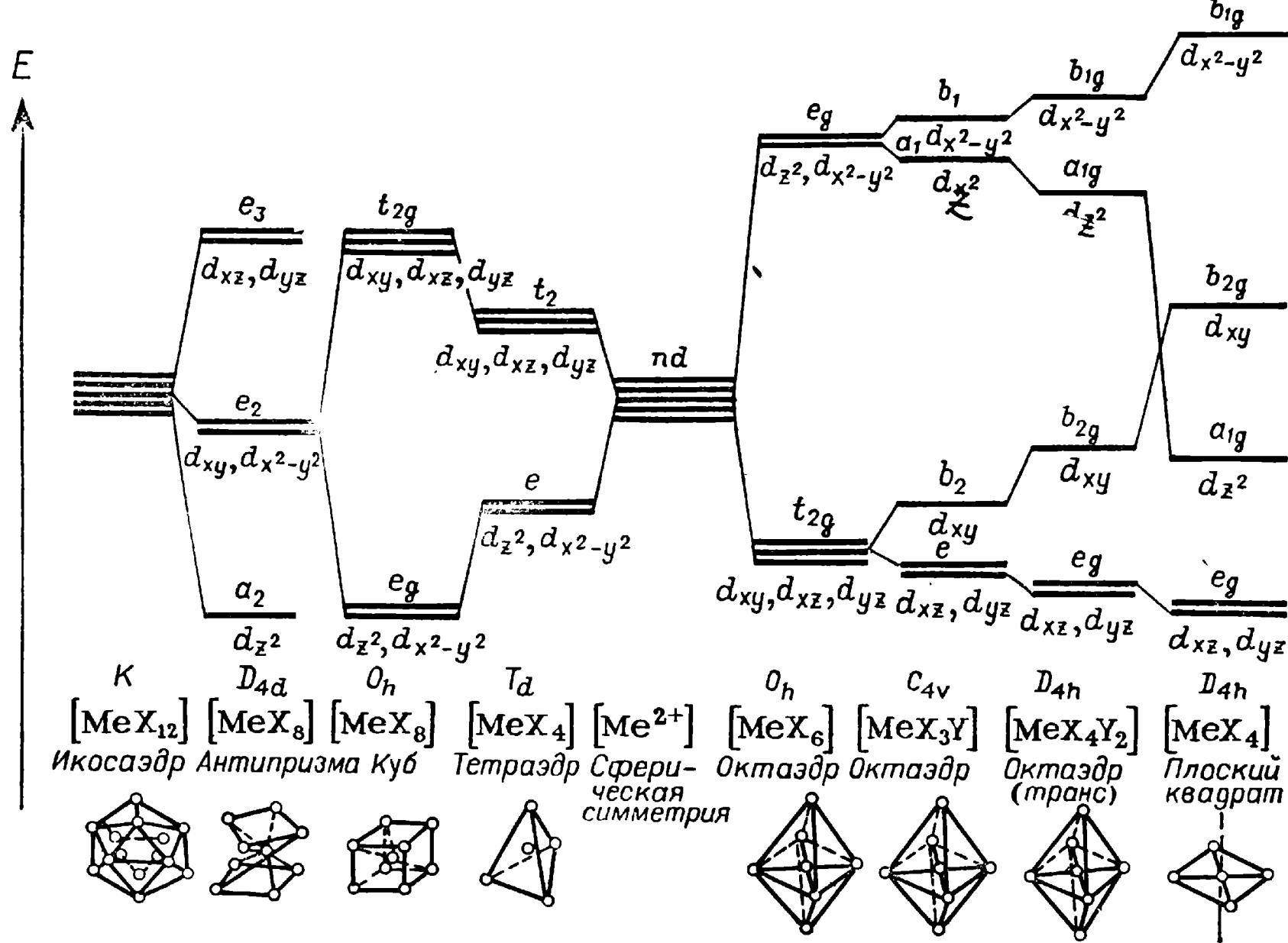


Рис. 23

уменьшается кратность вырождения уровней энергии при понижении симметрии комплекса. Так, при переходе от симметрии O_h к C_{4v} ранее вырожденные уровни E_g и T_{2g} расщепляются. Там же, где симметрия велика, велико и число вырожденных уровней. Обратите внимание на икосаэдрические комплексы типа $[MeX_{12}]$. К ним относятся, например, некоторые соединения Zr, Th и лантаноидов. Они обладают чрезвычайно высокой симметрией — группа I_h включает в себя 120 (!) операций симметрии, переводящих эту фигуру самое в себя, и, как видно из рис. 23, вырождение практически такое же, как и для свободного иона.

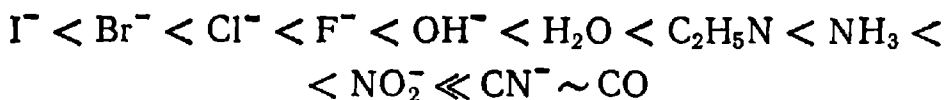
Параметр расщепления До сих пор мы говорили только о качественной картине расщепления в поле лигандов, теперь остановимся на количественной стороне явления. Обратимся для примера снова к октаэдрическому комплексу $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Разность между энергиями уровней E_g и T_{2g} принято обозначать либо символом Δ , либо $10 Dq$ (см. рис. 22). Величина Δ называется параметром расщепления; она зависит как от природы центрального атома (иона), так и от природы лиганда. Кроме того, Δ изменяется в зависимости от симметрии комплекса. Например, для тетраэдрических комплексов расщепление уровней меньше, чем для октаэдрических, так что в большинстве случаев выполняется соотношение:

$$|\Delta_{\text{окт}}| \approx \frac{9}{4} |\Delta_{\text{тетр}}|$$

Заметим, что для комплексов симметрии O_h энергия каждой из двух E_g -орбиталей больше энергии E_0 на $\frac{6}{10} \Delta (6Dq)$, т. е. общее возрастание энергии равно $2 \cdot \frac{6}{10} \Delta = \frac{12}{10} \Delta (12Dq)$. Энергия каждой из трех T_{2g} -орбиталей лежит ниже исходного уровня на $\frac{4}{10} \Delta (4Dq)$, и общее понижение также равно $3 \cdot \frac{4}{10} \Delta = \frac{12}{10} \Delta (12Dq)$.

Параметр Δ является основной количественной характеристикой расщепления в случае комплексов кубической симметрии (куб, октаэдр, тетраэдр).

При фиксированном центральном ионе Δ может служить характеристикой лиганда. Мы можем расположить лиганды в ряд по возрастанию этой величины, что будет до некоторой степени напоминать прием, который используют при составлении ряда напряжений. Лиганды, стоящие в конце такого ряда, будут оказывать большое воздействие на центральный ион, приводя к значительному по величине расщеплению. Их называют лигандами сильного поля. Лиганды слабого поля стоят в начале нашего ряда. Обычно составленный по экспериментальным данным ряд лигандов (его называют спектрохимическим) имеет следующий вид:



Не нужно думать, что если Δ мало, то мала и энергия химической связи между центральным ионом и лигандом. Это было бы так, если бы лиганды в самом деле являлись точечными зарядами или диполями и оказывали на центральный атом только электростатическое влияние. На самом деле лиганды имеют свою электронную структуру и образуют с металлом разнообразные химические связи — как σ -, так и π -типа. В зависимости от природы межатомного взаимодействия в комплексе один и тот же лиганд может выступать «источником» то сильного, то слабого поля. Поэтому пользоваться спектрохимическим рядом надо осторожно, помня о том, что теория кристаллического поля достаточно хорошо передает только тенденцию в изменении Δ в ряду однотипных соединений.

Приведем некоторые значения величины Δ . Для гидратированных двухвалентных ионов переходных металлов IV периода — от Sc(II) до Zn(II) — она меняется в пределах

$$7500 \text{ см}^{-1} < \Delta < 12500 \text{ см}^{-1}$$

для трехвалентных — в пределах

$$13500 \text{ см}^{-1} < \Delta < 21000 \text{ см}^{-1}$$

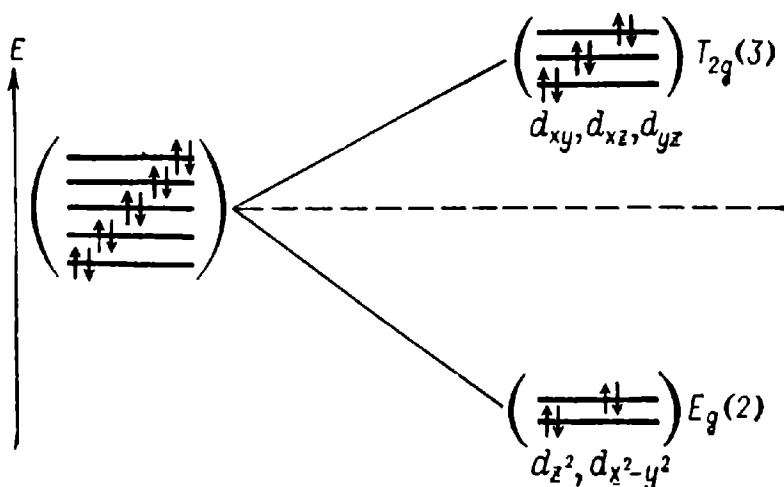
Для аналогичных соединений переходных металлов V и VI периодов Δ увеличивается в 1,5—2 раза.

Если симметрия комплекса ниже кубической, то, как это видно из рис. 23, происходит дальнейшее

расщепление энергетических уровней и для их характеристики нужны новые параметры — типа Δ .

Правило допол- Мы не случайно в качестве примера
нительности взяли комплекс $Ti(III)$ с одним d -электроном на центральном ионе. Дело в том, что если d -электронов много, то картина несколько усложняется и наглядное изображение в этом случае затруднено, хотя причина расщепления d -уровней центрального иона та же: если электронная плотность сосредоточена между лигандами, то энергия таких электронов уменьшается по сравнению с их энергией в атоме или ионе. Простая и наглядная картина сохраняется только в одном случае, когда на d -орбиталях центрального иона находится девять электронов, т. е. до полного заполнения d -состояний (d^{10}) не хватает одного электрона. Формально можно считать, что конфигурация d^9 идентична конфигурации d^{10} , которая как бы содержит одну положительно заряженную частицу, отличающуюся от электрона только знаком заряда. Иногда говорят, что конфигурация d^{10} содержит одну «дырку». Поведение «дырки» в поле лигандов аналогично поведению одного d -электрона, но только «дырка», в отличие от электрона, будет отталкиваться от ядер и притягиваться к электронам. А это значит, что схема энергетических уровней для конфигурации с девятью d -электронами та же, что и для d^1 , но только перевернута.

Если мы хотим изобразить последовательность уровней энергии в октаэдрическом комплексе меди, например в $CuCl_2$, то надо сначала заполнить электронами уровни энергии в их «обычной» последовательности, а затем перевернуть чертеж, после чего получаем:



В этом состоянии «дырка» может быть отнесена как к d_{z^2} , так и к $d_{x^2-y^2}$ -орбиталям.

Это правило — его часто называют правилом *дополняющих состояний* или *правилом дополнительности* — может быть распространено и на другие случаи. Если мы определили расположение электронных уровней энергии в поле лигандов для конфигурации центрального иона d^n ($n = 1, 2, 3, 4$), то, перевернув картину, мы получим расположение уровней для случая d^{10-n} .

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Симметрия и цвет

Обратимся опять к примеру гексаква-комплекса $\text{Ti(III)} [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, у которого имеется только один d -электрон, находящийся в основном состоянии на уровне T_{2g} . Если сообщить этому комплексу квант энергии $E = h\nu$ (ν — частота кванта), равный Δ , то квант будет поглощен молекулой и электрон перейдет с уровня T_{2g} на уровень E_g . При характеристике переходов обычно указывают не только его энергию, но и симметрию начальной и конечной орбитали. Например, $T_{2g} \rightarrow E_g$. Вообще говоря, при электронных переходах может меняться общий спин системы S , а следовательно, и спиновая мультиплетность электронного терма, т. е. величина $2S + 1$. Поэтому около символа симметрии в верхнем левом углу пишут значение величины $2S + 1$. В предыдущем примере, правда, при переходе $T_{2g} \rightarrow E_g$ спиновая мультиплетность не изменяется, так как у нас на орбитали T_{2g} всего лишь один электрон. Таким образом, суммарный спин в этом случае равен $1/2$ и $2S + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$. Следовательно, мы можем обозначить электронный переход символом ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.

Как показывает эксперимент, этот переход у иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ характеризуется длиной волны $\lambda \approx$

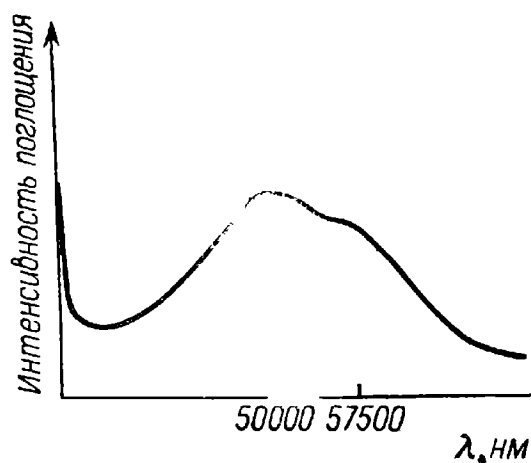


Рис. 24

$\approx 50\,000$ нм, что соответствует поглощению зеленой компоненты видимого света.

Но, как известно, окраска соединения является дополнительной к поглощаемому цвету. Так как смешение красного, зеленого и синего цветов дает белый, то красный и синий являются дополнительными цветами по отношению к зеленому, и раствор имеет пурпурную окраску.

На рис. 24 изображен спектр поглощения комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Мы видим, что свет с длиной волны $\sim 50\,000$ нм имеет небольшой максимум (пик) на кривой поглощения, т. е. этот свет поглощается в несколько большей степени, чем свет с любой другой длиной волны.

Этот пик следует приписать разобранному выше переходу ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. Отсюда уже нетрудно оценить значение Δ :

$$\Delta = E_{E_g} - E_{T_{2g}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^4 \cdot 10^{-9}} \text{ эрг} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг, т. е. } \sim 2,5 \text{ эВ}$$

Диаграммы Оргела *

В зависимости от лиганда значение Δ , как уже было сказано, может меняться (см. стр. 59). На рис. 25 показано соотношение между октаэдрическим и тетраэдриче-

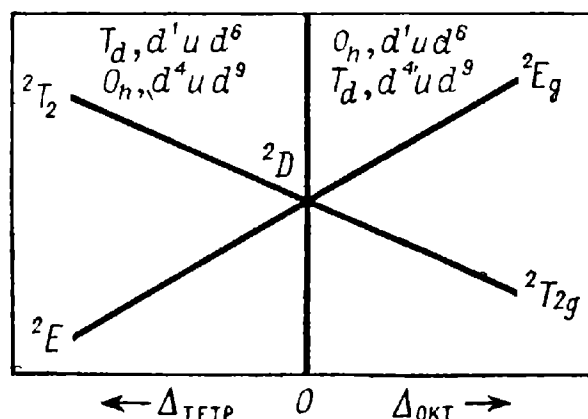


Рис. 25

ским расщеплениями для случая одного d -электрона. Диаграммы, подобные изображенной на рис. 25, называют *диаграммами Оргела*.

* Лесли Оргел (род. 1927 г.) — работал в Оксфордском и Кембриджском университетах, а с 1964 г. — профессор Калифор-

Правая часть диаграммы Оргела показывает расщепление исходного атомного терма в зависимости от значения Δ для комплексов симметрии O_h с электронными конфигурациями центрального атома (иона) d^1 и d^6 и для тетраэдрической координации (T_d) с d^4 и d^9 . Левая часть диаграммы относится к октаэдру с d^4 и d^9 и тетраэдру с d^1 и d^6 .

В других случаях диаграммы Оргела имеют более сложный вид и мы их здесь не рассматриваем.

Правило Лапорта * В свободном атоме или ионе разрешены не все электронные переходы. Существуют специальные правила — их называют *правилами отбора*, — которые запрещают те или иные переходы.

В комплексных соединениях, образованных переходными элементами, электронный переход, вызванный квантом видимого или ультрафиолетового света, будет наблюдаться между двумя d -орбиталями с различной энергией, как это следует из модели комплекса, принятой в теории кристаллического поля. Но при этом запрещены переходы в свободном атоме (ионе), при которых:

а) изменяется число неспаренных электронов (такие переходы называют запрещенными по спину);

б) не происходит изменение четности.

Иными словами, разрешены только переходы между состояниями с различной четностью: $g \leftrightarrow u$ (правило Лапорта) **.

Так как в атоме состояния с одинаковым квантовым числом l имеют одинаковую четность (см. стр. 40), то электронные переходы между ними запрещены по правилу Лапорта; в частности, запрещены $d-d$ -переходы.

Однако если атом или ион входит в состав комплексного соединения в качестве центрального атома, то

нийского университета в США. Специалист в области теории строения комплексных соединений переходных элементов; известны исследования, посвященные происхождению жизни и молекулярной эволюции.

* Отто Лапорт (1902—1971) — немецкий, а с 1924 г. — американский физик. Основные работы посвящены изучению спектров атомов и молекул.

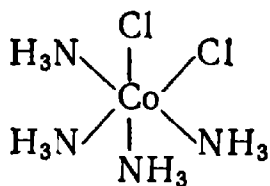
** Заметим, что правило Лапорта применимо и к молекулярным системам, имеющим центр инверсии.

оба вида запретов могут сниматься. Будет ли запрет действительно сниматься или нет, зависит от многих факторов, в том числе и от симметрии комплексов.

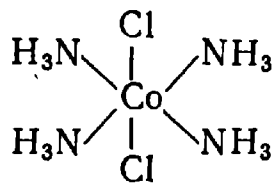
Теория предсказывает, что в октаэдрических комплексах, имеющих центр симметрии, все $d-d$ -переходы должны быть слабыми, а те из них, которые запрещены еще и по спине, должны быть слабее других; в тетраэдрических комплексах, не имеющих, как известно, центра симметрии, интенсивности $d-d$ -переходов должны быть намного больше.

В качестве иллюстрации можно привести пример соединений Co(II) . Ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ слабо поглощает свет в фиолетовой части спектра и потому имеет бледно-розовую окраску. Что же касается тетраэдрического комплекса $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, то он поглощает свет в видимой области более интенсивно. Так как поглощение происходит в красной области, то цвет соединения темно-голубой. То же можно сказать и о многих других тетраэдрических комплексах Co(II) .

Другим примером могут служить соединения Co(III) , например *цис*- и *транс*-изомеры комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$:



цис-изомер; симметрия C_{2v} ; фиолетовая окраска



транс-изомер, симметрия D_{4h} ; зеленая окраска

Цис-изомер, в отличие от *транс*-изомера, не имеет центра симметрии, поэтому следует ожидать, что большая интенсивность поглощения будет наблюдаться у *цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

Из приведенных примеров видно, что правила запрета могут нарушаться. Так, например, ион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ по правилу Лапорта должен быть бесцветным, однако в действительности он окрашен. Это связано с тем, что комплексный ион не всегда имеет идеальную симметрию O_h , он может быть искажен (например, вследствие колебаний атомов), отчего центр симметрии исчезает,

**Несколько слов
о правилах
отбора**

Правила отбора всегда тесно связаны с симметрией системы. Однако они не носят абсолютного характера и термин «запрет» не следует понимать буквально. Обычно речь идет о том, что запрещенные по теории переходы реально наблюдаются, но обладают малой интенсивностью, которая на несколько порядков меньше интенсивности разрешенных переходов. Правила отбора играют важную роль в теоретической и экспериментальной химии. Благодаря им можно, например, определить, будет ли молекула давать тот или иной вид спектра. Так, правила отбора запрещают молекуле хлора иметь колебательный спектр в инфракрасной области.

Для того, чтобы теоретически установить правила отбора, необходимо рассмотреть интеграл, содержащий две волновые функции Ψ_1 и Ψ_2 , описывающие состояния, между которыми происходит переход. Точные волновые функции, т. е. точные решения уравнения Шредингера для молекулярных систем, неизвестны. И вот тут-то на помощь приходит теория симметрии. Она позволяет *только* по принадлежности этих функций (а также других величин, имеющихся в рассматриваемом интеграле) к тому или иному НП группы симметрий системы — т. е. без знания аналитического или табличного вида функций Ψ_1 и Ψ_2 — определить, будет ли интересующий нас интеграл равен нулю или нет. А так как от этого интеграла зависит вероятность соответствующего перехода, то, определив условия, при которых он обращается в нуль, мы тем самым устанавливаем и правила отбора.

В квантовой механике существует весьма общая теорема, формулирующая необходимые условия, при которых упомянутый интеграл не равен нулю. С помощью этой теоремы можно получить правила отбора для каждого конкретного случая.

**Лучшее —
враг хорошего**

Мы уже отмечали, что теория кристаллического поля не учитывает электронного строения лигандов, а потому и всех свойств, определяемых природой химической связи лиганд — центральный атом. Качественные выводы, даваемые теорией кристаллического поля, основаны на общих свойствах симметрии комплекса и

потому надежнее количественных оценок. Более совершенная теория связана с использованием метода молекулярных орбиталей.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Комплекс
как единое
целое**

Метод молекулярных орбиталей использует наиболее ценное из теории кристаллического поля — он учитывает симметрию и вместе с тем дает более общую картину электронного строения комплексных соединений.

По ТКП, отдельные атомы или группы атомов комплекса, а точнее говоря, атомные орбитали, сохраняли, в основном, свою индивидуальность, претерпевая лишь некоторые изменения при взаимодействии с лигандами. Согласно методу МО, комплекс рассматривается как единое целое, индивидуальные особенности атомов или атомных групп исчезают в море электронно-ядерных, межэлектронных и других взаимодействий. Например, комплекс $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ рассматривается по методу МО как каркас из 6 ядер кислорода, 12 ядер водорода и ядра титана, в поле которых движутся 79 электронов.

Для квантовомеханического расчета интересующих нас свойств комплекса требуется найти молекулярные орбитали, которые, в свою очередь, представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей, т. е. в приближении МО ЛКАО (см. стр. 34). При этом обычно считают, что в образовании молекулярной орбитали участвуют лишь внешние валентные электроны. Если все МО известны, то с их помощью можно определить физико-химические свойства соединения.

Теория симметрии позволяет значительно упростить процесс определения МО, и эти упрощения выгодно отличаются от других способов облегчить решение задачи.

Микельанджело однажды сказал, что скульптура уже существует в глыбе камня и задача мастера — отсечь лишнее. Аналогичная задача у теории симметрии — она отсекает лишнее, не огрубляя описания.

В данном случае она «отсекает» те линейные комбинации атомных орбиталей, которые не соответствуют никакому НП точечной группы симметрии комплекса.

Разберемся в этом подробнее. Мы не будем, однако, детально описывать математическую процедуру определения МО; ограничимся только изложением ее общей схемы и получаемых при этом результатов.

Теория симметрии позволяет определить, по каким НП группы симметрии комплекса преобразуются атомные орбитали центрального атома.

В табл. 9 приведена классификация АО по симметрии для октаэдрических, тетраэдрических и квадратных комплексов.

Таблица 9

АО центрального атома	Группа симметрии		
	O_h	T_d	D_{4h}
s	A_{1g}	A_1	A_{1g}
p_x	T_{1u}	T_2	E_u
p_y			E_u
p_z			A_{2u}
d_{z^2}	E_g	E	A_{1g}
$d_{x^2-y^2}$			B_{1g}
d_{xy}			B_{2g}
d_{yz}	T_{2g}	T_2	E_g
d_{xz}			E_g

Орбитали лигандов

Аналогичную «сортировку» по симметрии надо провести теперь и для орбиталей лигандов. Предположим для начала, что между центральным атомом и лигандами образуются только σ -связи. Потом, когда нужные линейные комбинации АО лигандов будут составлены и расклассифицированы по НП группы симметрии комплекса, можно будет заняться и π -связями.

Для определенности рассмотрим октаэдрический комплекс, в котором центральный атом окружен шестью одновалентными лигандами. Эти шесть лигандов образуют шесть химических связей σ -типа:

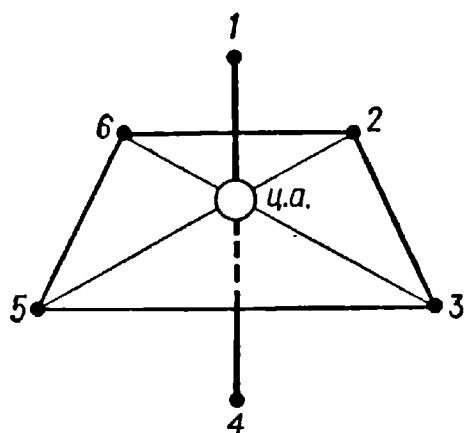


Рис. 26

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ и σ_6 . Иными словами, каждый лиганд представлен своей орбиталью, которую мы будем обозначать буквой σ с индексом, указывающим номер лиганда. Можно показать, что сумма орбиталей лигандов ($\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$) при операциях симметрии группы O_h преобразуется по НП A_{1g} этой группы, т. е. по тому же НП, что и s -АО центрального атома.

Можно составить другие линейные комбинации из функций σ , которые будут преобразовываться по другим НП группы O_h . Теория групп позволяет не только определить, по какому НП преобразуется каждая линейная комбинация, но, что очень важно, с ее помощью удастся построить сами комбинации.

Таблица 10

НП группы O_h	Групповые орбитали σ -типа
A_{1g}	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_5)$
T_{1u}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_6)$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_4)$
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)$
E_g	$\frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)$

Таблица 11

НП груп- пы O_h	АО центрального атома	σ -тип	π -тип
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	
T_{1u}	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_5)$	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 + \pi_3 - \pi_6)$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_3 - \sigma_6)$	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 + \pi_2 - \pi_5)$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_4)$	$\frac{1}{2} (\pi_2 - \pi_5 + \pi_3 - \pi_6)$
E_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} (\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6)$	—
	d_{z^2}	$\frac{1}{\sqrt{12}} (2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3)$	—
T_{2g}	d_{xy}	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 + \pi_5 + \pi_3 + \pi_6)$
	d_{xz}	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 + \pi_2 + \pi_5)$
	d_{yz}	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 + \pi_3 + \pi_6)$
T_{1g}	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 + \pi_4 - \pi_3 - \pi_6)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 + \pi_5 - \pi_1 - \pi_4)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_3 + \pi_6 - \pi_2 - \pi_5)$
T_{2u}	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_1 - \pi_4 - \pi_2 + \pi_5)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_3 - \pi_6 - \pi_1 + \pi_4)$
	—	—	$\frac{1}{2} (\pi_2 - \pi_5 - \pi_3 + \pi_6)$

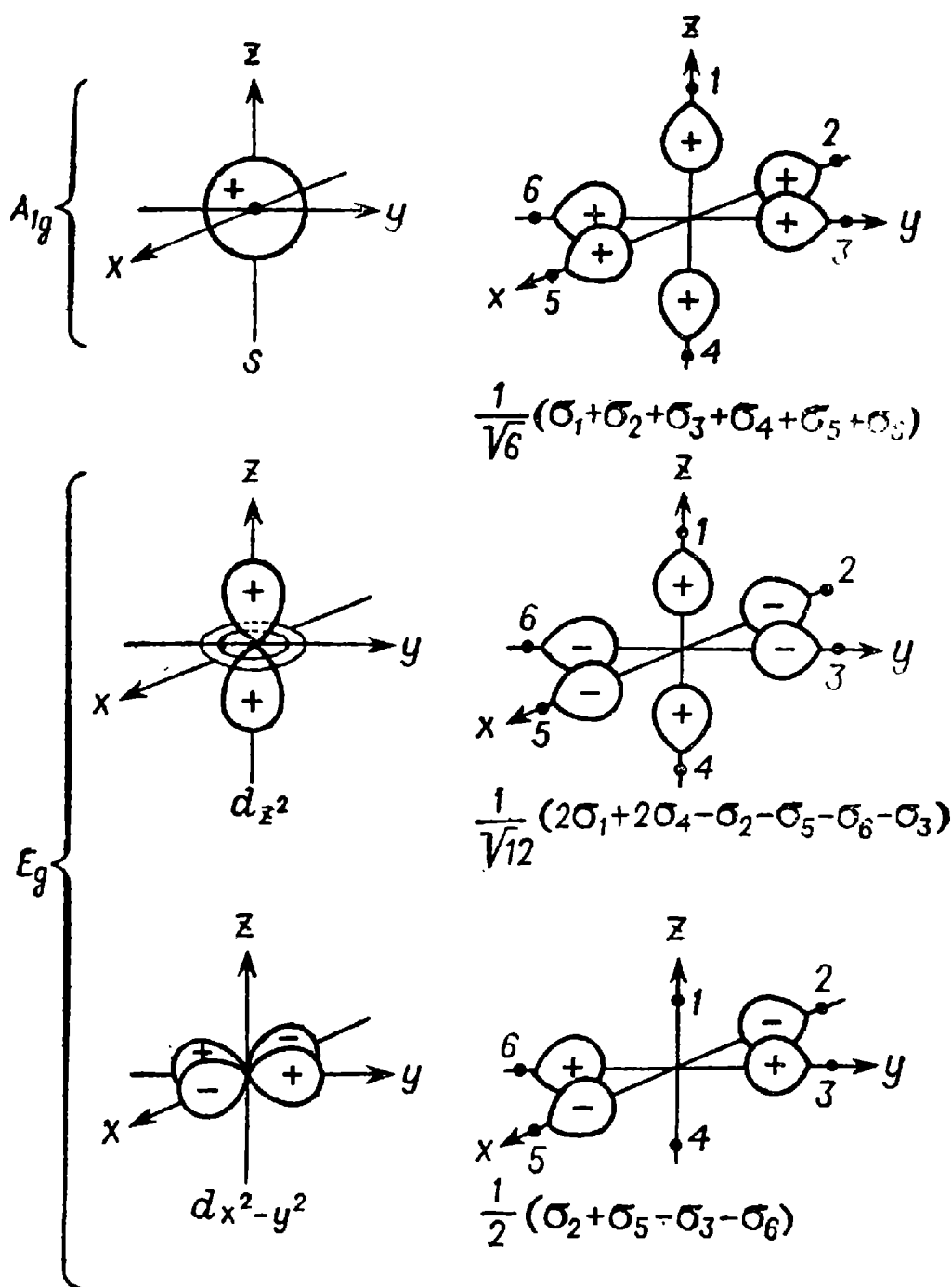


Рис. 27

В табл. 10 приведены линейные комбинации орбиталей лигандов, преобразующихся по НП группы O_h (такие комбинации называют *групповыми орбиталями лигандов*), а на рис. 26 показана нумерация лигандов (ц. а. — центральный атом).

Если между центральным атомом и лигандами кроме σ -связей есть еще и π -связи, то теория симметрии позволяет составить такие линейные комбинации орбиталей π -типа, которые при операциях симметрии преобразуются по одному из НП группы.

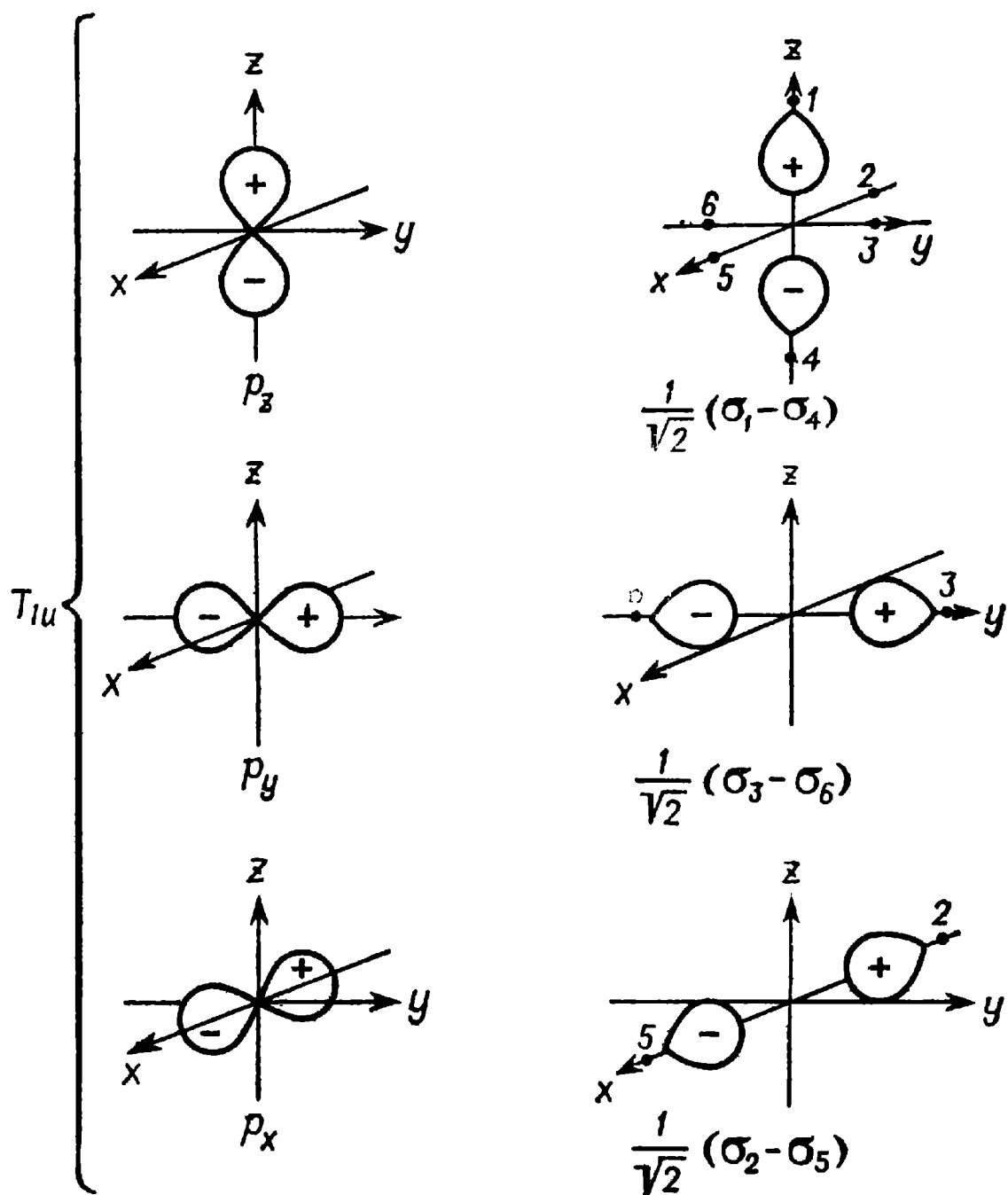


Рис. 27

В табл. 11 выписаны групповые орбитали лигандов для случая октаэдрического комплекса, а на рис. 27 показаны шесть σ -орбиталей иона металла и соответствующие им по симметрии орбитали лигандов. Как видно из таблицы, в случае октаэдрического комплекса s -АО металла принимают участие только в образовании σ -связей, p -АО металла образуют как σ -, так и π -связи (МО обладают симметрией T_{1u}), соответствующий им энергетический уровень трехкратно вырожден, т. е. p -АО способны

образовывать сложные МО, «совмещенного» $\sigma - \pi$ -типа. Это обстоятельство указывает на условность принятого деления химических связей на σ - и π -связи. Что касается d -АО, то часть из них образуют σ -МО (E_g) с двухкратным вырождением.

Если в комплексе нет π -связей, то d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} -АО металла не принимают участия в образовании связи, так как в комплексе для них нет партнеров, подходящих им по симметрии, и уровень T_{2g} остается атомным уровнем.

Комбинации π -орбиталей лигандов симметрии T_{1g} и T_{2u} не участвуют в образовании связей с центральным атомом, если только последний не использует для образования связей f -АО.

Чего не может симметрия Рассматривая комплексное соединение, мы приходим к следующим выводам:

— Комплекс имеет некоторую симметрию, т. е. относится к некоторой точечной группе симметрии (в нашем примере — O_h).

— Эта группа симметрии обладает определенным количеством неприводимых представлений разной размерности (в нашем примере: A_{1g} , A_{2g} , A_{1u} , A_{2u} , E_g , E_u , T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} , T_{2u}).

— Каждая молекулярная орбиталь комплекса ($\Psi_{\text{МО}}$) записывается в виде линейной комбинации атомных орбиталей центрального атома ($\Psi_{\text{ц. а.}}$) и молекулярной орбитали системы лигандов ($\Phi_{\text{лиг}}$), как σ -, так и π -типа:

$$\Psi_{\text{МО}} = a_{\text{ц. а.}} \Psi_{\text{ц. а.}} + b_{\text{лиг}} \Phi_{\text{лиг}}$$

$a_{\text{ц. а.}}$ и $b_{\text{лиг}}$ — некоторые числа.

— Молекулярная орбиталь $\Phi_{\text{лиг}}$, описывающая лиганды, также может быть отнесена к НП группы симметрии комплекса.

— Объединять в одну сумму приведенного выше типа, т. е. в одну молекулярную орбиталь, можно только те $\Psi_{\text{ц. а.}}$ и $\Phi_{\text{лиг}}$, которые имеют одинаковую симметрию, т. е. преобразуются по одному и тому же НП.

Таким образом, мы видим, что теория симметрии очень хорошо справляется с задачей сортировки МО, запрещая существование тех из них, которые не

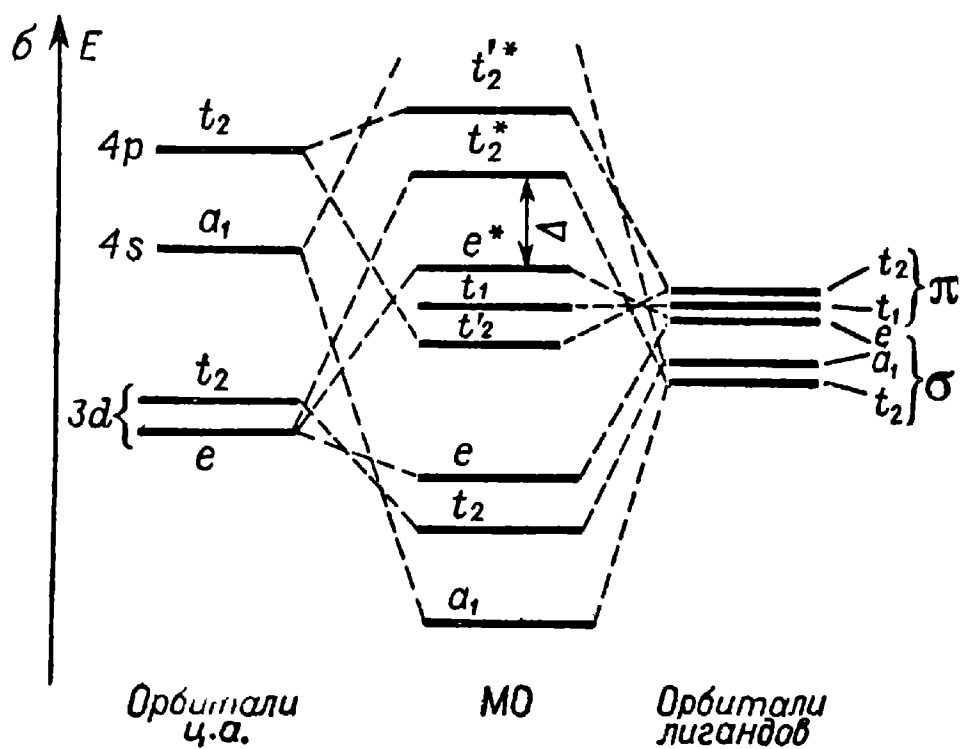
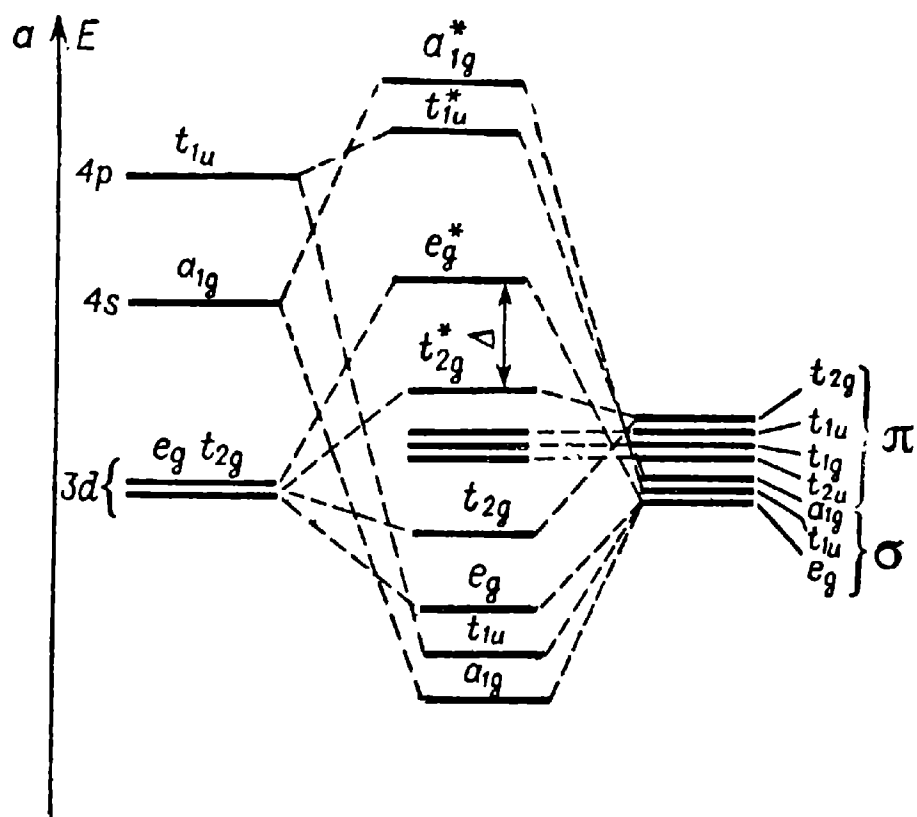


Рис. 28

удовлетворяют требованиям симметрии. Но химиков интересуют не только сами МО и кратность их вырождения, но и энергии, которые соответствуют этим МО. И вот тут-то проявляется слабость теории симметрии — она не может дать даже относительного расположения МО на шкале энергии. Для того, чтобы это сделать, нужен расчет с применением электронно-вычислительных машин. На рис. 28 показаны наиболее вероятные схемы МО для комплексов симметрии O_h и T_d .

ЭФФЕКТ ЯНА — ТЕЛЛЕРА

«Кривые»
комплексы

Далеко не всегда по геометрической конфигурации комплекс представляет собой правильный многогранник.

Рассмотрим для примера комплексные соединения, центральным ионом которых является ион Cu^{2+} с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Если окру-

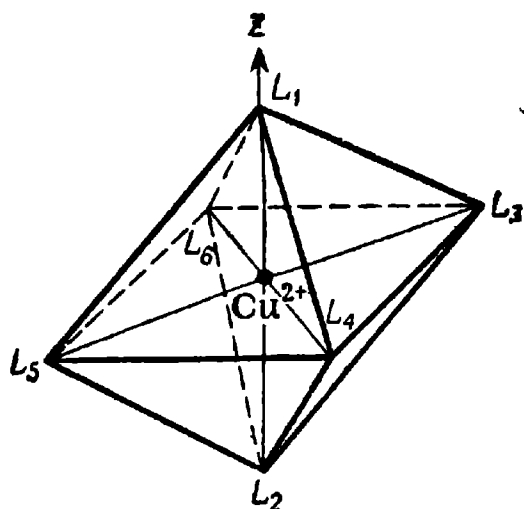


Рис. 29

жить его октаэдрическими лигандами, то девять $3d$ -электронов займут уровни T_{2g} и E_g , причем на последнем останется одно свободное место — «дырка». Положение дырки может быть различным. Она может обосноваться на d_{z^2} -орбитали, и тогда между лигандами L_1 и L_2 , находящимися на оси z (рис. 29), и ионом Cu^{2+} сила притяжения будет больше, чем между центральным ионом и остальными лиганда-

ми. Это происходит от того, что лиганды L_3, L_4, L_5 и L_6 в большей степени экранированы от иона Cu^{2+} , чем L_1 и L_2 , так как на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали больше электронов, чем на d_{z^2} . А раз так, то лиганды L_1 и L_2 подойдут к центральному иону ближе остальных; следовательно, комплекс исказится — сожмется вдоль оси z .

В другом случае, когда дырка занимает орбиталь $d_{x^2-y^2}$, ближе к центру окажутся «экваториальные»

лиганды (L_3, L_4, L_5 и L_6) — комплекс как бы вытянется вдоль оси z .

И тот и другой тип искажения приводит к понижению симметрии комплекса — от O_h до D_{4h} — и

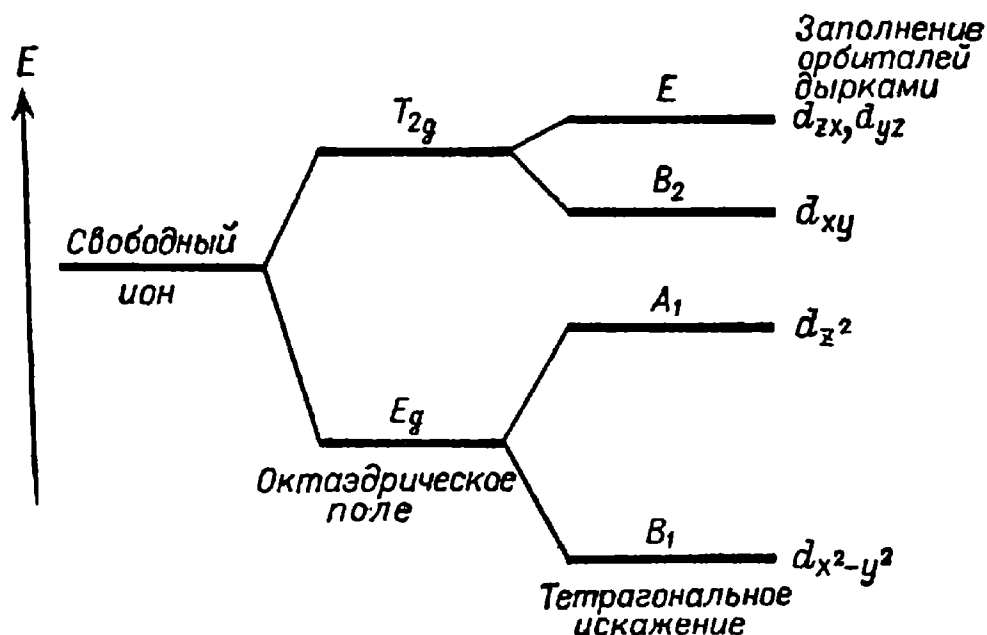


Рис. 30

к снятию вырождения (рис. 30). Указанный тип искажения октаэдра (расширение или сжатие вдоль оси четвертого порядка) называется тетрагональным.

Теорема Яна — Теллера — Тетрагональное искажение октаэдрических комплексов меди является частным случаем теоремы Яна — Теллера* (иногда говорят: эффект Яна — Теллера), получившей свое название в честь ученых, сформулировавших ее в 1937 г. Сущность этой теоремы такова: если при данной симметрии основное состояние нелинейной молекулы по каким-либо причинам должно быть вырожденным, то взаимное расположение ядер изменяется, причем так, что симметрия частицы понижается и,

* Герман Артур Ян (род. 1907 г.) — английский физик и математик. Основные работы посвящены применению теории групп в квантовой механике и ядерной физике, а также различным вопросам прикладной математики.

Эдвард Теллер (род. 1908 г.) — известный немецкий физик; после прихода к власти фашистов эмигрировал в США. Основные работы относятся к квантовой механике, квантовой химии и теории термоядерных реакций. Теллер был одним из создателей водородной бомбы.

таким образом, вырождение основного терма снимается. Появляющееся при этом дополнительное расщепление приводит к новым спектральным переходам и может сильно влиять на магнитные свойства.

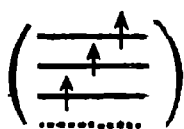
Снова примеры В кристалле CuCl_2 каждый атом меди окружен шестью атомами хлора, причем так, что последние находятся в вершинах неправильного октаэдра: длина связи между атомом меди и атомом хлора, лежащим на оси z , равна 29,5 нм, в то время как экваториальные атомы хлора удалены от центра на расстояние 23,0 нм. Аналогичная картина наблюдается и в случае CuBr_2 , CuF_2 и т. д.

Ян-теллеровские искажения наблюдаются также у соединений Mn(III) . Так, ион Mn^{3+} в MnF_3 окружен «октаэдром» из анионов F^- , при этом две связи $\text{Mn}-\text{F}$ имеют длину 17,9 нм, две другие — 19,1 нм и остальные — 20,9 нм. Мы не случайно взяли слово «октаэдр» в кавычки — наличие трех различных длин связи говорит о существенном искажении правильной октаэдрической геометрии комплекса и о большом расщеплении энергетических уровней.

Коварная теорема Однако как ни привлекательна теорема Яна — Теллера, пользоваться ею нужно очень осторожно. Прежде всего, теорема ничего не говорит о том, каким именно должно быть искажение и какова его величина. Так, октаэдр может искажаться по-разному — вытягиваться или сжиматься вдоль оси z (тетрагональная деформация); квадрат, образованный четырьмя вершинами октаэдра, может превращаться в ромб (ромбическая деформация) и т. д.

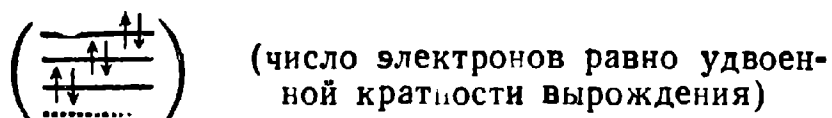
Известно, что большую роль в проявлении эффекта Яна — Теллера играет *высшая занятая МО (ВЗМО)*, а именно ее заселенность электронами и симметрия.

Сначала о заселенности. Если на высшем занятом уровне находится число электронов, равное кратности или удвоенной кратности вырождения (больше, по принципу Паули, быть не может), т. е. когда электроны расположены так:



(число электронов равно кратности вырождения)

или так:



то эффект Яна — Теллера не проявляется и никаких выводов о геометрии и даже о симметрии таких молекул с помощью теоремы Яна — Теллера сделать нельзя.

Что касается симметрии высшей занятой орбитали, то, например, для октаэдрических комплексов эффект Яна — Теллера лучше проявляется, когда ВЗМО имеет симметрию E_g , и хуже, когда ее симметрия T_{2g} .

Кроме того, характер расщепления может в сильной степени зависеть от спин-орбитального взаимодействия. По этой причине во многих современных учебниках неорганической химии говорится, что какой-либо факт «может быть обусловлен эффектом Яна — Теллера, но возможно и другое объяснение»...

Наиболее существенная трудность связана с самой интерпретацией теоремы Яна — Теллера. Обычно она сводится к простому утверждению о том, что нелинейная многоатомная молекула, в которой имеется электронное вырождение, обладает неустойчивой ядерной конфигурацией. Однако, как показал И. Б. Берсукер, подобная трактовка теоремы нуждается в пересмотре. Сам факт наличия электронного вырождения в молекуле еще не говорит о каком-либо самопроизвольном изменении ее геометрии. Как будет видно из дальнейшего, при теоретическом исследовании молекулы используют, как правило, квантовомеханические уравнения, описывающие движение электронов, а не ядер. Поэтому для того, чтобы ответить на вопрос, будет или нет в случае вырождения *ядерная* конфигурация самопроизвольно искажаться, надо решить уравнения, описывающие движение ядер молекулы.

ПРАВИЛО ПИРСОНА

В последние годы внимание специалистов по квантовой химии привлекло сформулированное Ральфом Пирсоном правило симметрии, позволяющее в ряде случаев определить форму молекул. Но прежде

необходимо познакомиться с некоторыми важными понятиями, на первый взгляд, не связанными между собою.

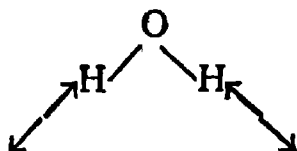
Выбор МО

Как известно, наиболее важную роль в атомах играют внешние, валентные электроны. Они менее прочно связаны с ядром и потому легче переходят от одного атома к другому в химических реакциях. Аналогичное заключение можно сделать и относительно молекулярных орбиталей. Во многих случаях можно ограничиться рассмотрением только «граничных» орбиталей, т. е. самой высокой (по энергии) МО, на которой еще есть электроны, и следующей за ней, т. е. самой низкой МО, на которой электронов уже нет. Их обычно сокращенно именуют так: ВЗМО (высшая занятая МО) и НСМО (низшая свободная МО).

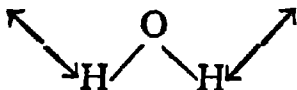
Симметрия нормальных колебаний

Атомы в молекулах не покоятся в раз и навсегда заданных положениях — они совершают колебательные движения около положений равновесия*. Существуют различные виды колебательного движения. Для двухатомной молекулы возможно только колебательное движение вдоль линии связи. В более сложных молекулах число возможных колебаний возрастает.

Если в результате колебания длина связей меняется, а углы между ними остаются постоянными, то такие колебания называются валентными:



Колебания же, происходящие практически без изменения длины связей, но с изменением углов, — деформационные:



В большинстве случаев сложное молекулярное колебание можно разложить на сравнительно неболь-

* Подробнее о колебаниях атомов в молекулах можно прочитать в брошюре К. В. Овчинникова, И. Н. Семенова и Р. П. Богданова «От атома к молекуле». Л., «Химия», 1973.

шое число так называемых, *нормальных* колебаний, каждому из которых соответствует своя частота. В чем-то этот прием аналогичен разложению вектора на компоненты. Вектор, как известно, можно разложить множеством различных способов. В каждой конкретной задаче выбирают наиболее удобное, естественное разложение. Например, вектор скорости частицы часто бывает удобно разложить на «вертикальную» и «горизонтальную» составляющие — вспомните школьную задачу о движении тела, брошенного под углом к горизонту! Сложное колебание также можно представить по-разному. Разложение на нормальные колебания очень удобно потому, что формула для энергии сложного колебания приобретает в этом случае особенно простой вид.

Колебательная энергия молекулы $E_{\text{кол}}$ дается в этом случае следующим выражением:

$$E_{\text{кол}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} \dot{Q}_{\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha i}^2$$

Здесь $Q_{\alpha i}$ — нормальные координаты, которые представляют собой специальным образом выбранные координаты, определяющие смещения частиц от положения равновесия; индексы i нумеруют координаты, относящиеся к одной и той же частоте (см. ниже), индекс α соответствует номеру частоты; ω_{α} — частоты нормальных колебаний; точка над $Q_{\alpha i}$ означает производную по времени.

Иногда несколько нормальных колебаний имеют одну и ту же частоту. Тогда об этой частоте говорят как о *кратной*, или *вырожденной*.

Число независимых нормальных колебаний определяется, вообще говоря, числом атомов в молекуле и ее симметрией. Энергии нормальных колебаний (и соответствующие им частоты) можно классифицировать по НП точечной группы симметрии молекулы. Кратность частоты при этом определяет размерность НП. Например, для молекулы, имеющей форму правильного октаэдра и состоящей из 7 атомов (центральный атом и 6 лигандов), возможны $3 \cdot 7 - 6 = 15$ нормальных колебаний*. Согласно теории симметрии,

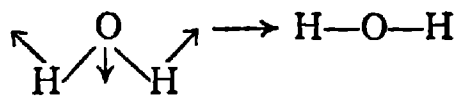
* Число нормальных колебаний и соответствующих им частот равно $3N - 6$, где N — число атомов в молекуле. Если молекула линейна, то число ее нормальных колебаний увеличивается до $3N - 5$.

их можно объединить в группы, отнеся каждую группу к определенному типу симметрии, т. е. к определенному НП.

Получается следующий результат: в молекуле имеются одно нормальное колебание типа A_{1g} , два — типа E_g , три — T_{2g} , три — T'_{1u} , три — T_{2u} и три — T''_{1u} .

Нормальные колебания, входящие в одну группу, т. е. относящиеся к одному и тому же НП, имеют одинаковые частоты, а следовательно, и энергии. Таким образом, колебание октаэдрической молекулы можно представить состоящим из 15 нормальных колебаний, дающих шесть различных частот, которые можно наблюдать экспериментально.

Часто можно подобрать две (по меньшей мере, две!) геометрические конфигурации молекулы — такие, что от одной к другой удастся перейти путем простого продолжения какого-либо типа нормальных колебаний. Например, от угольной структуры молекулы воды к линейной ведет простое продолжение одного из деформационных колебаний:



Теперь
о правиле
Пирсона

Правило симметрии Пирсона* связывает возможные типы нормальных колебаний с симметрией электронного перехода между ВЗМО и НСМО.

Устойчивость той или иной геометрической конфигурации молекулы зависит прежде всего от энергии электронного перехода между заполненными и незаполненными уровнями и от их симметрии. Если разница в энергии между ВЗМО и НСМО (ΔE) больше 4 эВ, то, по мнению многих теоретиков, данная конфигурация ядер устойчива. Ну, а если $\Delta E \lesssim 4$ эВ? В этом случае необходимо выяснить, будет ли та или иная конфигурация ядер стабильна. И если нет, то каким образом она должна измениться, чтобы стать таковой. Вот тут-то и помогает правило симметрии

* Ральф Готфрид Пирсон (род. 1919 г.) — американский химик, специалист в области теории строения комплексных соединений и механизмов неорганических реакций. Разработал теорию жестких и мягких кислот и оснований.

Пирсона, которое дает нам определенную процедуру проверки конфигурационной устойчивости:

1-й шаг — определяем симметрию (неприводимое представление) ВЗМО и НСМО;

2-й шаг — определяем симметрии нормальных колебаний, изменяющих точечную группу симметрии молекулы (например, превращающих квадратную молекулу в тетраэдрическую);

3-й шаг — в случае соответствия указанных характеристик можно утверждать, что данная ядерная конфигурация неустойчива.

Иными словами, при данной симметрии молекулы и при данной энергии и заселенности ее МО могут существовать такие колебания, которые способны либо деформировать, либо разрушать молекулу. При наличии таких колебаний нетрудно установить возможный тип деформации молекулы или схему ее разрушения. Это очень важное обстоятельство — мы можем определить не только, устойчив ли данный тип ядерного полиэдра, но и как он будет изменяться, если вдруг окажется неустойчивым.

Несколько примеров

На первый взгляд практическое использование правила симметрии Пирсона не представляет затруднений. Но в действительности это не совсем так, поскольку 1-й шаг описанной нами процедуры проверки конфигурационной устойчивости молекулы в более точной формулировке *не сводится только к определению симметрии ВЗМО и НСМО*, а требует еще некоторых математических операций. Поэтому в формулировку правила Пирсона нужно внести некоторые уточнения.

Кратко поясним, в чем суть дела. Допустим, что одна молекулярная орбиталь (Ψ_i) преобразуется по какому-либо НП группы симметрии молекулы, а другая (Ψ_k), соответствующая другому энергетическому уровню, по другому НП. Перед теоретиками часто встает вопрос: а по какому (или по каким) НП будет преобразовываться обычное произведение $\Psi_i\Psi_k$. В квантовой механике этот вопрос исследован довольно тщательно, но изложение его выходит за рамки нашей брошюры. Мы просто возьмем несколько конкретных примеров и расскажем о результате.

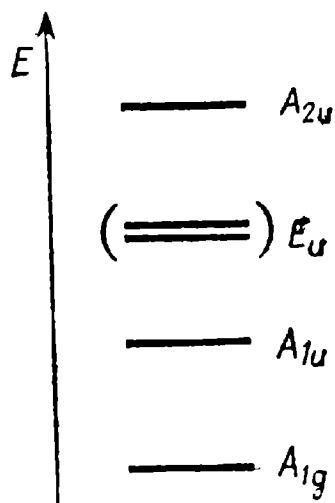
Предположим, нас интересует молекула с симметрией $D_{\infty h}$. Напомним, что к типу $D_{\infty h}$ относятся линейные молекулы, имеющие плоскость симметрии, перпендикулярную главной оси (N_2 , CO_2 и т. д.). Предположим также, что одна из МО преобразуется по одномерному НП типа A_{1g} , а другая — по двумерному НП типа E_u (случай, как мы увидим далее, вполне реальный). Так вот, правило Пирсона требует, чтобы мы сначала нашли то НП, по которому преобразуется произведение молекулярных орбиталей, — $\Psi_i^{(A_{1g})}\Psi_k^{(E_u)}$. Чтобы найти это НП, надо перемножить исходные НП, т. е. A_{1g} умножить на E_u . Вопрос о том, как это делается, мы оставим в стороне*.

Для наших целей необходимо просто запомнить результат умножения символов неприводимых представлений. Так, для указанного выше случая:

$$(A_{1u})(E_u) = E_g$$

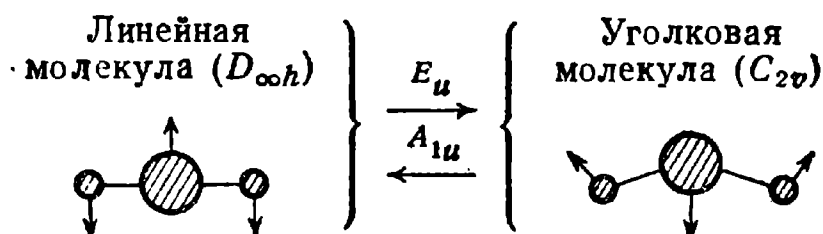
Итак, мы уточнили 1-й шаг в определении конфигурационной устойчивости молекулы. Он сводится к тому, что надо определить симметрию (т. е. тип НП) ВЗМО и НСМО и перемножить эти НП.

Теперь мы можем вернуться к нашему примеру. По данным расчетов, для дигидридов элементов второго периода (BeH_2 , BH_2^+ , NH_2 , CH_2 , H_2O и др.) порядок расположения МО на энергетической шкале в случае симметрии $D_{\infty h}$ таков (указаны только МО, на которых расположены внешние валентные электроны атомов молекулы):



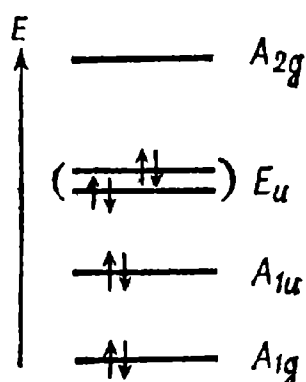
* Подробные сведения (имеющие, в основном, математический характер) можно почерпнуть из книги Г. Джаффе, М. Орчина «Симметрия в химии». М., «Мир», 1967.

Симметрия нормальных колебаний, переводящих линейную молекулу в угловую, — E_u :



Теперь рассмотрим дигидрид бериллия BeH_2 , у которого четыре валентных электрона (два от атома Be и по одному от атомов H) занимают МО симметрии A_{1g} и A_{1u} . Таким образом, ВЗМО имеет симметрию A_{1u} , а НСМО — E_u . В соответствии с правилом симметрии Пирсона, определяем произведение $(A_{1u})(E_u)$. Оно равно, как мы уже знаем, E_g , что отличается от симметрии E_u нормальных колебаний, изгибающих молекулу. Следовательно, молекула BeH_2 должна в нормальном состоянии сохранять симметрию $D_{\infty h}$.

Возьмем другой пример — молекулу воды. Если бы она была линейна, то ее восемь валентных электронов разместились бы по энергетическим уровням так:



Высшей занятой МО оказывается орбиталь симметрии E_u , а низкая свободная МО имеет симметрию A_{2g} . При этом $(E_u)(A_{2g}) = E_u$, что соответствует симметрии нормального колебания, переводящего молекулу воды из группы $D_{\infty h}$ в группу C_{2v} .

Правило Пирсона объясняет, таким образом, почему молекула воды является угловой.

Можно было бы привести еще много примеров, но заметим: для того, чтобы применить правило симметрии, надо знать энергии молекулярных орбиталей. К сожалению, теоретический расчет не всегда дает

надежную информацию, и это часто ограничивает возможности использования правила Пирсона.

Теория симметрии позволяет не только уменьшить вычислительную работу, но и приводит к важным качественным выводам, обладающим большой степенью общности и красотой, свойственной наиболее глубоким законам природы.

СИММЕТРИЯ ПОЯВЛЯЕТСЯ И ИСЧЕЗАЕТ

Адиабатический потенциал

Мы уже говорили о том, что квантово-механическое описание многоэлектронных систем сталкивается с серьезными математическими трудностями, заставляя исследователей прибегать к приближенным методам. Помимо обилия электронов, в случае молекул добавляются еще трудности, обусловленные наличием в них частиц двух сортов — электронов и ядер. Способ преодоления этих трудностей был указан Максом Борном* и Робертом Оппенгеймером** (1927 г.), которые разработали так называемое *адиабатическое приближение* (его называют также приближением Борна — Оппенгеймера). В чем же оно состоит?

Из спектроскопии известно, что частоты движения электронов в молекулах (видимая и УФ-область), примерно в 100 раз больше частоты колебаний ядер (ИК-область). Можно поэтому считать, что электроны успевают «подстраиваться» под сравнительно медленное изменение положения ядер. Энергия электронов, следовательно, зависит от пространственного расположения ядер, т. е. от точечной группы симметрии молекулы. Обозначим потенциальную энергию

* Макс Борн (1882—1970) — выдающийся немецкий физик, один из создателей квантовой механики. Работал в университетах Германии, Англии и США. Лауреат Нобелевской премии (1954 г.). Работы Борна оказали большое влияние на развитие теории химической связи и теории кристаллических решеток (цикл Габера — Борна). Активный борец за мир.

** Роберт Оппенгеймер (1904—1967) — американский физик. Основные исследования посвящены квантовой механике и теории атомного ядра. Во время второй мировой войны был одним из руководителей работ по созданию атомной бомбы. В 1953 г. Оппенгеймер был отстранен от всех постов и обвинен в «непопулярности» за выступления против создания водородной бомбы и требование использовать атомную энергию в мирных целях.

ядер через $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$, где $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ — координаты ядер. В чем же физический смысл введенной величины? Функция $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ описывает как потенциальную энергию взаимодействия между ядрами, так и среднюю энергию электронов при фиксированном положении ядер. Обычно эту функцию называют адиабатическим потенциалом.

Но каким бы хорошим ни было приближение Борна — Оппенгеймера, оно все-таки является приближением. И об этом не следует забывать, в особенности, когда энергия колебательного движения ядер (энергия колебательного кванта $h\nu_{\text{кол}}$) сравнима с разностью энергий $E_k - E_i$ электронных уровней молекулы. В последнем случае уже нельзя считать, что ядра двигаются во много раз медленнее электронов, и адиабатическое приближение уже не работает. Таким образом, мы можем записать условие его применимости в виде неравенства:

$$h\nu_{\text{кол}} \ll E_k - E_i$$

Чем меньше разность в энергиях уровней E_k и E_i , тем хуже выполняется адиабатическое приближение. Если же в молекуле есть вырожденные энергетические уровни ($E_k = E_i$), то приближение Борна — Оппенгеймера может оказаться неприменимым. При этом адиабатический потенциал становится формальной величиной. Он уже не имеет смысла потенциальной энергии ядер в поле электронов, и движения ядер и электронов уже нельзя считать независимыми.

«Мистика» эксперимента Если в молекуле нет вырожденных энергетических уровней и условие применимости адиабатического приближения соблюдено, то, как правило, адиабатический потенциал имеет один минимум, который соответствует определенной устойчивой пространственной конфигурации ядер. Молекулу в этом случае, действительно, можно представить как некоторую геометрическую фигуру с определенной симметрией. В этом случае все в порядке.

Ну, а если есть электронное вырождение? Даже не обязательно, чтобы было вырождение. Просто в молекуле могут быть два очень близких энергетических уровня — псевдовырождение. Что тогда?

В этом случае адиабатический потенциал может иметь несколько эквивалентных минимумов, каждый из которых соответствует определенному искажению ядерной конфигурации. Но тогда мы не можем характеризовать молекулу каким-либо неизменным расположением ядер в пространстве. Молекула словно оживает. Для нее уже не характерна правильная, сохраняющаяся во времени геометрическая форма ядерного полиэдра. Сложная динамика движения ядер делает их координаты неопределенными, и мы уже не можем говорить о том, что ядра совершают небольшие колебания около определенных равновесных положений.

Допустим, что для перехода от одной искаженной конфигурации к другой молекуле требуется преодолеть достаточно высокий энергетический барьер. Тогда можно предположить, что в каждой конфигурации молекула находится некоторое время τ , а затем переходит в новую. Если за это время мы успеем экспериментально определить симметрию молекулы, то получим некоторую искаженную конфигурацию. Если нам не удастся уложиться во время τ и, пока мы проделываем опыт, молекула успеет побывать в различных искаженных положениях, то в результате получится некая усредненная картина. Молекула может показаться нам довольно симметричной, так как одно искажение будет как бы компенсировать другое. Аналогичную картину мы получаем, когда энергетический барьер между минимумами адиабатического потенциала мал и система быстро «проскакивает» все возможные искажения конфигурации.

Выходит, что симметрия молекулы — понятие достаточно сложное. Ответ на вопрос: «Какую же симметрию имеет молекула?» — зависит от метода и условий проведения эксперимента. Заметим, что подобная постановка вопроса вообще характерна для квантовой механики. А так как молекула является квантовомеханической системой, она не может относиться безучастно к любому проводимому над ней эксперименту, в том числе и к эксперименту по определению ее симметрии. Это всегда необходимо учитывать, когда речь идет о геометрических понятиях в теории строения.

СИММЕТРИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Глубина воображения и интуиции исследователя в конечном счете зависит от того, в терминах каких понятий и концепций он мыслит.

Е. М. Шусторович

До сих пор мы говорили лишь о самих молекулах, оставляя в стороне вопрос о том, какова роль теории симметрии в изучении химических реакций. Такой путь вполне закономерен, ибо сначала нужно изучить сам объект исследования, а затем можно приступать к изучению процессов, с ним происходящих. Действительно, если теоретико-групповые методы начали, пусть с трудом, проникать в квантовую химию молекул с самого ее зарождения (конец 20-х годов), то в химической кинетике их широкое использование началось только в последние 10—15 лет. В этой главе мы коротко расскажем о некоторых интересных результатах в этой области. Но сначала...

НЕСКОЛЬКО СЛОВ О ХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Для того, чтобы между молекулами произошла химическая реакция, им необходимо прийти в соприкосновение, т. е. столкнуться. Однако, если бы каждое столкновение кончалось химическим превращением, то скорости процессов были бы неимоверно велики,

Энергетический
профиль реакции

все реакции проходили бы практически мгновенно. Это изменило бы окружающий нас мир, да и нас самих до неузнаваемости. Что же оберегает молекулы от бесконечно быстрых превращений? Причин много. Важнейшая — энергия активации. Для того, чтобы столкновение было удачным, т. е. чтобы молекулы прореагировали, они должны обладать достаточной энергией. Достаточной для того, чтобы разорвались определенные (атакуемые) химические связи. Иными словами, сталкивающиеся молекулы должны обла-

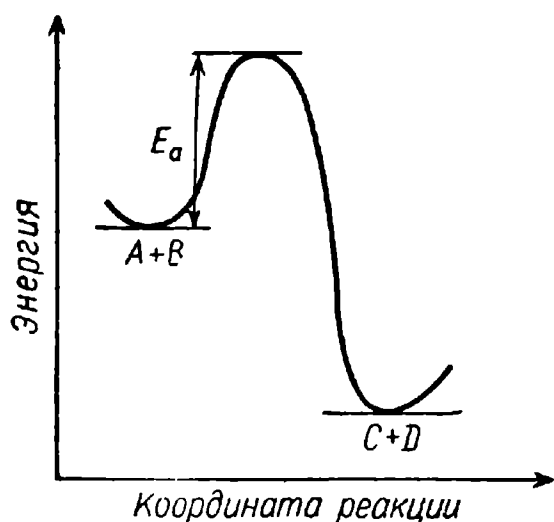


Рис. 31

дать избытком энергии по сравнению с их средней энергией. А это означает, что для осуществления реакции они должны преодолеть некоторый энергетический барьер (рис. 31). Энергию E_a , характеризующую высоту барьера, т. е. избыток энергии, о котором мы упомянули, называют *энергией активации*.

Ось абсцисс, обозначенная на рис. 31 как «координата реакции», показывает, в каком расположении относительно друг друга находятся реагирующие частицы, т. е. характеризует изменение межъядерных расстояний в ходе реакции.

Понятие об энергии активации ввел в химию в 1889 г. Сванте Аррениус*. По теории Аррениуса E_a представляет собой разность энергий активных и неактивных молекул. После создания квантовой механики немецкий ученый Фриц Лондон** вскрыл в общих чертах сущность и происхождение энергии активации. Благодаря квантовомеханическому «вмешательству» в дела химической кинетики, начатому

* Сванте Аррениус (1859—1927) — выдающийся шведский физико-химик, создатель теории электролитической диссоциации. Аррениусу принадлежит ряд работ по химической кинетике, астрономии, астрофизике, биохимии. Лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

** Фриц Лондон (1900—1954) — немецкий физик. Один из создателей современной теории химической связи, автор концеп-

Ф. Лондоном и продолженному в работах других исследователей, удалось объяснить многие детали протекания химических процессов.

Покорение барьера

В классической химии принимался единственный механизм протекания реакций между молекулами: сначала исходные молекулы полностью распадаются на составляющие их атомы (или ионы) в результате разрыва всех химических связей, а затем из образовавшихся частиц строятся новые молекулы, например:



Одним из важнейших достижений квантовохимической кинетики было введение понятия переходного состояния (или, как еще говорят, активированного комплекса). Это понятие описывает состояние реагирующих молекул на вершине энергетического барьера, когда переходное состояние обладает максимальной энергией. Собственно энергия активации нужна для того, чтобы ослабить энергии связей AB и CD . ($AB \rightarrow A \quad B$; $CD \rightarrow C \quad D$) настолько, насколько это необходимо для образования хотя бы очень слабой связи AC и BD . Таким образом, переходное состояние представляет собой некое подобие молекулы, в которой все исходные атомы (A , B , C и D) оказываются химически связанными; но так как образующаяся система соответствует вершине барьера, а не дну энергетической ямы, то она оказывается нестойким, мимолетным образованием, время жизни которого колеблется от 10^{-13} до долей секунды. На штурм энергетического барьера выходят, таким образом, не отдельные молекулы, а единая система взаимодействующих атомов, а потом уже, на покоренной вершине, происходит окончательное перераспределение химических связей.

Ниже мы обсудим несколько конкретных примеров, сосредоточив главное внимание на использовании соображений симметрии при изучении химических реакций.

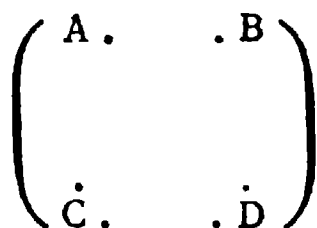
ции спинвалентности. Лондону принадлежат также фундаментальные исследования по теории межмолекулярного взаимодействия и сверхпроводимости. Работал в университетах и институтах Германии, Франции, Советского Союза и США.

СИММЕТРИЯ РАЗРЕШАЮЩАЯ И СИММЕТРИЯ ЗАПРЕЩАЮЩАЯ

Общие соображения

Итак, химические реакции сопровождаются разрывом ряда старых химических связей и образованием новых, т. е. происходят переходы электронов от одних атомов или молекул к другим, с одних атомных или молекулярных орбиталей на другие. Важнейшую роль при этом играют энергии высших занятых МО (ВЗМО) молекулы, отдающей электроны (молекулы-донора), и низших свободных МО (НСМО) молекулы, принимающей электроны (молекулы-акцептора). Энергия ВЗМО донора должна быть выше, чем энергия НСМО акцептора. Поэтому прежде всего надо определить, откуда и куда будут переходить электроны.

Но не только в энергии дело. Большую роль играет и симметрия. Так, при взаимодействии двухатомных молекул переходное состояние может иметь различную геометрию. Либо образуется линейная структура (АВ CD), либо реакция идет путем параллельного присоединения молекул*:



Разумеется, в этих двух случаях перекрывание МО происходит по-разному. В табл. 12 указаны возможные случаи перекрывания как для параллельной, так и для последовательной ориентации молекул. Знак + означает, что перекрывание разрешено по симметрии, а следовательно, разрешена по симметрии и соответствующая химическая реакция. Крупные знаки + применены, чтобы обратить внимание читателя на отсутствие каких-либо запретов (по симметрии), когда перекрываются МО одинаковой симметрии.

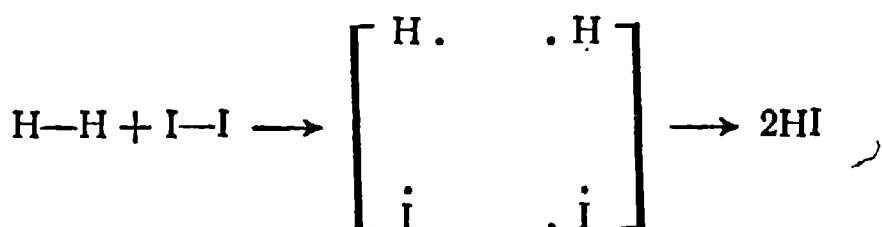
Проиллюстрируем теперь эти общие соображения конкретными примерами.

* Для простоты мы упомянули только два предельных случая взаимной ориентации молекул в переходном состоянии.

Таблица 12

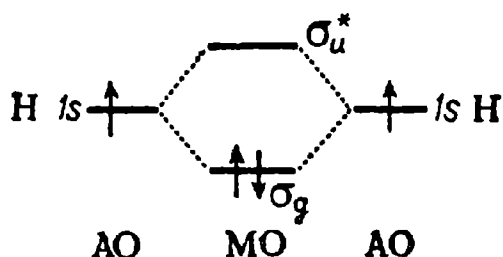
МО	Параллельная ориентация				Последовательная ориентация			
	σ_g	σ_u	π_u	π_g	σ_g	σ_u	π_u	π_g
σ_g	+	-	+	-	+	+	-	-
σ_u	-	+	-	+	+	+	-	-
π_u	+	-	+	-	-	-	+	+
π_g	-	+	-	+	-	-	+	+

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightarrow{[i]} 2\text{HI}$$
 Долгое время считалось, что при реакции между молекулами I_2 и H_2 образуется квадратный активированный комплекс:



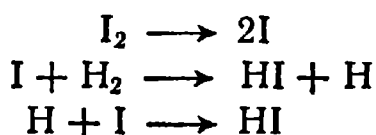
Так ли это? Чтобы разобраться в механизме этой реакции, необходимо сначала определить, какая молекула будет донором, а какая — акцептором электронов. Так как сродство к электрону у молекулы иода больше, чем у молекулы водорода ($A_{\text{I}_2} = 2,4$ эВ; $A_{\text{H}_2} = -0,72$ эВ), то в ходе реакции электроны должны переходить от молекулы водорода к молекуле иода. Таким образом, H_2 является донором, а I_2 — акцептором электронов.

У молекулы водорода ВЗМО имеет симметрию σ_g :



У молекулы иода, как и у всех молекул галогенов, НСМО имеет симметрию σ_u^* .

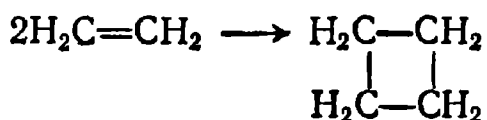
Посмотрим в табл. 12 — возможно ли перекрывание орбиталей σ_g и σ_u ? В случае параллельного расположения молекул (квадратный комплекс) реакция оказывается запрещенной по симметрии, но в случае последовательного расположения (Н—Н I—I) реакция возможна. Однако это еще не значит, что она пойдет именно через образование такого переходного комплекса. Как показали экспериментальные исследования, реакция идет либо между молекулой H_2 и атомом I (при повышенных температурах), либо между H_2 и двумя атомами I (при обычных температурах), но через образование линейного активированного комплекса $H... H... I$, например по схеме:



Реакция же $I + H_2 \rightarrow HI + H$, как показывает детальный анализ, оказывается разрешенной по симметрии.

СОХРАНЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В 1965 г. американские химики Р. Вудворд* и Р. Гоффман** предложили правила симметрии, благодаря чему стал возможен более детальный анализ протекания различных реакций. В качестве примера применения правила Вудворда—Гоффмана мы разберем реакцию, хорошо известную каждому, кто изучал органическую химию:



* Роберт Бёрнс Вудворд (род. 1917 г.) — выдающийся американский химик-органик, лауреат Нобелевской премии (1965 г.). Впервые синтезировал ряд важных соединений: хинин, хлорофилл, тетрациклин и др. В лаборатории Вудворда в Гарвардском университете было установлено строение ферроцена, пенициллина, стрихнина и др.

** Роальд Гоффман (род. 1937 г.) — американский химик, профессор Корнелльского университета, специалист в области квантовой химии. Разработал оригинальный метод расчета электронной структуры молекул, носящий его имя.

Молекулярные орбитали этилена

Электронную структуру этилена можно описать посредством четырех σ -связей С—Н, одной σ - и одной π -связи С—С (рис. 32).

Характерной особенностью σ -связи является ее цилиндрическая симметрия относительно линии, связывающей ядра. Каждой из σ -связей соответствуют уровни энергии σ и σ^* , т. е. одна связывающая и одна разрыхляющая МО σ -типа. При этом электроны находятся только на связывающей σ -МО. Так как в каждой σ -связи принимают участие по два электрона, то общее число электронных пар, находящихся на σ -МО, равно 5. π -Связь в молекуле этилена образуется за счет перекрывания двух $2p_z$ -облаков (рис. 33), т. е. p -АО комбинируют с образованием МО π -типа.

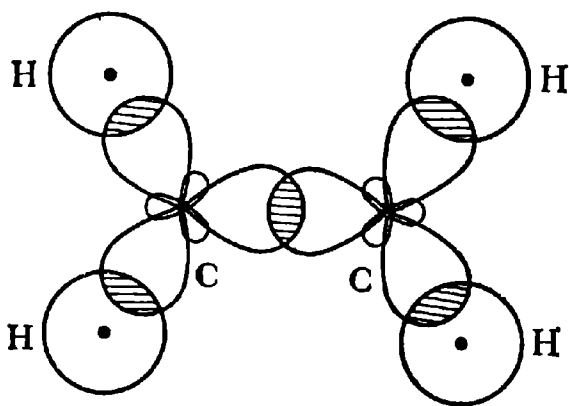


Рис. 32

Связывающая π -МО отличается от разрыхляющей π^* -МО характером перекрывания электронных облаков. Если

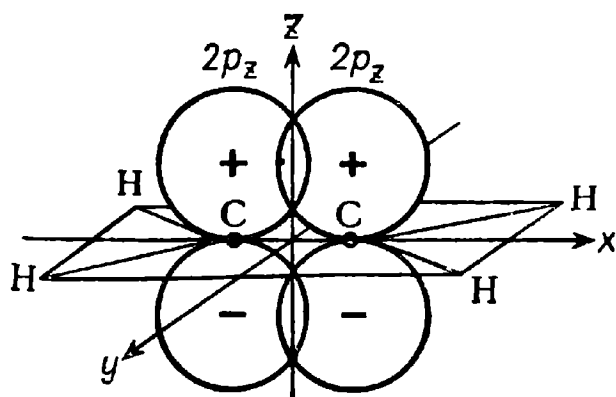


Рис. 33

перекрывание происходит «в фазе», т. е. перекрывающиеся части «гантелек» имеют одинаковый знак волновой функции (как на рис. 33), то образуется связывающая π -МО. Если облака перекрываются «в противофазе», то при их перекрывании образуется разрыхляющая π^* -МО. В первом

случае между атомами углерода плотность электронного облака увеличивается, тогда как во втором электронные волны как бы гасят друг друга и между ядрами можно провести плоскость, во всех точках которой электронная плотность будет равна нулю (узловая плоскость).

Молекула этилена обладает двумя такими элементами симметрии, которые помогут нам при классификации этих орбиталей, — плоскостью симметрии σ и осью C_2 (рис. 34). Нетрудно заметить, что π -МО симметрична относительно отражения в плоскости сим-

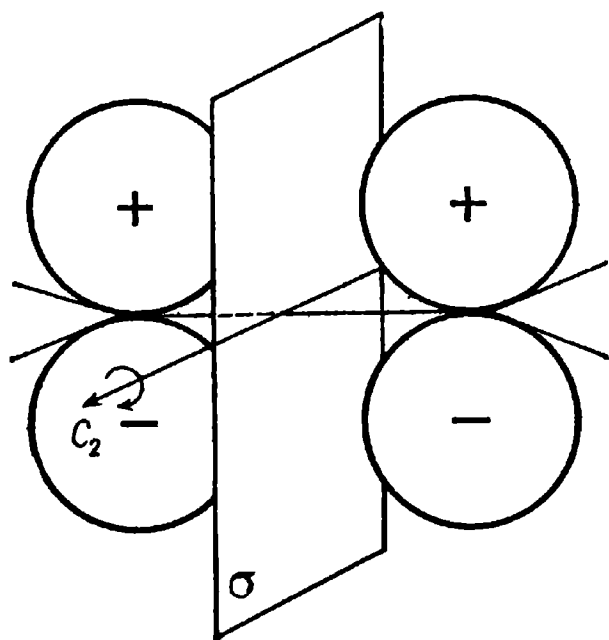


Рис. 34

метрии σ (это обозначают буквой S), но при вращении вокруг оси C_2 она меняет знак, т. е. является, как принято говорить, антисимметричной относительно вращения вокруг оси C_2 (это обозначают буквой A). Так как перекрывание двух $2p$ -орбиталей значительно меньше, чем перекрывание при образовании σ -связи, то π -связь оказывается слабее, чем σ -связь. Уров-

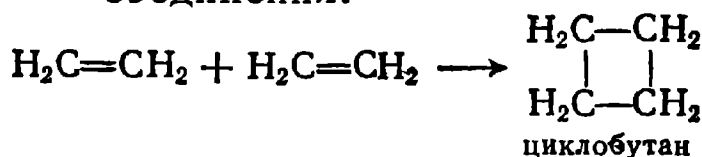
ни энергии, соответствующие π - и π^* -МО, находятся на диаграмме энергии между уровнями σ - и σ^* -МО.

Таблица 13

Тип МО	Симметрия относительно операций	
	σ	C_2
π^*	A	S
π	S	A

В табл. 13 показана классификация π и π^* -орбиталей этилена по симметрии.

Образование цикла Рассмотрим теперь реакцию циклоприсоединения:



В ходе этой реакции π -орбитали этилена (их всего четыре — по две от каждой молекулы) превращаются

в σ -орбитали циклобутана. Мы не рассматриваем σ -связей этилена, так как их симметрия не изменяется при указанной реакции. Что же касается σ -МО циклобутана, то они отстоят друг от друга на большее расстояние (по энергии), чем π -МО этилена (рис. 35).

Рассматривая реакцию образования циклобутана, мы полагаем, что молекулы этилена при сближении располагаются параллельно относительно друг друга. При этом возможны различные варианты сближения.

Допустим, что молекулы этилена сближаются так, как показано на рис. 36, а. Подобная комбинация π -орбиталей симметрична относительно отражения как в плоскости S_1 , так и в плоскости S_2 . Это условно обозначают символом SS .

Случай, изображенный на рис. 36, б, противоположен первому и, как нетрудно догадаться, его следует обозначить SA (симметрия относительно отражения в плоскости S_1 и антисимметрия относительно отражения в плоскости S_2).

При большем расстоянии между молекулами этилена случаи SS и SA не различаются по энергии, но при сближении молекул более «симметричное» перекрывание (SS) оказывается немного выгоднее, т. е. МО симметрии SS лежит на энергетической диаграмме ниже, чем МО симметрии SA *.

Рассмотренные выше случаи относятся к перекрыванию связывающих π -МО двух молекул $H_2C=CH_2$. Аналогичным способом можно разобрать различные

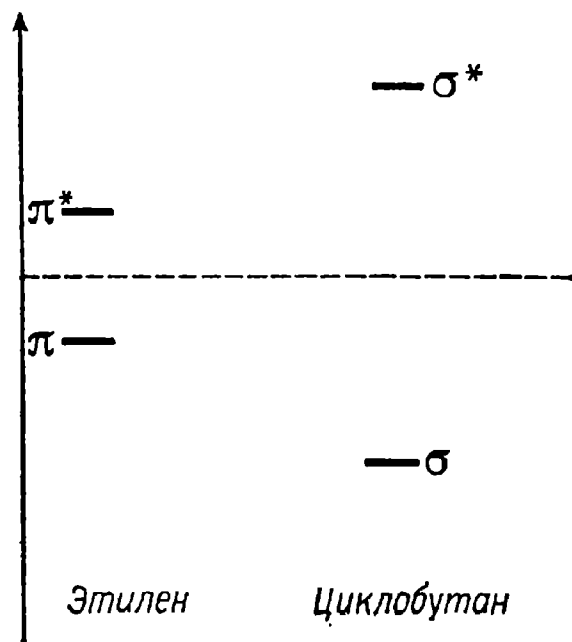


Рис. 35

* Заметим, что в данном случае мы классифицируем МО не по принадлежности их к тому или иному НП группы симметрии молекулы, а выбираем в качестве классификационного признака для орбиталей их поведение при отражении только в некоторых плоскостях симметрии молекулы или переходного состояния.

возможности, возникающие при перекрывании разрыхляющих орбиталей. Они представлены на рис. 36, в и г и, вероятно, не требуют специальных пояснений.

Обратимся теперь к молекуле циклобутана. Связь между атомами углерода в ней осуществляется за

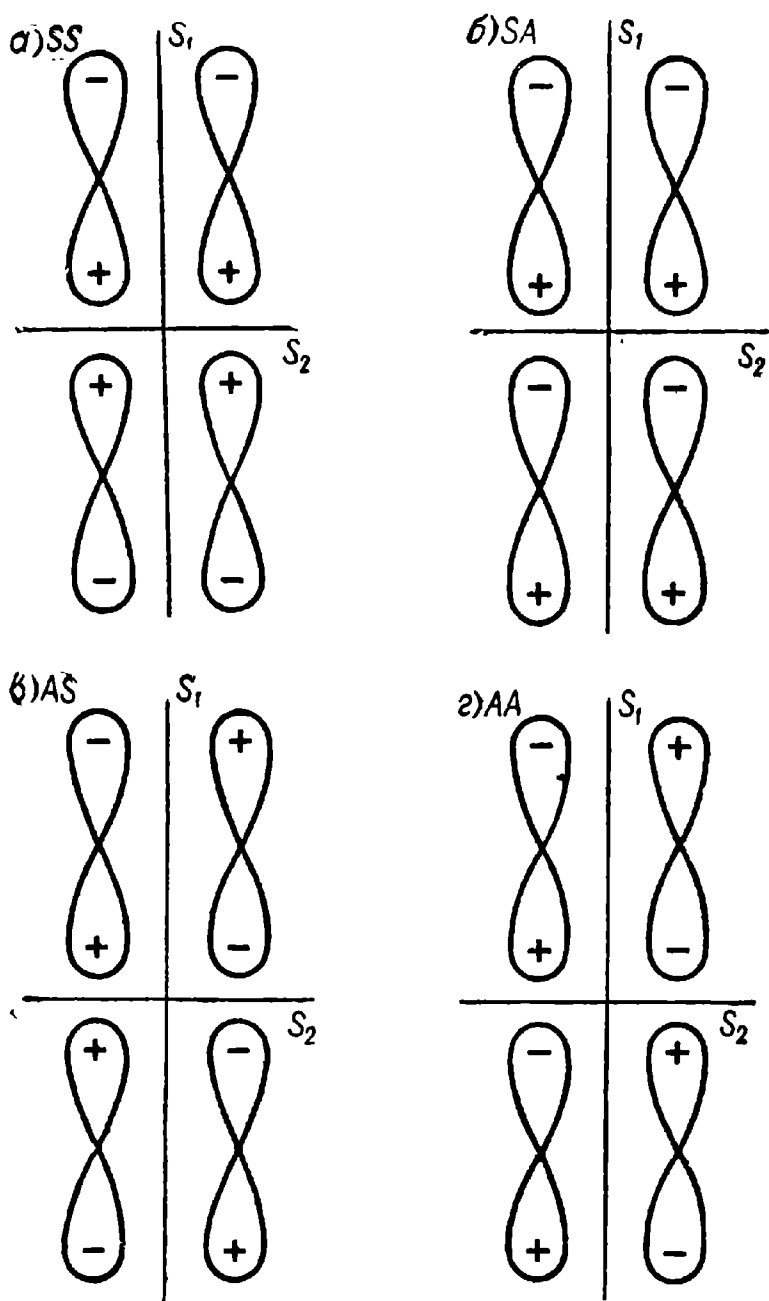


Рис. 36

счет перекрывания гибридных орбиталей, каждая из которых имеет форму несимметричной восьмерки с разными знаками волновой функции на лопастях. Перекрывание этих облаков может осуществляться следующими способами: 1) перекрываются связывающие орбитали (рис. 37, а и б); 2) перекрываются разрыхляющие орбитали (рис. 37, в и г).

Сравним теперь все полученные МО по энергии. Уровень SS системы из двух молекул этилена, находящийся на близком расстоянии, оказывается низшим по сравнению с уровнями SA , AS и AA (см. правую часть рис. 38). Для молекулы циклобутана низшим

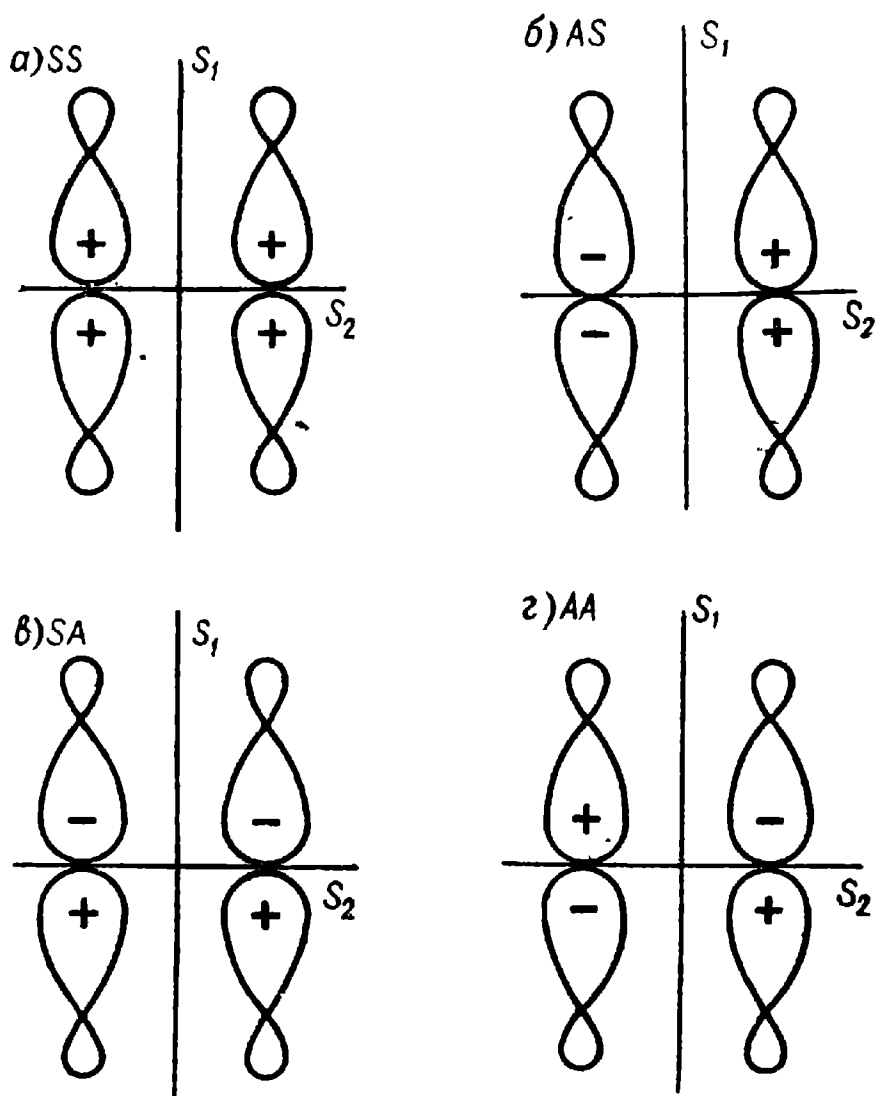


Рис. 37

является также уровень, отвечающий симметрии SS (левая часть рис. 38).

Из этого же рисунка видно, что по мере сближения молекул этилена уровень SA карабкается все выше и выше по энергетической шкале, превращаясь в разрыхляющий, в то время как уровень AS , наоборот, падает вниз, становясь связывающим.

Изображенная на рис. 38 диаграмма называется *корреляционной*. Основой метода, предложенного Вудвордом и Гоффманом, является построение корреляционных диаграмм энергетических уровней продуктов

реакции и исходных реагентов и их анализ по симметрии. Если симметрия высших занятых орбиталей продуктов реакции в основном состоянии коррелирует с симметрией основного состояния исходных веществ, то реакция является термически разрешенной, т. е. может протекать в мягких условиях (термическая реакция). В случае же корреляции основного состояния продуктов реакции с возбужденным состоянием

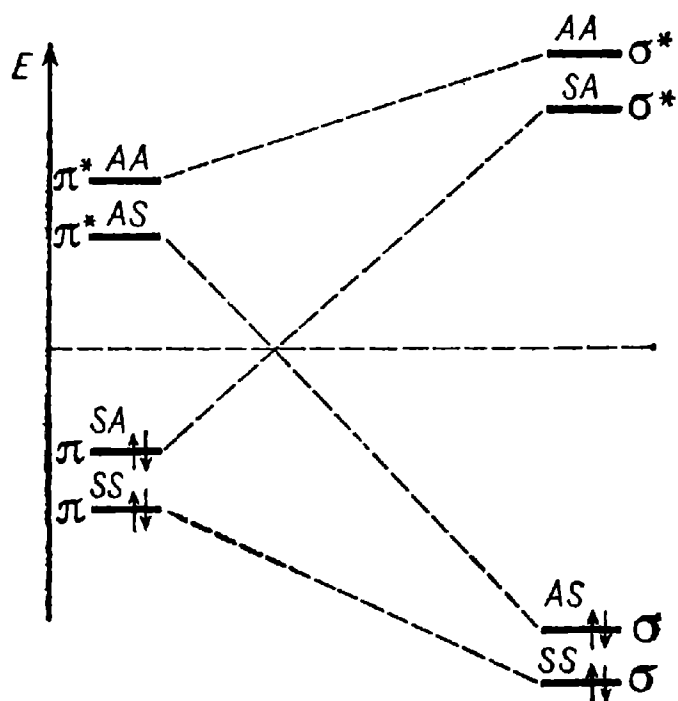
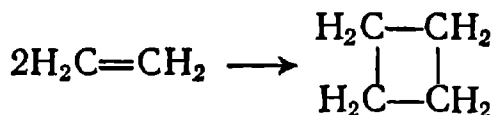


Рис. 38

исходных веществ реакция термически запрещена, но может протекать фотохимически, т. е. при облучении реагентов светом.

Вернемся к нашему примеру. Корреляционная диаграмма, изображенная на рис. 38, показывает, что высшая занятая орбиталь циклобутана, имеющая симметрию AS , коррелирует с разрыхляющей π^*AS -орбиталью системы этилен + этилен. Чтобы орбитальная симметрия сохранялась, необходимо орбиталь π^*AS заселить электронами. С этой целью нужно перевести молекулы этилена в возбужденное состояние, осуществив следующий электронный переход: $\pi SA + 483 \text{ кДж/моль} \rightarrow \pi^*AS$. Тогда в ходе реакции электроны будут переходить между орбиталями одинаковой симметрии (AS).

Приходим к такому выводу: с точки зрения правила сохранения орбитальной симметрии реакция



может протекать только как фотохимическая.

Можно сформулировать следующее общее правило:

а) реакция разрешена термически, если $m + n = 4q + 2$, где m и n — число π -электронов в реагентах, $q = 1, 2, 3, \dots$

б) реакция запрещена термически, если $m + n = 4q$;

в) реакция разрешена фотохимически, если $m + n = 4q$;

г) реакция запрещена фотохимически, если $m + n = 4q + 2$.

В разобранном нами примере: $m = n = 2$, $m + n = 4$ и на основании пунктов б) и в) реакция запрещена термически, но разрешена фотохимически.

**На помощь
приходит
катализ**

Многие реакции, запрещенные по симметрии, легко протекают в присутствии катализаторов, например комплексных соединений переходных металлов. На

чем же основано их действие? В последние годы было высказано предположение о том, что катализатор изменяет симметрию ВЗМО реагирующих молекул.

Проиллюстрируем это на разобранном выше примере образования молекулы циклобутана из двух молекул этилена. Чтобы эта реакция попала в число термически разрешенных по симметрии, необходимо каким-то способом заселить электронами разрыхляющую π^*AS -орбиталь этиленовой системы.

Один способ — облучение реагентов светом — мы уже рассмотрели. Но есть и другой путь заселения орбитали π^*AS — он связан с применением комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Функция металла заключается в том, что он удаляет электроны с орбитали πSA и заселяет электронами орбиталь π^*AS . При этом, во-первых, в процессе реакции должен образоваться переходный

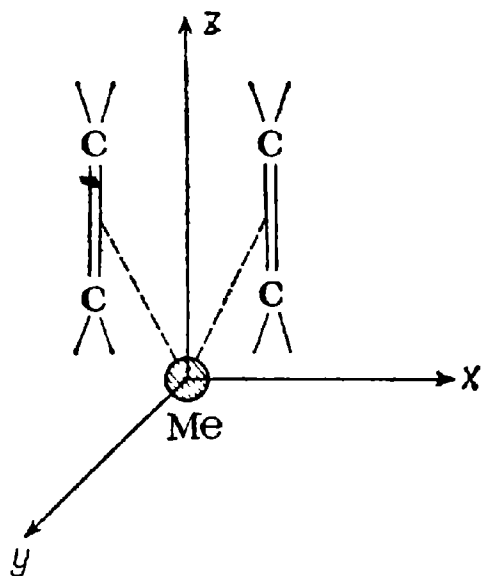


Рис. 39

комплекс металл — две молекулы этилена, в котором электронная пара могла бы переходить с ВЗМО этилена, т. е. с орбитали πSA , на подходящую по симмет-

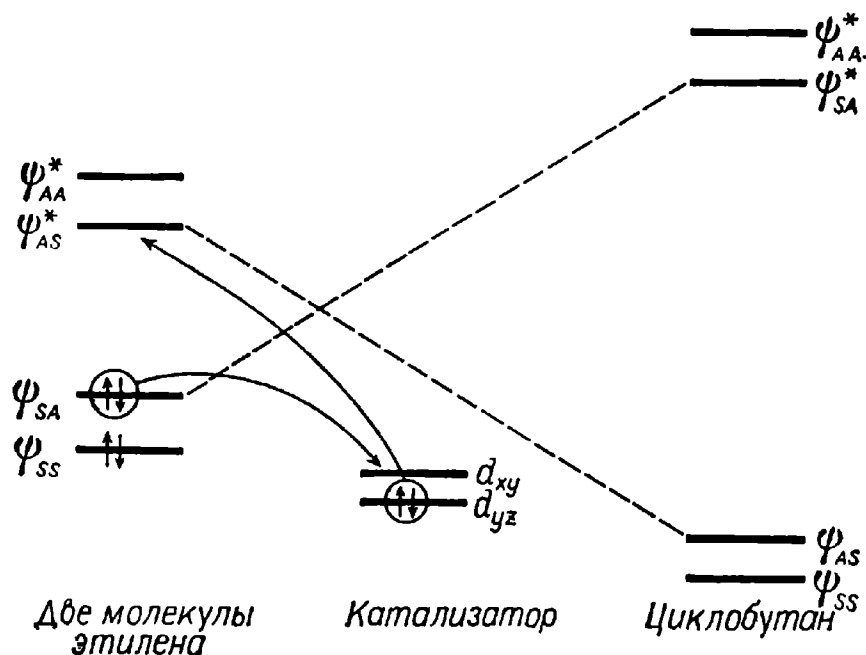


Рис. 40

рии d -АО металла. При выбранной системе координат (рис. 39) между орбиталями существует следующее соответствие по симметрии:

Симметрия МО двух молекул этилена	Симметрия d -АО металла
SS	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$
SA	d_{xy}
AS	d_{yz}
AA	d_{xz}

Следовательно, с орбитали πSA электроны будут переходить на d_{xy} -АО металла.

Во-вторых, металл должен содержать, наряду со свободной d_{xy} -АО, еще занятую d_{yz} -АО. Тогда вследствие взаимодействия между орбиталями $\pi^* AS$ и d_{yz} произойдет «перекачивание» электронов с металла (с его d_{yz} -АО) на $\pi^* AS$ -МО этиленовой системы (рис. 40).

————— ✱ —————

Разумеется, указанные выше примеры не исчерпывают всего многообразного применения теории симметрии в химической кинетике. Вокруг правил Вудворда — Гоффмана не прекращаются дискуссии. Использование теории симметрии в химической кинетике позволяет не только получить новую информацию о механизмах химических реакций, но и дает возможность взглянуть с новой, более фундаментальной точки зрения на давно известные явления и процессы.

Симметрия — в широком или узком смысле в зависимости от того, как вы определите значение этого понятия, — является той идеей, посредством которой человек на протяжении веков пытался постичь и создать порядок, красоту и совершенство.

Г. Вейль

Симметрия — ВРЕМЕНА АПОКРИФИЧЕСКИЕ

Известный советский ученый академик В. И. Вернадский писал о том, что понятие симметрии возникло при изучении живых организмов и живого вещества. Сам термин связывался с представлениями о красоте и гармонии еще великими греческими ваятелями и архитекторами. В античном искусстве, философии и науке мы можем найти многочисленные примеры и упоминания о симметрии. Ко времени Пифагора (род. ок. 530 г. до н. э.) это понятие уже стало привычным, причем греки понимали симметрию не только как геометрическое свойство, но и как нечто соразмерное, пропорциональное и гармоническое в объекте, как способ согласования частей, закон их объединения в единое целое. Пифагорейцы выделяли, к примеру, десять пар противоположностей: четный — нечетный, прямое — кривое, истина — ложь и т. д. И среди них — противоположность правого и левого, предмета и его зеркального отражения. Изучение этой противоположности не раз затем привлекало внимание ученых, и сегодня, в современной физике элементарных частиц, эта проблема — одна из центральных.

Другой древнегреческий философ — Платон (род. ок. 430 г. до н. э.) полагал, что окружающий мир состоит из четырех элементов: земли, воды, огня и воздуха. Элементы эти, соединяясь в определенных пропорциях, образуют весь окружающий нас мир. Все четыре исходных элемента обладают, по Платону, определенной геометрической формой: Земля представляет собой куб, огонь — тетраэдр, вода — икосаэдр и воздух — октаэдр. Отсюда и произошло выражение — «тела Платона».

Древнегреческие атомисты Левкипп (V в. до н. э.) и Демокрит (род. ок. 470 г. до н. э.) приписывали атомам, помимо размеров, веса и других свойств, еще и геометрическую форму. Но в отличие от Платона, они считали, что их «кирпичики мироздания» обладают бесчисленными формами, имеющими различную симметрию, — шаровидную, пирамидальную и т. д., или вообще могут иметь неправильную форму.

Древние математики (особенно греческие) хорошо изучили разного рода многоугольники и многогранники и, в частности, пять правильных платоновых тел.

Таким образом, учение о симметрии с давних времен развивалось по трем направлениям — философскому, естественнонаучному и математическому. Мы остановимся далее только на двух последних.

ЗАВЕЩАНИЕ ЭВАРИСТА ГАЛУА

«Избранник богов»

Около 100 лет идея группы пробивала себе дорогу в математических трактатах — от Жозефа Луи Лагранжа, стихийно применявшего ее для решения алгебраических уравнений (1771 г.), через работы итальянца Паоло Руффини (1799 г.) и норвежца Нильса Генрика Абеля (1824 г.) к исследованиям великого французского математика Эвариста Галуа (1830 г.), у которого идея группы используется уже достаточно сознательно, — им же был введен и сам термин.

Исполненная трудностей и лишений, жизнь Галуа (1811—1832) трагически оборвалась на дуэли, когда ему шел всего 21 год. Накануне дуэли Галуа написал одному из друзей о своих открытиях. Письмо заканчивалось такими словами: «Ты публично попросишь

Якоби или Гаусса дать заключение не о справедливости, а о значении этих теорем. После этого, я надеюсь, найдутся люди, которые сочтут нужным расшифровать всю эту галиматью».

Эта «галиматья» содержала в себе основу современной алгебры. Но письмо Галуа, видимо, не попало ни к Гауссу, ни к Якоби. Много лет спустя французский математик Камилл Жордан, изучая архив другого выдающегося математика прошлого века — Огюстена Коши, обнаружил в нем письмо Галуа. Жордан сразу понял значение найденного им документа.

Эрлангенская программа

Здесь следует сказать несколько слов о состоянии математики в 70-х годах прошлого века. К 1870 г. математика разрослась в огромное здание, каждая часть которого, однако, была обособлена, не связана общими идеями с другими частями, так что только немногие математики могли работать сразу в нескольких областях своей науки. Как видим, проблему узкой специализации нельзя считать детищем только XX века. Но наука, особенно теоретическая, не может долго находиться в таком «раздробленном» состоянии; раздробленность порождает стремление найти некоторые принципы и теории, объединяющие различные ее разделы. Одной из таких объединяющих теорий была теория групп, развитие которой в последние три десятилетия прошлого века связано, главным образом, с именами крупнейшего немецкого математика Феликса Клейна и норвежского математика Мариуса Софуса Ли. Оба они встречались в 1870 г. с К. Жорданом, обратившим их внимание на исследования Галуа, и с тех пор теория групп стала в их творчестве центральной: Ф. Клейн в основном сосредоточился на дискретных группах, М. С. Ли — на непрерывных.

Несколько раньше, в 1854 г., английский математик Артур Кэли установил некоторые важные свойства конечных групп. Кроме того, он был одним из создателей матричного исчисления, оказавшего столь необходимым для дальнейшего развития теории групп.

В 1872 г. Клейн стал профессором в университете немецкого города Эрлангена. В своей вступительной лекции он разъяснил важность понятия группы для математики и в особенности для геометрии. Обычно

под группой симметрии какой-либо геометрической фигуры понимали множество всех ее самосовмещений. Клейн же положил соображения симметрии в основу классификации не геометрических объектов, а самих «геометрий», пришедших в прошлом веке на смену единой (и казалось — единственной!) античной геометрии Эвклида. Эта лекция Клейна, вошедшая в историю науки под названием «Эрлангенской программы», оказала колоссальное влияние на развитие как математики, так и теоретической физики в последующие десятилетия.

Здесь мы оборвем хронологическую нить нашего рассказа с тем, чтобы вернуться к вопросам, несколько более близким к химии.

НЕЭВКЛИДОВЫ ГЕОМЕТРИИ И ХИМИЯ

**Необычная
симметрия
атома водорода**

Выдающийся советский физик академик А. А. Мигдал высказал как-то замечательную мысль о том, что «красота науки не только и даже не столько в логической стройности, но в богатстве связей». Теория симметрии — яркий тому пример. Казалось бы, что может быть общего между столь различными на первый взгляд вещами: неэвклидовы геометрии и химия? Однако при более внимательном рассмотрении заголовок этот не покажется столь неожиданным.

В нашей брошюре (да и в подавляющем большинстве солидных монографий, где идет речь о применении теории групп в квантовой химии) преобразование симметрии рассматривается как один из частных случаев геометрических преобразований в обычном трехмерном пространстве. Однако существуют такие системы (с некоторыми из них мы познакомимся ниже), для объяснения всех свойств которых чисто геометрических преобразований (вращений, отражений и т. д.) не хватает. Примером такой системы может служить атом водорода. Хорошо известно, что состояние электрона в водородном атоме описывается четырьмя квантовыми числами: главным n , побочным l , магнитным m и спиновым m_s . Но энергия электрона зависит только от одного из них — от n :

$$E_n = - \frac{13,6}{n^2} \text{ эВ}$$

Таким образом, по остальным квантовым числам имеется вырождение. С чем же оно связано? В гл. II мы уже говорили о том, что кратность вырождения энергетических уровней зависит от симметрии системы. Группа симметрии атома водорода — это непрерывная группа $O(3)$, т. е. уравнение Шредингера и определяемая им структура энергетических уровней остаются неизменными — или, как говорят, инвариантными — относительно любых вращений в обычном трехмерном пространстве. Иными словами, группа симметрии атома водорода совпадает с группой симметрии шара — как его ни поверни, он все время будет совмещаться сам с собой. Вот именно эта «шарообразность» атома водорода и приводит к тому, что энергия не зависит от магнитного квантового числа m . Это было установлено в первые же годы существования квантовой механики (1925—1926 гг.).

Но почему энергия не зависит от l , оставалось неясным до 1935 г. Из общих соображений симметрии следовало ожидать, что независимость энергии электрона от l также объясняется наличием некоторой группы преобразований симметрии. Но какой именно группы? Вот в чем состоял вопрос. Ответ на него был найден советским академиком В. А. Фоком, который показал, что полная группа симметрии атома водорода, объясняющая все его свойства, включая и вырождение по l , совпадает с группой вращений четырехмерного шара, т. е. наряду с чисто геометрическими преобразованиями содержит преобразования симметрии более общего, более абстрактного, а потому и менее наглядного, типа. Группу симметрии четырехмерного шара обычно обозначают символом $O(4)$.

**Пространство
Фока**

Для того, чтобы связать теорию атома водорода с симметрией четырехмерного шара, Фок записал уравнение Шредингера не в обычных пространственных координатах x, y, z , а в особых введенных им координатах, зависящих от компонент импульса электрона p_x, p_y и p_z . Статья Фока называлась «Атом водорода и неевклидова геометрия». Оказывается, когда электрон связан с ядром и его энергия принимает лишь определенные значения, т. е. квантуется, введенное Фоком абстрактное «пространство импуль-

сов» имеет геометрию Римана, а если электрон удаляется от ядра и энергия его может принимать любое значение, то импульсное пространство подчиняется законам геометрии Лобачевского. Обе геометрии отличны от обычной евклидовой *.

Симметрия Периодической системы

Из сказанного ясно, что атом водорода обладает «скрытой» симметрией четырехмерного шара. Волновые функции, описывающие состояние электрона в атоме водорода должны, следовательно, преобразовываться по неприводимым представлениям группы $O(4)$.

В последние годы теоретико-групповые методы использовались рядом ученых, в том числе и советских, при рассмотрении Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Группы, которые позволяют выявить «скрытую» симметрию системы, имеют очень сложную математическую природу. Элементами таких групп являются не обычные операции симметрии, описанные в гл. I и II, а линейные преобразования («повороты») в абстрактном n -мерном пространстве. Не будем вдаваться в математические подробности — скажем лишь о некоторых результатах.

Атомы химических элементов можно рассматривать как различные «состояния» некоторой воображаемой атомной системы, подобно тому как статистика рассматривает не каждого отдельного человека, а «душу населения», «человека вообще».

Теория групп позволяет объединить химические элементы в определенные совокупности (мультиплеты). Элементы, попавшие в один и тот же мультиплет, обладают какими-либо сходными свойствами. Каждому мультиплету соответствует определенное НП. Чем-то это напоминает знакомую нам классификацию энергетических уровней по НП точечной группы симметрии молекул: совокупность из f -сходных элементов аналогична f -кратно вырожденному энергетическому уровню. При этом можно разбить элементы на

* О неевклидовых геометриях и их создателях читатель сможет прочитать в книге А. Ливановой «Три судьбы. Постигание мира». М., «Знание», 1969, 352 с.

привычные «менделеевские» группы и периоды, а можно, например, выделить элементы, у которых сумма $n + l$ четная, и элементы, для которых эта сумма нечетная (n и l — главное и побочное квантовые числа валентных электронов).

Интересно, что непрерывные группы, которые в свое время изучал М. С. Ли, широко используются в современной физике, в частности при классификации элементарных частиц. Вопрос о систематике элементарных частиц — один из наиболее сложных, и достигнутые в этой области успехи связаны главным образом с использованием непрерывных групп Ли. И классификация элементарных частиц, и Периодическая система покоятся, по современным представлениям, на одном и том же математическом фундаменте. Ведь любая научная классификация в конечном счете основана на выявлении свойств симметрии классифицируемых объектов. Пусть даже исследователь и не применяет (как, например, не применял Д. И. Менделеев) сознательно и в явном виде методов теории групп, все равно, групповая основа классификации рано или поздно проявится, потому что классификация предполагает группировку объектов по общности их свойств или строения и сохранение этой общности при каких-либо изменениях — будь то геометрические преобразования или переход от одного химического элемента к другому, например от Li к Na и далее к K, Rb, Cs и Fr.

**Попробуем
взглянуть
в будущее!**

Заканчивая наш разговор о выявлении «скрытых» симметрий, отметим, что в 1966 г. советскими физиками С. П. Аллилуевым и А. В. Матвеевко было доказано, что молекулярный ион водорода H_2^+ также обладает более высокой симметрией, нежели геометрическая $D_{\infty h}$.

Мы уже видели, что теория строения молекул явилась той областью, где групповые методы нашли широкое применение (классификация и расщепление энергетических уровней, правила отбора и т. д.). Но при этом использовались в основном сравнительно простые точечные группы, применение которых было навеяно формой ядерного полиэдра. Как знать, возможно, уже в недалеком будущем использование

более высоких симметрий позволит получать новую важную информацию о строении и свойствах молекул?..

ИДЕЯ СИММЕТРИИ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ

Пожалуй, первыми симметричными объектами природы, привлечшими внимание исследователей, были кристаллы, которые, по выражению великого русского кристаллографа Е. С. Федорова, «блещут своей симметрией». Именно изучение кристаллов привело к понятиям об осях и плоскостях симметрии, а также к пониманию того, какие симметрии возможны в окружающей нас неживой природе. И хотя описание кристаллических тел и выходит за пределы этой брошюры, расскажем — очень коротко — об основных событиях и датах в истории кристаллографии*.

**Новогодний
подарок
Иоганна Кеплера**

В 1611 г. в Германии вышла книга великого немецкого астронома Иоганна Кеплера «Новогодний подарок, или о шестиугольном снеге». Вероятно, это было первое сочинение по кристаллографии. Написанная в оригинальной, полушутливой форме (Кеплер рассказывает о своих размышлениях по дороге к одному королевскому советнику, которому он должен был преподнести новогодний подарок), книга содержит множество гениальных догадок о строении кристаллов. Прежде всего, Кеплера интересовало, почему не выпадают пятиугольные и семиугольные снежинки, а только шестиугольные. Если перевести вопрос Кеплера на более современный научный язык, то он состоит в следующем: почему в неживой природе отсутствуют оси симметрии пятого и седьмого порядков? В общем виде эта задача была решена только спустя 200 с лишним лет выдающимся французским кристаллографом Огюстом Браве.

Кроме того, в небольшом трактате Кеплера содержатся идеи о различных способах плотной упаковки частиц, слагающих кристалл. Ученый подметил также сохранение угла в 60° между отдельными лучиками у снежинок.

* Подробнее на эту тему написано в брошюре Р. В. Богданова «От молекулы к кристаллу». Л., «Химия», 1972.

Позже, в 1669 г., датский учёный Нильс Стенсен (его часто называют на латинский манер Стено или Стеноном) установил закон постоянства граничных углов в кристаллах. Правда, справедливость своего открытия Стенсен продемонстрировал на одном единственном примере горного хрусталя, да и сама формулировка закона дана не в основном тексте работы, а в приложениях, причем в виде подписей к рисункам. Все это привело к тому, что на закон Стенсена современники не обратили должного внимания и позднее другие исследователи не раз открывали его заново. Окончательная, четкая и ясная, формулировка закона постоянства граничных углов была дана в 1783 г. французским кристаллографом Жаном Батистом Луи Роме де Лилем (1736—1790).

Следующее крупное обобщение связано с именем другого французского ученого — Рене Жюста Гаюи* (1743—1822), открывшего закон целых чисел. По этому закону, положение в пространстве любой грани кристалла может быть выражено тремя целыми числами.

Вероятно, открытие этого закона оказало сильное влияние на работы выдающегося английского ученого, основателя атомной теории Джона Дальтона (1788—1844), который в 1802—1808 гг. открыл закон кратных отношений в химии. Дальтон бывал в Париже и слушал лекции Гаюи.

Дальтон считал, что атомы в химическом соединении должны располагаться симметрично. Надо сказать, что по мере проникновения в химию атомистических представлений многие ученые полагали, что одинаковые по своим свойствам части химических молекул имеют и одинаковое, симметричное расположение. Даже в способе написания формул, в особенности формул органических соединений, отразилась впоследствии эта мысль. Так, например, в формуле уксусной кислоты CH_3COOH различие между двумя атомами углерода указано тем, что символ C употреблен 2 раза. То же самое можно сказать и про атом кислорода. А вот четыре атома водорода рассортированы

* Правильнее — Аюи.

иначе: три атома, сходные по своим функциям, отражены одним символом, а тот атом водорода, который отвечает за кислотные свойства молекулы, обозначен отдельно.

Среди химиков, да и не только химиков, долго существовало мнение или, по крайней мере, интуитивное предположение о том, что в природе существует закон максимальной симметрии. Часто это убеждение способствовало правильному угадыванию геометрии молекул, но, тем не менее, такого закона в природе не существует.

Красота и сила теории симметрии не в том, что есть некий закон максимальной симметрии, а в том, что существуют законы, связывающие симметрию соединения с его электронным строением и свойствами, а также в том, что в характеристику каждого явления входят элементы симметрии. Но, разумеется, в начале прошлого века это еще не могло быть понято. Даже обычная геометрическая симметрия первоначально связывалась только с плоскостями симметрии. Оси симметрии были введены в 1809 г. немецким ученым Х. С. Вейсом (1780—1856).

Вейс с самого начала своей научной деятельности понял превосходство точной математизированной кристаллографии Гаюи над словесными описаниями кристаллов у большинства других исследователей. Понятие об оси симметрии Вейс положил в основу своего учения. Хотя, если говорить строго, те оси, о которых писал Вейс, не были осями симметрии в современном понимании, да и сама идея о различных типах симметрии кристаллов еще только витала в воздухе.

В 1815 г. Вейс ввел понятие о кристаллических системах-сингониях. Это было первым шагом в классификации кристаллических тел на основе их симметрии.

**Магическое
число
кристаллографии** В 1820 г. в немецком «Физическом словаре» появилась статья Гесселя (1796—1872) с коротким, как и подобает словарю, названием — «Кристалл». Это было прекрасное, глубокое исследование, где впервые была дана классификация геометрических фигур по их принадлежности к той или иной точечной группе симметрии. Гессель классифицировал

не только кристаллы, его интересовали вообще многогранники, и потому его работа имеет еще и общегеометрическое значение. Он показал, что в кристаллических многогранниках возможны 32 вида симметрии, т. е. все богатства царства кристаллов можно распределить по 32 точечным группам симметрии. К сожалению, Гёсселю не повезло — его работы не получили должной оценки и признания современников, о нем вспомнили через много лет после его смерти.

В 1869 г. 32 вида симметрии кристаллов были заново установлены русским ученым А. В. Гадолиным, который был удостоен за это Ломоносовской премии Академии наук.

Подлинным триумфом геометрической кристаллографии было открытие в 1890—1891 гг. 230 пространственных групп симметрии. Это было сделано почти одновременно и независимо друг от друга русским кристаллографом Е. С. Федоровым (геометрическим путем) и немецким математиком А. Шенфлисом (на основании теории групп).

Итак, учение о симметрии во второй половине прошлого века прочно вошло в науку о кристаллах. По словам академика В. И. Вернадского, в прошлом веке получила развитие «только та часть явлений симметрии, которая касалась кристаллографии и которая потом распространилась на стереохимию». Иными словами, учение о симметрии, охватив мир кристаллов, стало проникать в мир молекул. Впервые необходимость использования симметрии для объяснения свойств молекул была глубоко осознана великим французским ученым Луи Пастером (1822—1895).

**Загадка
винного камня** Первая работа Пастера, посвященная оптическим свойствам органических веществ, появилась в 1848 г. Само явление оптической активности было открыто гораздо раньше, в 1815—1817 гг. французским ученым Био. Суть его состоит в том, что свет, проходя через некоторые вещества, может, говоря современным языком, изменять направление поляризации, т. е. направление вектора электрического поля в световой волне. Так, например (по данным немецкого химика Е. Митчерлиха), двойные натриево-аммониевые соли винной кислоты вращают плоскость поляризации света впра-

во, тогда как аналогичные соли виноградной кислоты не вращают плоскости поляризации.

Проверяя результаты Митчерлиха, Пастер обнаружил, что кристаллы солей виноградной кислоты существуют в двух зеркальных формах, одна из которых дает в растворе правое вращение (как и винная кислота), а другая — левое. Митчерлих же имел дело со смесью право- и левовращающих форм и потому считал соль виноградной кислоты оптически неактивной.

Как и всякое открытие в науке, работа Пастера поставила больше вопросов, чем дала ответов. Главный вопрос: какова же причина того, что одни молекулы оказываются оптически активными, а другие нет?

**«Диссимметрия
творит
явление»**

Около 10 лет потратил Пастер на поиски ответа. Оптическая активность веществ, сделал он вывод, связана с несимметричным строением их молекул, с их «диссимметрией»: молекула будет оптически активна лишь тогда, когда ее структуру нельзя точно совместить с ее зеркальным отражением. Возникнуть же диссимметрия может по таким причинам: или молекула имеет спиралевидную структуру (по словам Пастера, атомы могут быть сгруппированы, «следуя поворотам правой ушной раковины») или атомы расположены в вершинах неправильного тетраэдра.

Это пастеровское «или... или» породило два направления в теории оптической активности. Первое «или» легло в основу физической теории, развитой немецким физиком П. Друде. Второе способствовало созданию стереохимии, начало которой было положено еще работами французского химика Ж. А. Ле Беля и голландского ученого Я. Г. Вант-Гоффа. Пастер писал: «Вселенная есть диссимметричный ансамбль. Я полагаю, что жизнь в том виде, как мы ее знаем, должна быть функцией диссимметрии мира или следствий, из нее вытекающих».

**Асимметричные
атомы**

Основные положения стереохимической теории Вант-Гоффа и Ле Беля сводились к следующему:

1) атом углерода четырехвалентен и его четыре валентности направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого помещен углеродный атом;

2) в случае, когда четыре валентности атома углерода насыщены четырьмя различными одновалентными группами ($CR_1R_2R_3R_4$), можно получить два различных тетраэдра, которые представляют собой зеркальные отражения друг друга и не могут быть совмещены;

3) всякое органическое соединение, которое вызывает в растворе отклонение плоскости поляризации, обладает асимметрическим атомом углерода*;

4) производные оптически активных соединений теряют вращательную способность, когда исчезает асимметрия у всех атомов углерода.

Как видно, все положения стереохимической теории Вант-Гофф и Ле Бель связывали целиком и полностью с соединениями углерода. Но уже в 1875 г., т. е. через год после зарождения стереохимии, один из профессоров физики Утрехтского университета обратился к Вант-Гоффу с «Открытым письмом», в котором указывал, что теория непременно должна быть распространена и на соединения других элементов и прежде всего на соединения азота. Аналогичные мысли высказывали и другие ученые.

Первые стереохимические модели соединений азота, в частности NH_4Cl , принадлежат самому Вант-Гоффу, но в будущем они себя не оправдали.

В 1890 г. появилось исследование А. Ганча** и А. Вернера^{3*}, посвященное пространственному положению атомов в азотсодержащих молекулах. Основная идея их работы состояла в том, что три валентности атома азота в некоторых соединениях направлены к углам (в общем случае неправильного) тетраэдра, четвертый угол которого занимает сам атом азота.

Что же касается оптической активности, то вывод о том, есть она или нет, сделать уже было нетрудно:

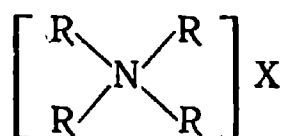
* Асимметрическим Вант-Гофф называл атом углерода, соединенный с четырьмя различными заместителями.

** Артур Рудольф Ганч (1857—1935) — немецкий химик-органик. Известен своими исследованиями в области химии азотсодержащих соединений.

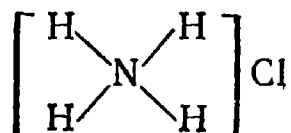
^{3*} Альфред Вернер (1866—1919) — выдающийся швейцарский химик, основоположник координационной теории и стереохимии соединений азота. Лауреат Нобелевской премии по химии (1913 г.).

соединения типа $NR_1R_2R_3$, т. е. соединения с асимметрическим атомом азота, должны быть оптически активны.

Аммониевые соли, по Вернеру, имели такое строение:



Это значит, что молекулу NH_4Cl можно изобразить так:



При этом предполагалось, что радикал также имеет тетраэдрическую конфигурацию.

Уже в конце прошлого века и в начале нынешнего стереохимия, а с ней и теория оптической активности, применялась при изучении соединений серы, селена, олова, кремния и фосфора. В 1893 г. А. Вернер писал: «Рядом со стереохимией соединений углерода и соединений азота становится теперь стереохимия соединений кобальта и соединений платины». Это было началом координационной теории, создателем которой был А. Вернер. Он применил стереохимические идеи к объяснению свойств комплексных соединений. При этом круг используемых типов симметрии расширился, стали изучаться октаэдрические — например, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — и квадратные — соединения $Pt(II)$ — комплексы. Важнейшим результатом теории Вернера было правильное предсказание оптической изомерии комплексных соединений.

**Уточнения
Вольдемара
Фохта**

В 1905 г. немецкий физик Вольдемар Фохт существенно расширил и уточнил теорию оптической активности. Он сформулировал три условия, при соблюдении которых молекула обладает оптической активностью: в ней должны отсутствовать а) центр симметрии, б) плоскость симметрии и в) зеркально-поворотная ось.

В гл. I мы видели, что наличие у молекулы зеркально-поворотной оси второго порядка эквивалентно

присутствию у нее центра инверсии:

$$i \equiv S_2$$

К этому можно добавить, что S_1 эквивалентна наличию плоскости симметрии, т. е. $S_1 = \sigma$.

В самом деле: $S_n = C_n \sigma_h$, т. е. при $n = 1$ $S_1 = C_1 \sigma_h$. Но $C_1 = E$, поэтому $S_1 = E \sigma_h = \sigma_h$.

Поэтому приведенные выше три условия с математической точки зрения можно заменить одним — последним.

Иногда химики, особенно органики, пользуются более простым критерием Вант-Гоффа: если в молекуле есть асимметрический атом, то она может существовать в виде зеркальных, или, как чаще говорят, оптических изомеров. Но это условие, строго говоря, не является ни необходимым, ни достаточным. Можно, к примеру, построить 7 различных пространственных моделей гексахлорана ($C_6H_6Cl_6$), среди которых будут и оптические изомеры, хотя асимметрических атомов углерода здесь нет.

Выбор Природа очень богата оптическими
делает природа изомерами, причем, как правило, одни молекулы существуют в виде «левых» форм, другие — в виде «правых». Так, известны две формы аспарагина: один — левовращающий (он безвкусен), другой — правовращающий (сладкий на вкус); существуют два никотина (из которых один более ядовитый), два адреналина (различающихся по силе своего воздействия на нервную систему) и т. д. Всем хорошо известна колоссальная биохимическая роль аминокислот — строительного материала для синтеза белков. Оказывается, что большинство природных аминокислот являются «левовращающими».

Причины такого «одностороннего» выбора природы пока неизвестны. Предполагают, что зеркальная диссимметрия в живой природе объясняется историческими причинами (например, вращением Земли или случайным скоплением «левого строительного материала» в той части планеты, где впервые возникла жизнь, и т. д.), но детального и обоснованного ответа пока не дано.

«Групповая чума» Теория групп начала активно использоваться в квантовой механике (а затем и в квантовой химии) со второй половины 20-х годов. Пионерами в этом деле были такие выдающиеся ученые, как физик Э. Вигнер, математики Г. Вейль* и Б. А. Ван-дер-Варден**. Вигнер, получивший в 1963 г. за работы по применению теоретико-групповых методов в квантовой механике Нобелевскую премию, разработал в 1927—1930 гг. некоторые правила систематики энергетических уровней в атомах. Однако сначала Вигнер не учитывал наличия у электронов спина. Несколько позже ему удалось совместно с выдающимся математиком нашего века фон Нейманом^{3*} построить полную классификацию всей системы атомных термов (с учетом спина).

Теория групп использовалась также многими учеными при разработке двух основных методов квантовой химии — метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Заслуга внедрения в теоретическую химию соображений симметрии принадлежит немецким физикам Г. Бете, Ф. Хунду^{4*}, В. Гайтле-

* Герман Вейль (1885—1955) — величайший математик нашего века. Исследования Вейля посвящены теории чисел, алгебре, геометрии, основаниям математики. Для научного творчества Вейля характерен глубокий интерес к проблемам теоретической физики и химии. Ряд его работ посвящен разработке теории химической связи с точки зрения теории групп.

** Бартел Лендерт Ван-дер-Варден (род. 1903 г.) — голландский математик и историк науки. Работал в университетах Лейпцига, Амстердама и Цюриха. Основные труды относятся к алгебре, алгебраической геометрии и теории групп. Его исследования завершили период создания современной алгебры.

^{3*} Иоганн фон Нейман (1903—1957) — выдающийся математик, родился и учился в Венгрии, преподавал в Берлине, с 1930 г. работал в США. Один из основоположников функционального анализа и ряда областей современной математики (математическое программирование, теория игр, теория автоматов), участвовал в создании первых ЭВМ. Внес большой вклад в разработку математических основ квантовой механики.

^{4*} Фридрих Хунд (род. 1896 г.) — немецкий физик, один из основоположников метода молекулярных орбиталей. Основные работы посвящены квантовой теории атомов и молекул, Периодической системе Д. А. Менделеева, спектроскопии.

ру*, советскому физiku Ю. Б. Румеру, американским ученым Р. Малликену и Д. Ван-Флеку. Однако необходимость изучать теорию групп не привела в восторг многих исследователей. В научной литературе 30-х годов появился даже такой термин: «групповая чума». Надо сказать, что отрицательное отношение к теории групп было связано еще с тем, что многие результаты удавалось получить обычными вычислительными методами.

**Остаршаяся
в тени**

Возможно, что из-за этого предвзятого отношения к теории групп большинство ученых не обратило внимания на появившуюся в 1929 г. работу немецкого теоретика Г. Бете, в которой была развита теория кристаллического поля (ТКП).

Основная идея ТКП, что ион металла в комплексе находится под действием электрического поля лигандов, которое вызывает расщепление его энергетических уровней, принадлежит французскому химику и спектроскописту Жану Беккерелю — сыну первооткрывателя радиоактивности Анри Беккереля. Но Ж. Беккерель высказал только идею, в то время как Бете создал строгую теорию, построенную с помощью математической теории групп. И вот что пишет в своих воспоминаниях один из основателей современной квантовой химии Джон Ван-Флек: «Мне особенно запомнилась прогулка с Крамерсом** вдоль дюн в Голландии. Он рассказал мне о замечательной теоретико-групповой работе Бете... Я почувствовал, что за время одной этой прогулки узнал больше, чем за все остальное время своей стажировки в Европе».

Используя ТКП, Ван-Флек объяснил в 1932 г. многие магнитные свойства комплексных соединений.

* Вальтер Гайтлер (род. 1904 г.) — немецкий физик, один из создателей современной теории химической связи. Один из первых начал применять теорию групп в квантовой химии, что дало ему возможность сформулировать основные положения теории электронного строения молекул в рамках метода ВС. Ряд работ Гайтлера посвящен квантовой теории излучения и космическим лучам. Работал в университетах Германии и Англии.

** Хендрик Крамерс (1894—1952) — голландский физик, известен своими работами в области квантовой механики и теории атомных спектров.

В том же году американский физик Ч. Гортер обнаружил, что электростатическое поле, создаваемое лигандами, тетраэдрически расположенными вокруг центрального иона, приводит к таким же энергетическим уровням, что и поле октаэдрической симметрии, но с обратным порядком уровней.

В работах Ван-Флека и Малликена метод ЛКАО МО был впервые применен для исследования комплексов переходных металлов и других соединений. При этом теория симметрии использовалась для классификации молекулярных орбиталей.

В современной квантовой химии теория симметрии дает надежную основу для описания, классификации и интерпретации огромного количества экспериментальных данных. Язык и методы теории симметрии все больше завоевывают умы химиков нашего времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наш рассказ подошел к концу. Мы видели, что изучение электронной структуры молекул в значительной степени основано на исследовании их свойств симметрии. Приводим схему, отражающую (разумеется, далеко не полно) основные направления использования идей теории симметрии в теоретической химии и подводящую до некоторой степени итог нашего краткого путешествия в мир молекул — см. следующую страницу.



Группа — множество любых элементов, которые удовлетворяют следующим условиям: 1) каждой упорядоченной паре элементов a и b этого множества ставится в соответствие некоторый элемент c , также принадлежащий данному множеству (правило группового умножения), 2) групповое умножение ассоциативно, 3) существует единичный элемент, 4) существует обратный элемент для каждого элемента группы (стр. 10).

Групповые орбитали — орбитали, преобразующиеся по какому-либо из неприводимых представлений группы симметрии (стр. 70).

Матрица — совокупность чисел (вещественных или комплексных), записанных в виде таблицы (стр. 24).

Неприводимое представление — такое представление группы, для которого не существует никакого алгебраического преобразования, способного привести к новым представлениям группы с матрицами, имеющими меньшую размерность (стр. 31, 32).

Операция симметрии — такая операция, которая после ее применения к какому-либо предмету приводит к новой его ориентации в пространстве, неотличимой от исходной и совмещаемой с ней (стр. 6, 7).

Представление группы — любое множество квадратных матриц, поставленных в соответствие элементам группы и подчиняющихся таблице умножения группы (стр. 30).

Приводимое представление — такое представление группы, из которого можно путем алгебраического преобразования получить новые представления с матрицами меньшей размерности (стр. 32).

Точечная группа симметрии — набор всех операций симметрии, переводящих фигуру в новое положение, неотличимое от исходного, таким образом, что по крайней мере одна точка фигуры остается неподвижной в пространстве (стр. 14).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Научно-популярная книга:

Г. Вейль. Симметрия. М., «Наука», 1968, 190 с.

Учебные пособия:

Г. Джаффе, М. Орчин. Симметрия в химии. «Мир», 1967, 233 с. Р. Драго. Физические методы в неорганической химии. М., «Мир», 1967, 464 с.

Монография:

Е. Вигнер. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. М., ИЛ, 1961, 443 с.

От автора	3
Глава I. Симметрия ядерного полиэдра	5
Элементы и операции симметрии .	5
Идея группы . . .	10
Иерархия точечных групп	14
Глава II. Симметрия на языке математики .	22
По стопам Декарта	22
Симметрия и молекулярные орбитали	33
Глава III. Симметрия и стереохимия	41
Первая вариация на тему закона Кулона	42
Вторая вариация на тему закона Кулона	48
Теория кристаллического поля (ТКП)	54
Электронные переходы	61
Метод молекулярных орбиталей и строение комплексных соединений .	66
Эффект Яна — Теллера	74
Правило Пирсона	77
Симметрия появляется и исчезает	84
Глава IV. Симметрия и химическая реакция .	87
Несколько слов о химическом процессе	87
Симметрия разрешающая и симметрия запрещающая	90
Сохранение орбитальной симметрии в некоторых органических реакциях	92

Симметрия — времена апокрифиче- ские	102
Завещание Эвариста Галуа . . .	103
Неевклидовы геометрии и химия	105
Идея симметрии в естествознании	109
Теория групп в квантовой химии	117
Словарь-указатель	121
Рекомендуемая литература	122

**Игорь
Сергеевич
Дмитриев**

**СИММЕТРИЯ
В МИРЕ
МОЛЕКУЛ**

**Редакторы В. Я. Беспалов,
С. Л. Томарченко
Техн. редактор Ф. Т. Черкасская
Корректор Б. Н. Тамаркина
Обложка художника Л. А. Яценко**

**М-18816. Сдано в наб. 21/V-75 г. Подп. в печ. 25/XII-75 г.
Формат бумаги 84×108¹/₁₆. Бумага тип. № 3. Усл. печ. л. 6,72
Уч.-изд. л. 5,73. Тираж 53 000 экз. Зак. 712. Изд. № 251.
Цена 17 коп.**

**Издательство „Химия“. Ленинградское отделение.
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.**

**Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам издательств,
полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»**

ГОТОВИТСЯ К ВЫПУСКУ

Макашев Ю. А., Замяткина В. М. Соединения в квадратных скобках (серия «Вопросы современной химии»). 11 л., ц. 30 к.

Комплексные соединения характерны для всей неорганической и органической химии. Они встречаются в газах, жидкостях и твердых телах, в организме животных и растений. Особая роль комплексов — в химической технологии.

В книге кратко изложена история возникновения наших знаний о комплексах и координации, о «простых» и «сложных» соединениях, о валентности. Удивительные особенности комплексов, условия их существования и многогранного использования описаны в этой книге, изобилующей иллюстрациями и примерами.

Фиалков Ю. Я. Не только в воде (серия «Вопросы современной химии»), 5,5 л., ц. 18 к.

Вода — всего лишь один из великого множества растворителей. А растворитель оказывает решающее влияние на свойства растворенного вещества: он может «превратить» всем известную кислоту, например серную, в основание, а сильную щелочь — в слабую кислоту; он может заметно ускорить реакцию, а может и совсем прекратить ее. В популярной и живой форме рассказывает автор брошюры о теории кислот и оснований,

Обе эти брошюры будут интересны и полезны преподавателям, студентам и учащимся старших классов, а также всем, кто желает расширить свои знания по химии.

Предварительные заказы на книги можно оформить в магазинах, распространяющих научно-техническую литературу.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ХИМИЯ»**

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Химия. Справочное руководство. ГДР, 1972.
Перевод с немецкого. 56 л., ц. 2 р. 98 к.

Справочник содержит важнейшие сведения по главным разделам химии. Благодаря своеобразному оформлению и расположению материала он вмещает очень большой объем информации.

Рассматриваются свойства элементов, способы получения и свойства важнейших соединений. Специальные разделы посвящены строению атомов и молекул, агрегатному состоянию веществ, химической термодинамике и кинетике, электрохимии, коллоидной химии, процессам и аппаратам химической технологии.

Преподавателю эта книга поможет подготовиться к занятиям, а для учащегося она послужит своего рода конспектом, особенно при подготовке к экзаменам.

Книгу можно приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу. В случае отсутствия книг в магазинах заказ можно направлять по адресам: 198147, Ленинград, Московский пр., 54, отдел «Книга — почтой» магазина № 21 «Книги по химии» или 103050, Москва, ул. Медведева, 1, отдел «Книга — почтой» магазина № 8 «Техническая книга». Заказ будет выслан наложенным платежом.