

стоянными дипольными моментами, то диполь-дипольное притяжение будет вносить свой вклад в устойчивость кристаллов, но наибольшее сближение двух несвязанных атомов тем не менее можно считать суммой их вандерваальсовых радиусов. Как для ионных и ковалентных радиусов, для вандерваальсовых известны отклонения от аддитивности, поскольку основное понятие слишком упрощено, однако обычно встречающимся атомам неметаллов можно приписать набор радиусов, который находится в хорошем согласии с

Таблица 4.5

Вандерваальсовы радиусы атомов неметаллов (ангстремы)

H	1,2				
N	1,5	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

Радиус метильной группы 2,0 А.
Половина толщины ароматического кольца 1,85 А.

большим числом экспериментальных данных. Набор вандерваальсовых радиусов, вычисленных Полингом, приведен в табл. 4.5.

4.7. Молекулярная симметрия

Если считают, что молекула имеет симметрию, то имеют в виду, что определенные части ее можно поменять местами с другими без изменения внешнего вида молекулы в целом. Говорят, что части, которые можно поменять местами, эквивалентны по своей симметрии. Несмотря на то что изучение правил и соотношений, которые разработаны для анализа и выражения свойств симметрии молекул, выходит за рамки данной книги, все же следует кратко изложить номенклатуру. В последние годы исследовательская литература по неорганической химии все в возрастающей степени пополняется ссылками на молекулярную симметрию, так что необходимо ознакомиться по меньшей мере с интерпретацией обозначений, чтобы читать о ней с пониманием.

Существуют четыре способа совмещения эквивалентных частей молекулы, называемые *операциями симметрии*. Можно рассмотреть и другие, однако достаточно и этих четырех, которые обычно используют:

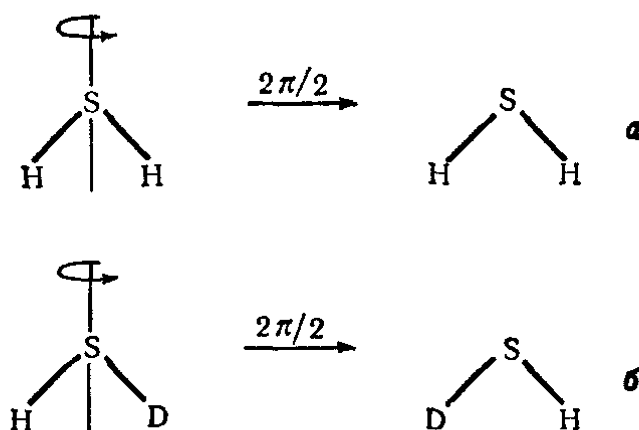
1. Простой поворот вокруг оси, проходящий через молекулу на угол $2\pi/n$. Эту операцию называют *собственным вращением*

и обозначают C_n . Естественно, что, если ее повторить n раз, молекула, пройдя через все положения, вернется к исходной ориентации.

2. Отражение всех атомов в плоскости, проходящей через молекулу. Эту операцию называют *отражением* и обозначают σ .

3. Отражение всех атомов через центр молекулы. Эту операцию называют *инверсией* и обозначают i .

4. Комбинация в любом порядке вращения молекулы вокруг оси, проходящей через молекулу, на угол $2\pi/n$ и отражение всех атомов в плоскости, перпендикулярной оси вращения, называют *несобственным вращением* и обозначают S_n .

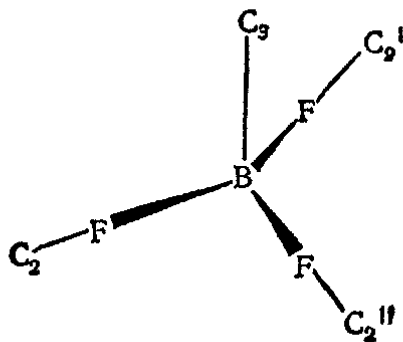


Р и с. 4.6. Схемы операции C_2 с молекулой H_2S , приводящей к ориентации, неотличимой от исходной, и с молекулой HSD , ведущей к заметному изменению ориентации.

Эти операции являются *операциями симметрии только в том случае, если* внешний вид молекулы после одной из операций остается *точно* таким же, каким он был до проведения операции. Так, рассмотрим вращение молекулы H_2S на $2\pi/2$ вокруг оси, проходящей через атом S и делящей на две равные части угол $H-S-H$. Как показано на рис. 4.6, эта операция совмещает атомы H и связи $S-H$. Поскольку эти атомы и связи эквивалентны, не существует никакого физического различия (т. е. имеющего физический смысл или физически измеряемого) состояний до и после операции. Однако для молекулы HSD соответствующая операция заменит $S-H$ -связь на $S-D$ -связь, и наоборот, и наступят изменения, поэтому для H_2S операция C_2 является операцией симметрии, в то время как для HSD она не является таковой.

Проанализируем некоторые типичные операции симметрии. Молекулу BF_3 можно выбрать для иллюстрации целого ряда таких операций. Если обратиться к рис. 4.7, то видно, во-первых, что операцию C_3 можно произвести вокруг оси, перпендикулярной плоскости молекулы. Существуют также три разные операции C_2 , которые можно осуществить вокруг осей, совпадающих с тремя $B-F$ -связями. Кроме того, существуют три плоскости, каждая из

которых включает В—F-связь и перпендикулярна плоскости молекулы, в которой может быть осуществлено отражение σ . Возможно также отразить молекулу в самой молекулярной плоскости, хотя при этом ни один из атомов не переместится, так как все они расположены в этой плоскости. Наконец, возможно вращение C_3 с последующим отражением в молекулярной плоскости (или наоборот), таким образом, существует операция S_3 . Единственная операция



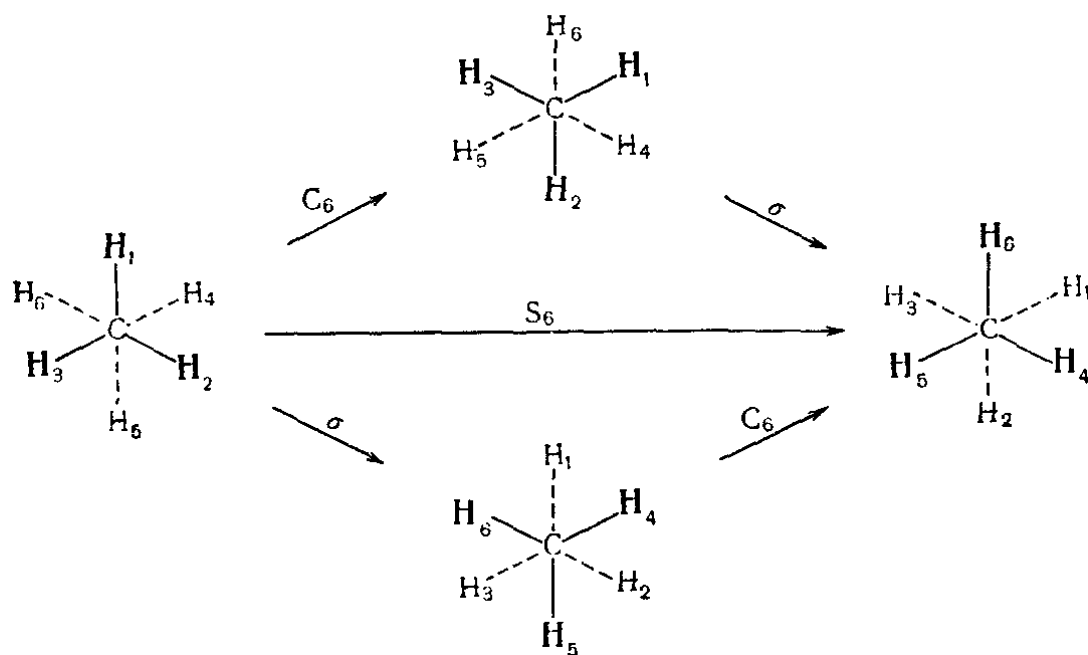
Р и с. 4.7. Схема осей операции симметрии вращения для молекулы BF_3 .

симметрии, которую нельзя осуществить для BF_3 , — это операция инверсии i . Интересно сравнить симметрию плоской молекулы AB_3 , такой, как BF_3 , с симметрией пирамидальной молекулы AB_3 , например NF_3 . Последняя обладает меньшей симметрией, так как меньшее число операций симметрии выполнимо с ней. Так, для NF_3 все еще возможны операция C_3 и отражение в трех плоскостях, которые определены осью вращения C_3 и каждой из трех N—F-связей, но повороты вокруг оси второго порядка C_2 , отражение в молекулярной плоскости (которая не может существовать) и операция S_3 — все утрачивают значение.

Примерами молекул, для которых возможна операция инверсии i , служит XeF_4 (молекула его представляет собой квадрат) и бензол (правильный шестиугольник). В первом случае имеется атом в центре симметрии, т. е. в точке, через которую могут быть отражены все атомы. В случае бензола никакого атома в центре симметрии нет. Следует отметить, что если молекула имеет центр симметрии, она должна состоять из четного числа всех атомов, кроме одного, который может быть в центре. Таким образом, BF_3 с нечетным числом одного вида атомов не может иметь центра симметрии.

Выше было сказано, что для BF_3 возможна операция S_3 , но она состоит из операций C_3 и σ (в плоскости, перпендикулярной оси C_3). Несобственное вращение S_n можно осуществить для таких молекул, в которых C_n и соответствующее σ невозможны как самостоятельные операции. Примером может служить молекула этана в его заторможенной конформации. Как видно из рис. 4.8, если повернуть молекулу на $2\pi/6$ вокруг оси C—C, операций симметрии не произойдет, поскольку все шесть атомов H сдвинутся на место, где до

этого их не было, т. е. путем выполнения такой операции молекула не придет в состояние, неотличимое от исходного. Аналогично, если все атомы отразить в плоскости, перпендикулярной оси С—С и пересекающей ее в центре, то атомы водорода также переместятся на те места, где раньше их не было, как это показано на рис. 4.8. Однако, если осуществить поворот на $2\pi/6$ и затем зеркально отразить или сначала зеркально отразить, а затем повернуть на $2\pi/6$, то молекула перейдет в конфигурацию, которая идентична исходной. Важно отметить, что номера, проставленные у атомов на рис. 4.8, только помогают наглядности операций и что у этих обозначений нет никакого физического смысла.



Р и с. 4.8. Схема, показывающая, что ни C_6 , ни σ_n не являются операциями симметрии для этана (изображенного по оси С—С), в то время как совместное применение обеих операций, представляющее операцию S_6 , является операцией симметрии.

Далее, определив и проиллюстрировав операции симметрии, обратимся к другому понятию, а именно к понятию *элементов симметрии*. Элементами симметрии являются оси, плоскости и точки, относительно которых или при помощи которых осуществляют операции симметрии. Следовательно, если можно осуществить операцию C_n , то молекула обладает *осью симметрии n -го порядка*. Для представления этой оси используем обозначение C_n . Аналогично оси, вокруг которых выполняются несобственные вращения S_n , являются S_n -осями. Возможно, что одна и та же линия одновременно будет осью симметрии разных видов.

Плоскости, используемые для операций отражения (σ), являются элементом симметрии σ . Чтобы отличить разные виды симметрии, которыми обладает одна и та же молекула, обозначение σ

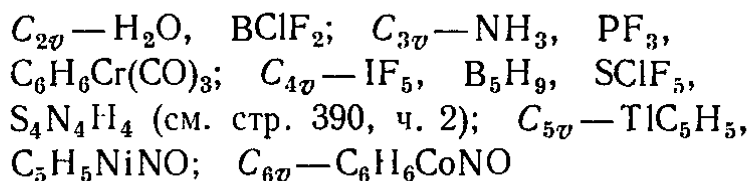
часто снабжают индексами. Если молекула имеет одну ось симметрии высокого порядка (порядок указывают индексом n), эту ось рассматривают в качестве вертикальной. Любую плоскость, которая включает вертикальную ось, называют вертикальной плоскостью и обозначают σ_v ; если есть плоскости, перпендикулярные вертикальной оси, их называют горизонтальными плоскостями σ_h . Таким образом, в молекуле BF_3 есть σ_h и три σ_v , а в молекуле NF_3 только три σ_v .

Как уже было отмечено, точку, через которую производят операцию инверсии, называют центром симметрии. Ее обозначают i .

Теперь можно объяснить основные правила, которыми выражают симметрию молекул, используя соответствующие обозначения. Воспользуемся обозначениями Шенфлиса *, так как их наиболее часто применяют для молекул спектроскописты, химики и физики. Кристаллографы обычно используют другой набор обозначений **, основанный на несобственном вращении, которое определено иным образом.

1. Сначала рассмотрим молекулы, которые обладают только одним элементом симметрии. Это может быть i , σ , C_n или одна из S_n четного порядка. По причинам, выходящим за рамки данного обсуждения, ограничимся лишь замечанием, что S_n нечетного порядка с необходимостью означает, что имеются определенные другие элементы симметрии, и тогда молекула принадлежит к одному из наиболее тщательно разработанных классов симметрии, которые описаны ниже. Классы симметрии, основанные на наличии простых элементов симметрии, указаны в табл. 4.6.

2. Если молекула обладает не только осями C_n , но и набором вертикальных плоскостей σ_v , она принадлежит к классу симметрии C_{nv} . Обычными примерами служат:



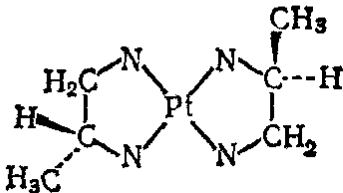
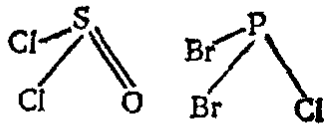
3. Если молекула обладает осями C_n и горизонтальными плоскостями σ_h , она принадлежит к классу симметрии C_{nh} . Примеры относительно редки: C_{2h} — *транс*- N_2F_2 , *транс*- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$; C_{3h} — $\text{B}(\text{OH})_3$, если она плоская. Следует отметить, что комбинация C_n и σ_h с необходимостью требует, чтобы была в наличии и S_n . Кроме

* Считают, что обозначения обычно символизируют точечные группы. Поскольку в данной книге не будет объяснено значение выражения «точечная группа», будем рассматривать их как символы классов или типов симметрии.

** Для дальнейшей информации см. список литературы, особенно книгу Бранда и Сликмаиа.

Таблица 4.6

Классы симметрии, основанные на простых элементах симметрии

Класс симметрии	Элемент симметрии	Примеры и примечания
C_i	i	Этот тип симметрии встречается редко. Реальным примером является 
C_s	σ	Не особенно обычен 
C_n	C_n	Необычен C_2 : H_2O_2 (см. рис. 13.2); N_2H_4 (см. схему на стр. 172, ч. 2), <i>цис</i> - $[Coen_2X_2]^+$ (см. стр. 152) C_3 : H_3NBF_3 (исключая случай точно заслоненной конформации; тогда C_{3v})
S_n	S_n	Необычен S_4 : $S_4N_4F_4$ (см. рис. 21.7)

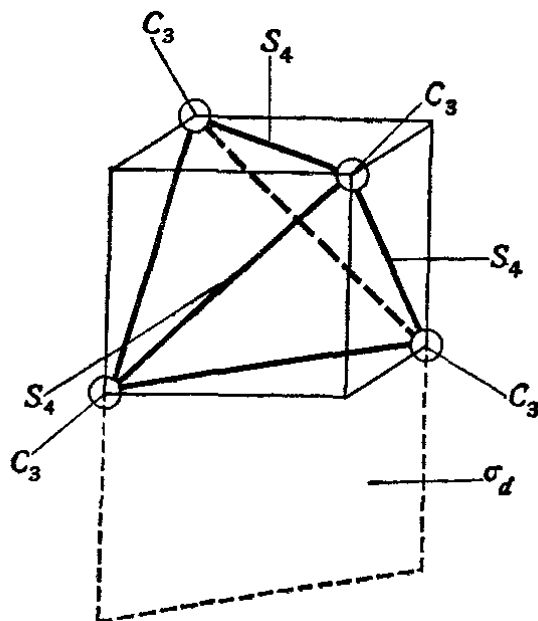
того, если n четное, то появляется также и центр симметрии. Тем не менее C_n вместе с σ_n образуют определяющий элемент, причем другие элементы симметрии являются логическим следствием наличия двух первых.

4. Если молекула обладает осью C_n и набором осей C_2 , перпендикулярных C_n , то она принадлежит к классу симметрии D_n . К этому типу симметрии могут относиться лишь сложные молекулы, и он встречается довольно редко. Может быть, единственными примерами, но имеющими весьма важное значение, служат трис-хелатные октаэдрические комплексы, в которых хелаты сами по себе симметричны, например $[Coen_3]^{3+}$, $Fe(acac)_3$. Эти молекулы относятся к классу D_3 .

5. Если в дополнение к C_n и nC_2 имеется горизонтальная плоскость σ_h , образуется класс симметрии D_{nh} . Этот тип симметрии довольно обычен и имеет много примеров: D_{2h} — все плоские бис-хелатные комплексы с симметричными лигандами, например $Pd(acac)_2$, $[Cuen_2]^{2+}$ и т. д., и плоские молекулы с *транс*-конфигурацией, подобные $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (если пренебречь атомами H); D_{3h} — все плоские молекулы AB_3 , например BF_3 , и тригональные бипирамидальные молекулы, например PCl_5 , PF_2Cl_3 ; D_{4h} — XeF_4 , $AuCl_4^-$, $PtCl_4^{2-}$ и множество других разновидностей плоских AB_4 ;

D_{5h} — $C_5H_5^-$, $Ru(C_5H_5)_2$ (пентагональная призма); D_{6h} — C_6H_6 . Можно отметить, что симметрия D_{nh} также с необходимостью включает n вертикальных плоскостей σ_v , которые *содержат* оси C_2 , и S_n коллинеарные C_n , что является просто необходимым следствием из наличия C_n , nC_2 и σ_h .

6. Если в дополнение к C_n , nC_2 имеется n вертикальных плоскостей, которые находятся *между* осями C_2 , то получается класс симметрии D_{nd} . Эти вертикальные плоскости называют *диэдрическими плоскостями* и обозначают σ_d . D_{nd} -симметрия также довольно



Р и с. 4.9. Схема, показывающая некоторые важнейшие элементы симметрии тетраэдра, который имеет симметрию T_d .

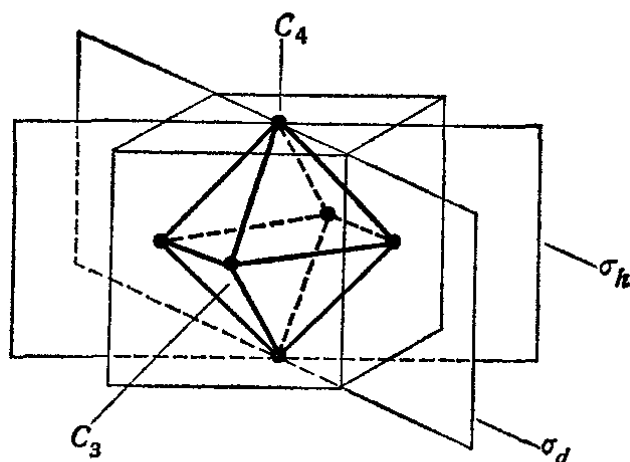
Показаны все оси C_3 и S_4 и лишь одна из шести диэдрических плоскостей σ_d .

обычна. Ее примеры: D_{2d} — аллены, тетраэдры, уплощенные или вытянутые вдоль оси C_2 , например $CuCl_4^{2-}$; D_{3d} — этан; D_{4d} — $Mn_2(CO)_{10}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$; D_{5d} — $Fe(C_5H_5)_2$.

7. Все линейные молекулы принадлежат к одной из двух специальных групп — $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$. Несимметричные молекулы, подобные CO , HCl , N_2O , OCS , HCN , $ClCCl$ и т. д., принадлежат к классу $C_{\infty v}$, в то время как симметричные, подобные Cl_2 , OSO , $HgCl_2$, XeF_2 , $HC\equiv CH$, $OCCCO$ и т. д., принадлежат к классу $D_{\infty h}$.

8. В заключение рассмотрим три класса чрезвычайно высокосимметричных молекул. Они имеют симметрию правильного тетраэдра T_d , симметрию O_h , которой обладает как куб, так и правильный октаэдр, или симметрию I , которой обладают как правильный (пентагональный) додекаэдр, так и правильный икосаэдр. Характеристичными элементами для T_d являются набор четырех осей C_3 , трех осей S_4 и шести плоскостей σ_d . Рис. 4.9 иллюстрирует это. Характеристичными элементами симметрии O_h являются набор четырех осей C_3 , трех осей C_4 , трех плоскостей σ_h , каждая из которых содержит две оси C_2 , и шести плоскостей σ_d , каждая из которых

содержит одну из осей C_4 и делит пополам два угла между двумя другими осями C_4 . Эти элементы показаны на рис. 4.10. Из комбинации этих элементов появляются также элементы S_4 , S_6 , C_2 и i . Следует отметить одно важное различие между T_d и O_h , которое заключается в том, что O_h имеет центр симметрии. Класс симметрии I возникает в том случае, когда существует шесть осей C_5 наряду с другими элементами симметрии. В настоящее время он представлен среди реальных молекул только икосаэдрами, найденными



Р и с. 4.10. Схема, показывающая по одному из четырех важнейших элементов симметрии в классе симметрии O_h для куба и октаэдра.

для разных форм элементарного бора, и в $B_{12}H_{12}^{2-}$, $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ и т. д. (см. для схемы стр. 110, ч. 2).

Молекулярная симметрия здесь будет описываться при помощи обозначений Шенфлиса только тогда, когда этим будет достигаться некоторое явное преимущество в точности или ясности. Это будет справедливо почти исключительно в связи с приложением теории кристаллического поля, теории поля лигандов и МО к комплексам переходных металлов. Тем не менее будет часто указываться класс симметрии молекулы, чтобы изучающий мог использовать их в качестве образца в установлении обозначений в соответствии с изложенными выше основами.

Чаще всего будут использованы некоторые термины, описывающие определенные аспекты симметрии. Будет говориться, что молекула с осью C_3 имеет тригональную симметрию. Аналогично будут использованы термины «тетрагональный», «пентагональный» и «гексагональный» при наличии осей C_4 , C_5 , C_6 соответственно. Выражения «тетраэдрический» и «октаэдрический» обычно используют химики для того, чтобы указать симметрию или приблизительную симметрию существенной структуры связей в молекуле, даже если молекула не имеет действительной T_d - или O_h -симметрии. Так, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ называют «октаэдрическим» комплексом. Термин *центросимметричный* используют, чтобы обозначить, что имеется центр инверсии или центр симметрии.