

УДК 548.31

КРИТИЧЕСКОЕ КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО В ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.М. Банару

(кафедра физической химии; e-mail: banaru@mail.ru)

Для гомомолекулярных органических кристаллов введено понятие критического координационного числа. Исследованы его возможные значения.

Ключевые слова: пространственная группа, элемент симметрии, контакт, молекулярный кристалл.

Как известно, если в рассматриваемой системе молекул все молекулы имеют одинаковое окружение в сфере определенного конечного радиуса, то эта система представляет собой кристаллическую структуру [1]. Данное обстоятельство следует из аксиом покрытия и дискретности Делоне и не апеллирует к таким свойствам, как бесконечность и периодичность, которые являются лишь свойствами правильной системы. Иными словами, правомерно утверждение: молекулярный кристалл – это система молекул, в которой все молекулы окружены одинаково. Разумеется, настоящее утверждение относится лишь к гомомолекулярным моносистемным кристаллам.

П.М. Зоркий ввел следующие базовые понятия [2]. Пусть в i -й молекуле совокупности равных (тождественно или зеркально) молекул единообразно задан центр O_i . Совместим начало координат с центром O_0 некоторой исходной молекулы, а центрам других сопоставим вектор X_i . Расположение i -й молекулы относительно исходной характеризуется матрицами собственного или несобственного вращения F_i и параллельного сдвига X_i . Пару молекул O_0O_i называют *контактом* и обозначают $K_{F_i}(X)$. Контакты $K_{F_1}(X)$ и $K_{F_2}(X)$ называются *эквивалентными*, если пару молекул O_0O_2 можно совместить как целое с парой молекул O_0O_1 . Главная теорема метода симметрии потенциальных функций П.М. Зоркого:

$$K_F(X) = K_{F^{-1}}(IF^{-1}X),$$

где I – матрица инверсии, показывает, что как бы ни была расположена молекула O_1 относительно O_0 , в общем случае найдется такой способ расположения молекулы O_2 , что контакт O_0O_2 будет эквивалентен контакту O_0O_1 .

Эквивалентным контактам отвечают равные энергии взаимодействия. Функция $U_F(X)$ имеет различные системы эквивалентных точек минимума. Системы точек наиболее низкого минимума называют *особыми* точками. Если центрами O_i занять все точки такой системы, то возникнет агломерат, называемый *нормальным*. При нормальном наложении нормальных агломератов друг на друга образуется *невозможная* кристаллическая структура. Соответствующая структуре группа симметрии, дополненная перечнем занятых систем эквивалентных позиций (орбит), которые указываются в виде точечных групп, называется *структурным классом*.

Критическое координационное число

Зададим для исходной молекулы q уникальных (не эквивалентных) контактов. Заполним молекулами все эквивалентные точки пространства. Окружим возникшие молекулы эквивалентно исходной молекуле. Повторим процедуру для последующих молекул и т.д. При достаточном значении q сформируется кристаллическая структура с определенной пространственной группой и параметрами элементарной ячейки. При меньшем значении q сформируется либо та же структура, либо иная трехмерная структура, либо структура меньшей размерности. Например, при двух контактах асимметричной молекулы с инвертированными молекулами ($F_i = I$) и четырех контактах с молекулами, расположенными ковекториально ($F_i = C_1$) так, как изображено на рис. 1а, образуется кристалл группы $P\bar{1}$. При снижении q до значения $q = 4$ возможны варианты: идентичная структура (рис. 1б), структура группы $P1$ (рис. 1в), слой симметрии $P_1\bar{1}$ (рис. 1г), ориентированный в разных направлениях.

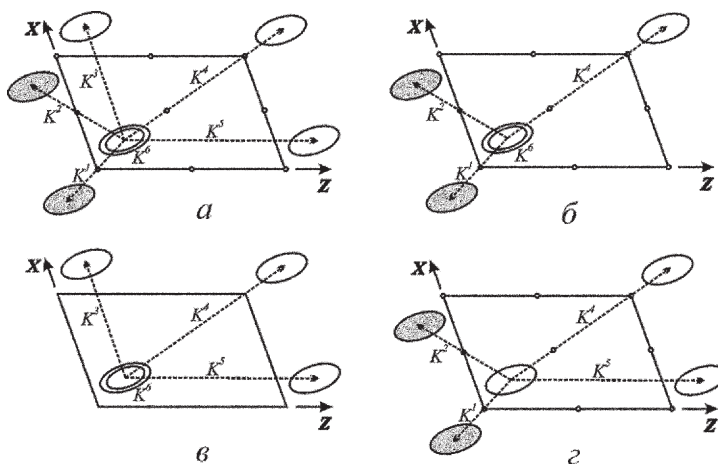


Рис. 1. Контакты K^i и порожденные ими структурные классы $P\bar{1}, Z = 2(1)$ (а, б), $P1, Z = 1(1)$ (в), $P_{1(xz)}\bar{1}, Z = 2(1)$ (г). Исходная молекула помещена внутрь элементарной ячейки. Закрашены молекулы, для которых $F_i = I$. Концентрический эллипс обозначает молекулу, расположенную над исходной

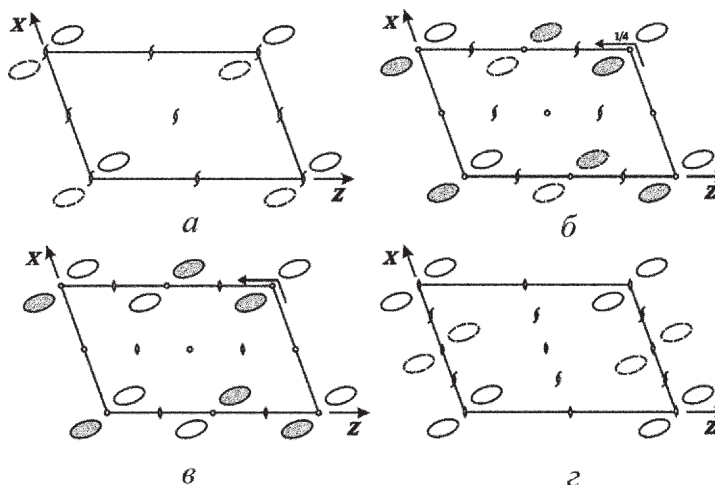


Рис. 2. Структурные классы $P2_1, Z = 2(1)$ (а), $P2_1/c, Z = 4(1)$ (б), $P2/c, Z = 4(1)$ (в), $C2, Z = 4(1)$ (г). Закрашены молекулы, для которых $F_i = I$. Штриховыми линиями изображены молекулы, расположенные на высоте $y + 1/2$, где (x, y, z) – координаты исходной молекулы

Наименьшее число q уникальных контактов, достаточных для воспроизводства данной структуры, назовем *критическим координационным числом* Q . Как следует из определения, для каждого структурного класса значение Q фиксировано. При $q < Q$ данный структурный класс не воспроизводится.

Заметим, что введенный термин корректен только для невозмущенных структур, поскольку вышеописанная процедура воспроизводства структуры подразумевает образование нормальных агломератов. Между тем возмущенные структуры встречаются в природе довольно редко.

Исследуем возможные значения Q в наиболее простом случае – для структур, в которых молекулы не

занимают частных позиций (на закрытых элементах симметрии).

Структуры с незаселенными частными позициями

Очевидно, что для группы $P1$ (рис. 1в) $Q = 3$ по числу измерений, в которых асимметричная молекула должна образовать устойчивые контакты. В группе $P2_1$ (рис. 2а) также $Q = 3$, поскольку контакт с молекулой, связанной осью 2_1 , формирует цепочечный нормальный агломерат и однозначно задает трансляцию вдоль соответствующего направления. В группах $P\bar{1}$ и $P2$ (рис. 1б) $Q = 4$ вследствие того, что нормальным агломератом является димер (не задающий трансляций). В группе $P2_1/c$

Критическое координационное число Q для разных структурных классов некоторых пространственных групп

Пространственная группа	Число формульных единиц в ячейке и перечень занятых орбит	Q
$P\bar{1}$	$Z = 2(1) Z = 2(1)$	4
	$Z = 1(\bar{1})$	3
$C2$	$Z = 4(1)$	3
	$Z = 2(2)$	2
$P2/c$	$Z = 4(1)$	4
	$Z = 2(2)$	3
	$Z = 2(\bar{1})$	3
	$Z = 4(2; 2)$	3
	$Z = 4(\bar{1}; 2)$	3
$Pnmm$	$Z = 8(1)$	4
	$Z = 4(m)$	3
	$Z = 2(2/m)$	2

(рис. 2б) $Q = 3$ благодаря плоскости скользящего отражения, задающей трансляцию аналогично оси 2_1 . В группе $P2/c$ (рис. 2в) $Q = 4$ по той же причине, что в группах $P1$ и $P2$. В группе $C2$ (рис. 2г) $Q = 3$ ввиду наличия центрирующей трансляции. Можно определить значение Q в структурах с незанятыми частными позициями согласно следующей теореме.

Теорема. В моносистемном кристалле с незанятыми частными позициями критическое координационное число равно числу порождающих элементов симметрии данной пространственной группы.

Для доказательства теоремы приведем следующее рассуждение. Каждому контакту соответствует определенная операция симметрии пространственной группы. Следовательно, наименьшему числу контактов, воспроизводящих данную структуру, соответствует наименьшее число операций симметрии, воспроизводящих данную пространственную группу. Теорема доказана.

Следует подчеркнуть, что порождающими могут быть любые элементы, включая оси трансляций. Вместе с тем нужно иметь в виду, что винтовые оси и плоскости скользящего отражения сами порождают оси трансляций, и поэтому определить истинное число порождающих элементов не всегда просто. Так, в группе $P4_1$ порождающими являются ось 4_1 и одна перпендикулярная ей ось трансляций, при этом вторая перпендикулярная ось трансляций порождена, т.е. $Q = 2$.

Очевидно, что всегда $2 \leq Q \leq 6$ поскольку во всякой порождающей системе элементов симметрии может быть, с одной стороны, не более трех осей трансляций и не более трех закрытых элементов (по числу линейно независимых направлений), а с другой стороны, не менее двух сочетающихся элементов (единственному элементу не с чем сочетаться). Примером с $Q = 6$ и $Q = 5$ могут служить группы $Pmmm$ и $Pmm2$ соответственно. Учитывая низкую распространенность подобных групп в природе (по данным [3] кристаллов указанных групп не было), а равно низкую распространенность групп средней и высшей категорий, в которых часто $Q = 2$, следует ожидать, что для Q органических кристаллов наиболее характерны значения 3 и 4.

При переходе к полисистемным кристаллам Q возрастает на $(Z' - 1)$, где Z' – число занятых орбит. Поскольку значение Z' теоретически не ограничено, то Q может быть сколь угодно большим.

Структуры с заселенными частными позициями

В случае заселения молекулами частных позиций значение Q уменьшается, так как собственная симметрия молекул порождает дополнительные эквивалентные особые точки. Как правило, чем выше симметрия позиции для данной пространственной группы, тем меньше Q . Хорошим примером служат структурные классы группы $Pnmm$ (таблица). В приведенных структурных классах группы $P2/c$ с занятыми частными позициями значение Q не изменяется. Это связано с тем, что вторые частные позиции отвечают вторым орбитам, и дополнительное размещение молекул на закрытых элементах уравновешивается ростом Z' .

Между тем значение Q , равное 1, допустимо, начиная лишь с ортогональной сингонии, поскольку голоэдрическая группа моноклинной сингонии $2/m$

не может обеспечить эквивалентные контакты по трем линейно независимым направлениям, а группы триклинной сингонии обсуждены выше. Примером с $Q = 1$ может служить структурный класс $Immm$, $Z = 2(mmm)$. Несмотря на отсутствие представителей этого класса в [3], в Кембриджском банке структурных данных [4] версии 5.28 (ноябрь 2006 г.) числится 5 таких структур.

Заключение

Если вслед за П.М. Зорким [2, 5] предположить, что кристалл формируется из агломератов, то критическое координационное число отвечает наименьшему числу стадий их наложения. П.М. Зоркий считал, что в данном структурном классе способы наложе-

ния с увеличенным числом стадий реализуются с меньшей вероятностью [5].

Вместе с тем критическое координационное число – понятие, избавляющее от необходимости искать в структуре агломераты. При $Q = 3$ уместно говорить лишь о том, что ключевыми являются как минимум три контакта, образуемые данной молекулой. Однако ключевые контакты индивидуальны для каждой молекулы и в каждом кристалле, поэтому выявлять их следует путем анализа межатомных расстояний, расчета энергии межмолекулярного взаимодействия и т.д. Возможно, чем сильнее число «наблюдаемых» ключевых контактов отклоняется от Q , тем сложнее реконструировать механизм формирования кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. М., 1985.
2. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М., 1986.
3. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. // Acta Cryst. 1995. **A51**. P. 473.
4. Allen F.H. // Acta Cryst. 2002. **B58**. P. 380.
5. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. // Журн. структ. химии. 1998. **39**. С. 126.

Поступила в редакцию 24.04.08

CRITICAL COORDINATION NUMBER IN HOMOMOLECULAR CRYSTALS

A.M. Banaru

(Division of Physical Chemistry)

For homomolecular organic crystals the critical coordination number was introduced. The possible values were investigated.

Key words: *space group, symmetry element, contact, molecular crystal.*

Сведения об авторах: Банару Александр Михайлович – мл. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ (e-mail: banaru@mail.ru).