Материалы по курсу кристаллохимии

Ю.Л.Словохотов

химический факультет МГУ

Баку 2011 г.

Глава 1. Точечные группы симметрии

1.1. Основные соотношения

Преобразованиями геометрических фигур называются изменения положения в пространстве всей фигуры либо ее составных частей: сдвиги, деформации (растяжение и сжатие), повороты, отражение, инверсия, а также сочетания этих операций. Фигура *симметрична*, если существуют преобразования, переводящие ее в саму себя. Такие «самосовмещающие» преобразования называются *операциями симметрии*. Ясно, что деформации конечной фигуры не приводят к самосовмещению, т.е. не являются операциями симметрии. В то же время многие фигуры (в частности, молекулы) переводятся в себя поворотами вокруг оси, проходящей через центр фигуры, отражением в плоскости, рассекающей фигуру пополам, или инверсией: перенесением всех точек фигуры в противоположные позиции относительно ее центра.

Операции симметрии конечных фигур подразделяются на два класса: *собственные вращения* и *несобственные вращения*. Собственные вращения – это повороты вокруг некоторой оси на угол φ, приводящие к самосовмещению фигуры. Несобственные вращения (отражение, инверсия и их комбинации с поворотами) не сводятся к каким-либо движениям геометрического объекта как целого: при этих операциях меняются местами его одинаковые части. Фигура, не имеющая несобственных вращений, называется *хиральной*. У всех хиральных фигур есть две формы («левая» и «правая»), которые не совмещаются в трехмерном пространстве (Рис. 1.1)

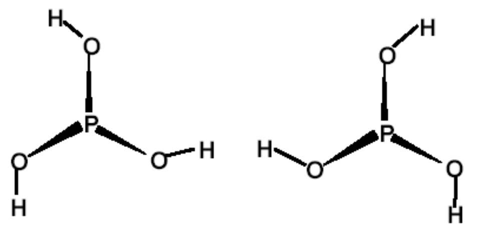


Рис. 1.1. Хиральная молекула H_3PO_3, точечная группа C_3 (см. далее)

Геометрические фигуры могут иметь целый набор операций симметрии. Так, молекула хлористого метилена CH_2Cl_2 переводится в себя отражениями в двух взаимно перепендикулярных плоскостях (проходящих, соответственно, через CH_2- и CCl_2–фрагменты) и поворотом на 180° вокруг линии пересечения этих плоскостей (Рис. 1.2). Полный набор операций симметрии фигуры обладает важным свойством: любые его операции, выполненные одна за другой, эквивалентны какой-либо операции из того же набора. Совокупность всех операций симметрии фигуры называется *группой симметрии*, а их последовательное выполнение – *умножением* операций (или *групповым умножением*). Перемножаемые операции обозначают латинскими буквами, а действие умножения по правилам алгебры изображают точкой (A·B) или просто записывают символы операций друг за другом (AB).

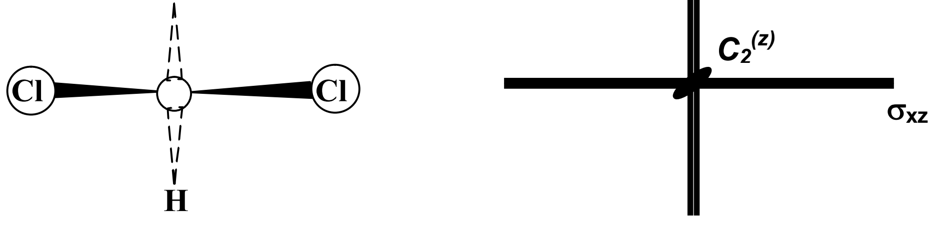


Рис. 1.2. (а) Молекула CH_2Cl_2; (б) ее элементы симметрии: $\sigma_{xz}\,\sigma_{yz} = C_2^{(z)}$

Все группы операций симметрии имеют три общих математических свойства:

(1) Умножение операций в группе *ассоциативно*, т.е. (AB)C = A(BC), где A, B и C – отдельные операции симметрии данной фигуры, а AB и BC – операции симметрии той же фигуры, возникающие, соответственно, при последовательном выполнении «B, затем A» или «C, затем B».

(2) Среди операций симметрии в группе обязательно имеется *единичный элемент*, или *тождественное преобразование*, означающее, что фигура НЕ ПРЕОБРАЗУЕТСЯ. В математика единичный элемент обычно обозначают буквой *e*. Тождественное преобразование возникает потому, что во всякой группе найдутся произведения операций, которые возвращают фигуру в исходное положение.

(3) У каждой операции симметрии в группе есть «нейтрализующая» ее *обратная* операция. Обратные операции обозначаются по аналогии с обратными величинами в алгебре: если A – преобразование симметрии, то обратное преобразование обозначается A^{-1}, а произведение этих операций $AA^{-1} = A^{-1}A = e$.

Добавив к операциям симметрии тождественное преобразование, можно задать группу симметрии для ЛЮБОЙ геометрической фигуры. У несимметричных фигур эта группа состоит только из единичного элемента *e* (такая группа называется *тривиальной*). В группе симметрии неплоской молекулы H_2O_2 содержится две операции симметрии (тождественное преобразование и поворот на 180^0 вокруг оси, проходящей через центр связи O–O перпендикулярно этой связи), в группе молекулы CH_2Cl_2 на рис. 1.2 – четыре операции (тождественное преобразование, отражения в двух плоскостях и поворот на 180^o вокруг линии пересечения плоскостей).

Число операций симметрии в группе называется *порядком группы*. Группы с конечным числом операций симметрии (2 для H_2O_2, 4 для CH_2Cl_2 и т.д.) называются *конечными*. В этой главе нам встретятся и *бесконечные* группы – например, круговой цилиндр совмещается сам с собой при повороте вокруг оси цилиндра на любой угол, поэтому таких поворотов бесконечно много. Далее мы увидим, что действие двух операций симметрии A и B на одну и ту же фигуру в разной последовательности («B, затем A» или «A, затем B») может приводить к несовпадающим результатам, т.е. умножение операций в общем случае ассоциативно, но *некоммутативно*: $BA \neq AB$. Группы, в которых для всех операций BA = AB (например, группы симметрии молекулы H_2O_2 или молекулы CH_2Cl_2) называются *абелевыми*.

Группы симметрии конечных фигур (таких как молекулы) называются *точечными*, а группы симметрии бесконечных периодических фигур (таких как атомные структуры кристаллов) – *пространственными*. Преобразования конечных фигур называются *закрытыми* операциями симметрии. Эти операции оставляют на месте хотя бы одну точку трехмерного пространства – с *неподвижной точкой* группы обычно совмещают начало координат. В этой главе мы рассматриваем только закрытые операции симметрии и точечные группы (как конечного, так и бесконечного порядка).

1.2. Система Шёнфлиса

Для обозначения операций и групп симметрии применяются две системы: алгебраическая и кристаллографическая. Алгебраическую *систему Шёнфлиса* используют в молекулярной физике, квантовой химии и спектроскопии. В кристаллографии, в теории дифракции и в физике твердого тела применяется *международная система* обозначений, или <u>*система Германа-Могена*</u>. В этом разделе мы рассмотрим обозначения операций симметрии и точечных групп по Шенфлису.

<u>*Операции симметрии по Шенфлису:*</u>

e – тождественное преобразование
C_n – собственное вращение на угол $\varphi = 360^o/n$ по часовой стрелке
S_n – несобственное вращение на угол $\varphi = 360^o/n$
σ – отражение в плоскости ($\sigma = S_1$)
i – инверсия координат (x, y, z) → (–x, –y, –z), или ($\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$) ($i = S_2$)

(в кристаллографии вместо знака «минус» перед координатой обычно ставят черточку над соответствующим символом или числом). Тождественное преобразование иногда называют «поворотом на 360°» (такой поворот с самосовмещением вокруг произвольно выбранной оси возможен для любой фигуры) и обозначают C_1 (=e).

В символике Шёнфлиса удобно записывать произведения операций симметрии. Так, два последовательных отражения в перпендикулярных зеркальных плоскостях эквивалентны повороту на 180° вокруг линии их пересечения:

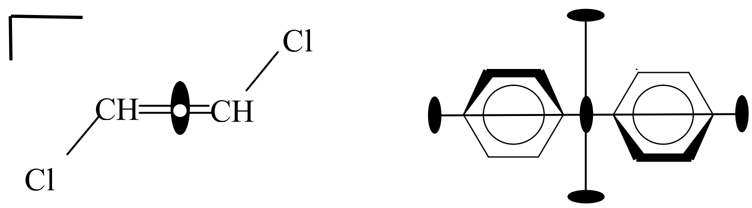
(2а) $$\sigma_{xz}\,\sigma_{yz} = C_2^{(z)}$$

(молекула CH_2Cl_2, Рис. 1.2), а произведение поворота на 180^0 и отражения в плоскости, перпендикулярной к оси поворота, эквивалентно инверсии в точке пересечения оси и плоскости:

(2б) $$C_2^{(z)}\,\sigma_{xy} = i$$

(молекула транс-дихлорэтилена CHCl=CHCl, Рис. 1.3а). Два поворота на 180° вокруг взаимно перпендикулярных координатных осей (x,y) эквивалентны повороту на 180^0 вокруг третьей координатной оси (z) (молекула дифенила C_6H_5–C_6H_5, Рис. 1.3 б)

(2в) $$C_2^{(x)} C_2^{(y)} = C_2^{(z)}$$



(а) (б)

Рис. 1.3 Группы C_{2h} (транс-CHCl=CHCl, а) и D_2 (C_6H_5–C_6H_5, б)

Оси собственных (C_n) и несобственных вращений (S_n) в кристаллографии называют <u>*элементами симметрии*</u> и обозначают специальными графическими символами. Каждому элементу отвечает замкнутый набор операций симметрии. Двукратно выполненные инверсия, отражение или поворот на 180° переводят фигуру в исходное положение, т.е. эквивалентны тождественному преобразованию:

$$i\,i = i^2 = \sigma^2 = C_2^{\,2} = e$$

Как эти «сами себе обратные» операции симметрии, так и их элементы называются *операциями (или элементами) порядка 2*. Заметим, что в соотношениях (а) – (в) операции симметрии коммутируют, поэтому любая пара входящих в них элементов симметрии «порождает» третий элемент. Так, взаимодействие зеркальной плоскости σ и лежащей в ней поворотной оси C_2 порождает вторую плоскость σ, перпендикулярную первой, так что ось C_2 является линией их пересечения, а плоскость σ и лежащий в ней центр инверсии порождают ось C_2, проходящую через центр перпендикулярно плоскости.

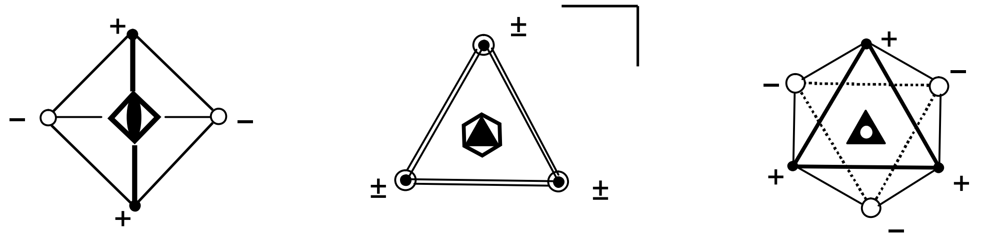
Ось C_n собственных вращений на угол $360^o/n$ является *элементом порядка n*, поскольку n-кратный поворот вокруг такой оси возвращает фигуру в исходное положение. Для поворота по часовой стрелке на угол $360^o/n$ обратной операцией является поворот на угол $360^o(n–1)/n$ в том же направлении:

$$(C_n)^{-1} = C_n^{n-1}, \text{ т.к } (C_n)^n = C_nC_n \ldots C_n \text{ (n раз)} = C_nC_n^{n-1} = C_n^{n-1}C_n = e$$

Произвольная точка, не лежащая на оси n-го порядка, поворотами на углы $\varphi=360^o(k/n)$ (где k = 1, 2, …, n–1). «размножается» во все вершины плоского правильного n-угольника; ось C_n проходит через его центр перпендикулярно плоскости фигуры.

Задавая геометрическую фигуру в системе декартовых координат, направление z обычно совмещают с осью симметрии наиболее высокого порядка; эта ось считается «вертикальной», или *главной*. По отношению к ней плоскости зеркального отражения, если они есть у фигуры, подразделяются на *вертикальные* плоскости σ_v (на их пересечении лежит главная ось), *горизонтальную* плоскость σ_h (перпендикулярную главной оси) и *диагональные* плоскости σ_d (так обозначают вертикальные плоскости в тех группах, где они проходят по диагонали между пересекающимися горизонтальными осями C_2). Так, координатную плоскость σ_{xy} в молекуле *транс*-CHCl=CHCl часто обозначают σ_h, а плоскости σ_{xz} и σ_{yz} в молекулах CH_2Cl_2 или H_2O обозначают σ_v. Отметим, что поворотная ось C_n четного порядка n=2k содержит в себе ось C_2 (т.е. k-кратный поворот на $360^o/(2k)=180^o/k$). Вообще если порядок оси C_n делится на целое число m, соответствующая ось C_m содержится в C_n. Включение всех операций одной оси в операции другой оси кратного ей порядка обозначается $C_m \subset C_n$: например, $C_3 \subset C_6$, $C_5 \subset C_{10}$, и т.д.. Если же у фигуры, кроме оси C_{2k} четного порядка, есть горизонтальная плоскость σ_h, произведение C_2 и σ_h порождает центр инверсии *i*.

Для несобственных вращений, «перемешивающих» части фигуры, в системе Шёнфлиса используется специальный геометрический образ: *зеркальный поворот*. Это сочетание поворота по часовой стрелке вокруг определенной *зеркально-поворотной оси* S_n на угол $360^o/n$ и отражения в плоскости, проходящей перпендикулярно оси S_n через «центр тяжести» фигуры. Частными случаями зеркального поворота являются обычное отражение $\sigma=S_1$ (с «поворотом на 360^o») и инверсия $i=S_2$ (комбинация поворота на 180^o и отражения). Составные части зеркального поворота могут не быть операциями симметрии фигуры. Так, одной из операций симметрии тетраэдра является зеркальный поворот S_4^1 на 90^o вокруг оси S_4, перпендикулярной паре его скрещивающихся ребер – но ни обычный поворот на 90^o вокруг этой оси, ни отражение в перпендикулярной ей плоскости по отдельности не приводят к самосовмещению тетраэдра (Рис. 1.4 а).



(а) (б) (в)

Рис. 1.4. (а) Зеркально-поворотные оси: (а) одна из трех осей S_4 в тетраэдре, (б) S_3 в тригональной призме, (в) S_6 в тригональной антипризме.

Зеркально-поворотная ось нечетного порядка S_{2k+1} переставляет вершины правильной 2k+1-угольной призмы (с «верхнего» основания на «нижнее», и наоборот), а ось четного порядка S_{2k} так же переставляет вершины правильной k-угольной антипризмы (Рис. 1.4 б,в). Все фигуры с «четными» осями S_n не имеют горизонтальной плоскости σ_h и содержат ось собственных вращений вдвое меньшего порядка $C_{n/2} \subset S_n$. Если порядок «четной» оси S_n не кратен четырем (n=4k+2), основания соответствующей антипризмы имеют нечетное число вершин, и на такой оси лежит центр инверсии *i*. При наличии оси S_n порядка n=4k нет ни центра инверсии, ни плоскости σ_h. «Нечетная» ось S_{2k+1} складывается из двух самостоятельных элементов симметрии: поворотной оси C_{2k+1} и горизонтальной плоскости σ_h.

<u>Конечные точечные группы по Шенфлису</u>

Все точечные группы можно разбить на три *<u>категории симметрии</u>*: низшую, среднюю и высшую. Группы *<u>низшей категории</u>* составлены из элементов порядка 2. Таких групп семь (их операции перечислены в фигурных скобках):

$\mathrm{C}_2 = \{e, C_2\}$, $\mathrm{C}_s = \{e, \sigma\}$, $\mathrm{C}_i = \{e, i\}$,
$\mathrm{C}_{2v} = \{e, C_2^{(z)}, \sigma_v^{(xz)}, \sigma_v^{(yz)}\}$, $\mathrm{C}_{2h} = \{e, C_2^{(z)}, \sigma_h^{(xy)}, i\}$, $\mathrm{D}_2 = \{e, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}\}$ и
$\mathrm{D}_{2h} = \{e, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, \sigma_h^{(xy)}, \sigma_v^{(xz)}, \sigma_v^{(yz)}, i\}$.

Здесь и далее символ точечной группы обозначен прямым шрифтом, операции обозначены курсивом, а положения элементов симметрии указаны в верхнем индексе. К группе C_2, в частности, относится неплоская молекула H_2O_2, к группе C_s – молекулы орто- и мета-дизамещенных бензолов C_6H_4XY, к группе C_i – молекула мезо-формы фреона CHFCl–CHFCl в анти-конформации. Молекулы хлористого метилена и воды относятся к группе C_{2v}. В низшую категорию симметрии иногда также включают тривиальную группу C_1, состоящую из одного тождественного преобразования.

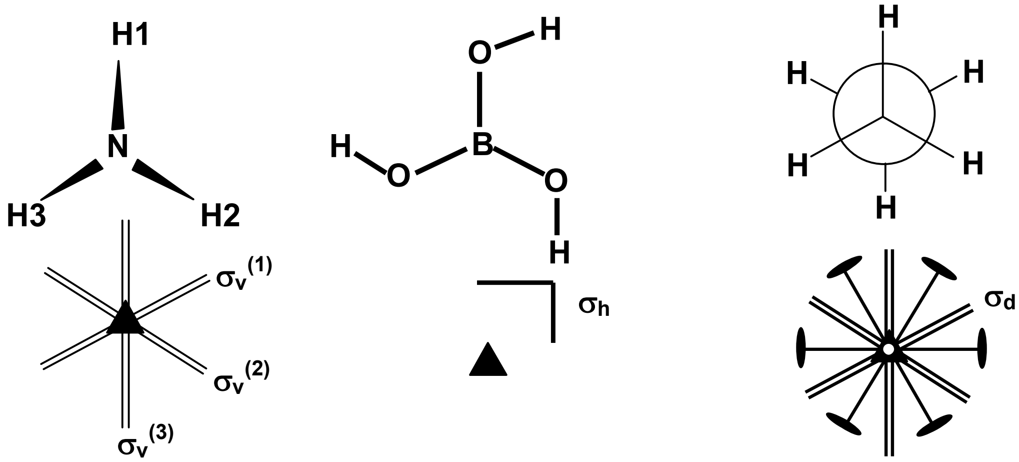
Все точечные группы низшей категории абелевы, т.е. их операции перестановочны. Группы C_2, C_s и C_i имеют однотипное строение: каждая из них содержит одну операцию *a* порядка 2 и единичный элемент ($e=a^2$). Такие «одинаково устроенные» группы одного порядка называются *<u>изоморфными</u>*. Также изоморфны друг другу группы C_{2v}~C_{2h}~D_2, имеющие порядок 4 (мы будем отмечать изоморфизм групп знаком «~»).

Обратите внимание, что в группе C_{2v} содержатся все элементы групп C_2 и C_s (включая тождественное преобразование), т.е. C_2 и C_s входят в состав C_{2v}. Группа C_{2h} в том же смысле содержит все элементы групп C_2 и C_i, а D_2 – только элементы группы C_2. По определению, если в группе G есть набор элементов, которые сами составляют некоторую группу H, такая группа H называется *<u>подгруппой</u>*. Эта «вложенная» группа обозначается $H \subset G$ («группа H является подгруппой группы G»). Поскольку умножение операций симметрии одинаково во всех точечных группах, $C_2,C_s \subset C_{2v}$, $C_2,C_i \subset C_{2h}$ и $C_2 \subset D_2$, но, например, C_i не является подгруппой групп C_{2v} и D_2. Подгруппами группы D_{2h} (этилен C_2H_4, нафталин $C_{10}H_8$ и др.) являются все остальные группы низшей категории. Порядок группы в целое число раз больше порядка любой ее подгруппы.

Конечные точечные группы <u>*средней категории*</u> содержат одну (главную) поворотную либо зеркально-поворотную ось порядка n>2. Поскольку порядок этой оси в принципе может быть любым целым числом, групп средней категории БЕСКОНЕЧНО МНОГО, однако их можно разбить на семь <u>*семейств*</u>:

(1) C_n, или группы собственных вращений (см. молекулу H_3PO_3 на рис. 1.1);
(2) S_n, или группы несобственных вращений с четным n=2k
(3) C_{nh}: результат добавления к группе C_n горизонтальной плоскости σ_h
(4) C_{nv}: результат добавления к C_n вертикальной плоскости σ_v,
(5) D_n: результат добавления к C_n горизонтальной оси C_2, (рис. 1.3б для n=2)
(6) D_{nd}: результат добавления горизонтальной оси C_2 к группе C_{nv} или вертикальной плоскости σ_v к группе D_n,
(7) D_{nh}: результат добавления горизонтальной плоскости σ_h к группам C_{nv} или D_n.

Примеры молекул с этими точечными группами (для n=3) показаны на Рис. 1.5. В частности, молекула этана C_2H_6 в основной, «шахматной» конформации относится к группе D_{3d}, в энергетически невыгодной заслоненной – к группе D_{3h}, а в нестабильной промежуточной конформации – к группе D_3. В семейства (1) – (7) входят и все точечные группы низшей категории ($C_2 \to C_n$, $C_i \to S_n$, $D_{2h} \to D_{nh}$ и т.д.).



(а) (б) (в)

Рис. 1.5. Примеры групп средней категории: (а) C_{3v}: молекула аммиака, (б) C_{3h}: молекула H_3BO_3, (в) D_{3d}: молекула этана в заторможенной конформации.

Подстрочный числовой индекс «n» во всех группах средней категории равен порядку главной поворотной оси. Группы с осью C_n, не содержащие перпендикулярных к ней «горизонтальных» осей C_2, по Шенфлису обозначаются заглавной буквой C, а группы с главной осью C_n и горизонтальными C_2 – заглавной буквой D. Всякая группа C_n содержит n различных поворотов вокруг главной оси (включая $C_n^n=e$), которые перемножаются в любой последовательности: $C_n^k\, C_n^m = C_n^m\, C_n^k = C_n^{k+m}$, т.е. это абелева группа порядка n. При четном n=2k ей изоморфна группа S_n, состоящая из k зеркальных поворотов S_n^{2m+1} и k собственных вращений ($S_n\, S_n = S_n^2 = C_k$). При нечетном n=2k+1 в группе S_n имеется 2n зеркальных поворотов, включая n–1 собственное вращение $S_n^{2m} = C_n^{2m}$ и отражение в горизонтальной плоскости $S_n^n=\sigma_h$; такая группа S_n <u>по соглашению</u>

называется C_{nh}. Элементы симметрии C_n и S_n, обсуждавшиеся выше, фактически являются графическими символами точечных групп средней категории.

При добавлении к группе новой операции симметрии 2-го порядка, благодаря ее перемножению со всеми «старыми» операциями, возникает группа вдвое большего порядка. В частности, горизонтальная плоскость σ_h, добавленная к поворотам группы C_{2k}, порождает еще 2k–1 зеркальных поворотов S_{2k}. Одну вертикальную плоскость σ_v главная ось C_n «размножит» на n таких плоскостей, а одну ось C_2, перпендикулярную главной – на n горизонтальных осей C_2. Поэтому порядки групп C_{nh}, C_{nv} и D_n равны 2n, а групп D_{nd} и D_{nh} – 4n.

Если добавленная операция коммутирует со всеми операциями исходной группы, полученная группа называется *прямым произведением групп* (обозначается $G_1 \times G_2$). Таким свойством обладают горизонтальная плоскость σ_h и центр инверсии *i*, поэтому $C_{nh} = C_n \times C_s$ и $D_{nh} = D_n \times C_s = C_{nv} \times C_s$, а также $D_{nd} = D_n \times C_i = C_{nv} \times C_i$ при нечетном n. Группы C_{nv} и D_n не являются прямыми произведениями.

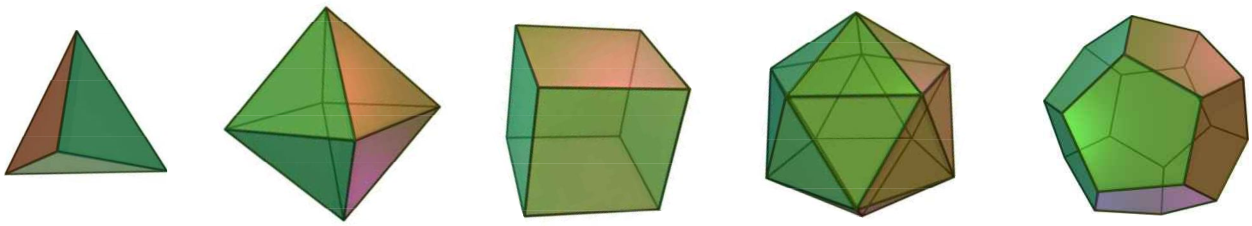
Группы C_n, S_n и C_{nh} абелевы, все остальные группы средней и высшей категорий неабелевы. Так, поворот молекулы NH_3 на Рис. 1.5 а на 120° по часовой стрелке и ее отражение в вертикальной плоскости $\sigma_v^{(1)}$, выполненные в последовательности «поворот, потом отражение», оставляет на месте атом H(1), тогда как H(2) и H(3) меняются местами. Те же операции в последовательности «отражение, потом поворот» переставляют H(1) и H(3), а атом H(2) остается на месте. Таким образом, $\sigma^{(1)}C_3 = \sigma^{(3)}$, а $C_3\sigma^{(1)} = \sigma^{(2)}$, т.е. $\sigma^{(1)}C_3 \neq C_3\sigma^{(1)}$: эти операции не коммутируют. Группы C_{nv} и D_n – подгруппы групп D_{nh} и D_{nd}; кроме того, $C_{nh} \subset D_{nh}$.

Группы C_{nv} и D_n при одинаковом n изоморфны: $C_{nv} \sim D_n$ (но геометрия отвечающих им молекул не совпадает!). В «хиральных» группах C_n и D_n нет несобственных вращений; им соответствуют хиральные фигуры и молекулы оптических изомеров. В «полярных» группах C_n и C_{nv} (включая C_1, C_2, C_{2v} и C_s=«C_{1v}») вектор, лежащий на главной оси симметрии, переводится сам в себя всеми операциями, т.е. сохраняется. Молекулы с ненулевым дипольным моментом могут принадлежать только к таким полярным группам. В «центросимметричных» группах имеется операция инверсии *i*: в семействах S_n, C_{nh} и D_{nh} это группы с четным n (в группах S_n – не кратном 4), а в семействе D_{nd} – с нечетным n. Центросимметричные молекулы имеют нулевой дипольный момент и нехиральны.

В конечных точечных группах *высшей категории* имеется несколько пересекающихся поворотных осей порядка 3 и выше. Таких групп снова семь; они относятся к трем семействам.

Семейство тетраэдра: группы T, T_d и T_h .
Семейство октаэдра: группы O и O_h.
Семейство икосаэдра: группы I и I_h.

В каждом семействе групп высшей категории есть группа, состоящая из всех операций симметрии правильного *полиэдра* (греч. «многогранника»), или *платонова тела*. Группа T_d симметрии *тетраэдра* (четырехгранника, Рис. 1.6 а) состоит из поворотов вокруг четырех осей C_3, проходящих через его вершину и центр противоположной грани (правильного треугольника), зеркальных поворотов на 90° и обычных поворотов на 180° вокруг трех взаимно перпендикулярных осей S_4 ($S_4^2 = C_2$), а также шести зеркальных плоскостей σ_d, рассекающих тетраэдр пополам по всем его ребрам. Таким образом, порядок группы T_d равен 24; эта группа не содержит центра инверсии. Ее подгруппа $T \subset T_d$ порядка 12 называется *группой вращений тетраэдра*: она состоит из поворотов вокруг осей C_2 и C_3, которые останутся, если убрать из T_d отражения и зеркальные повороты. Группа T встречается редко; такую симметрию примет молекула неопентана $C(CH_3)_4$ или катион тетраметиламмония $N(CH_3)_4^+$, если все метильные фрагменты повернуть вокруг их связей с центральным атомом на один и тот же угол $\tau_0 \neq 60$. Добавлением операции инверсии к группе T получают центросимметричную группу $T_h = T \times C_i$ порядка 24, не изоморфную T_d.



(а) (б) (в) (г) (д)

Рис. 1.6. Правильные полиэдры (платоновы тела) и их симметрия: (а) тетраэдр (T_d), (б) октаэдр (O_h), (в) куб (O_h), (г) икосаэдр (I_h), (д) пентагон-додекаэдр (I_h)

Группы симметрии *октаэдра* (восьмигранника) $O_h = O \times C_i$ и *икосаэдра* (двадцатигранника) $I_h = I \times C_i$ получают аналогично группе T_h добавлением инверсии к подгруппам вращений этих фигур (соответственно O и I). Грани октаэдра и икосаэдра – правильные треугольники. Эти полиэдры можно вписать в *дуальные* им многогранники той же симметрии: октаэдр в куб (шестигранник, или гексаэдр), а икосаэдр в додекаэдр (имеющий 12 правильных пятиугольных граней). Группа O_h симметрии октаэдра и куба (Рис. 1.6 б, в) состоит из поворотов вокруг трех взаимно перпендикулярных осей C_4, четырех осей C_3 (телесных диагоналей куба) и шести осей C_2, соединяющих центры его противоположных ребер, а также отражений в трех координатных и шести диагональных плоскостях. Наличие центра инверсии дополняет диагональные оси C_3 до зеркально-поворотных осей S_6. В группе O_h 48 операций симметрии, половина из которых входит в ее подгруппу T_d, изоморфную группе O.

Группа I_h симметрии икосаэдра и додекаэдра (Рис. 1.6 г, д) – самая большая конечная группа в трехмерном пространстве, ее порядок равен 120. В ее подгруппу I порядка 60 входят все повороты вокруг шести осей C_5 (проходящих через противоположные вершины икосаэдра или центры противоположных пятиугольных граней додекаэдра), десяти осей C_3 (в икосаэдре соединяющих центры противоположных треугольных граней, а в додекаэдре – противоположные вершины) и 15 осей C_2, которые в обеих фигурах проходят через центры противоположных ребер. Добавление центра инверсии к группе I достраивает «нечетные» поворотные оси до зеркально-поворотных: C_5 до S_{10} и C_3 до S_6, а также порождает 15 плоскостей σ_v, перпендикулярных осям C_2.

Симметрию T_d имеют многие молекулы (метан CH_4) и ионы с тетраэдрической координацией центрального атома (BF_4^- и т.д.). В неорганических и комплексных соединениях очень часто встречается октаэдрическая (и гораздо реже – кубическая) координация атома металла. Известны комплексы с икосаэдрической координацией атомов лантаноидов и актиноидов. Также синтезированы каркасные молекулы высшей категории симметрии: тетраэдран C_4H_4, кубан C_8H_8, додекаэдран $C_{20}H_{20}$, фуллерен C_{60} (усеченный икосаэдр) и анионные гидриды бора $B_6H_6^{2-}$ (октаэдр) и $B_{12}H_{12}^{2-}$ (икосаэдр).

Числа вершин (В), ребер (Р) и граней (Г) во всех выпуклых полиэдрах (расположенных по одну сторону от любой своей грани), включая платоновы тела, задает *формула Эйлера*:

(3) $$В-Р+Г=2$$

Эта формула, в частности, показывает, что дуальные полиэдры, в которых $В_1=Г_2$ и $В_2=Г_1$ (например, куб и октаэдр, додекаэдр и икосаэдр) имеют одинаковое число ребер.

1.3. Система Германа-Могена.

Систему Шёнфлиса удобно использовать для точечных групп молекул, однако при описании симметрии кристаллов она теряет информативность. В этом разделе мы познакомимся с международной кристаллографической системой Германа-Могена, специально разработанной для кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа. В ее рамках символы точечных и пространственных групп строят по единым правилам. От системы Шёнфлиса она отличается в трех отношениях:

(1) Элементы симметрии обозначены другими символами,
(2) Для операции несобственного вращения используется иной геометрический образ: <u>*поворот с инверсией*</u> (математически эквивалентный зеркальному повороту):.
(3) Группы составляются из символов элементов симметрии, «привязанных» к определенной системе координат.

<u>*Элементы симметрии по Герману-Могену*</u>

<u>$\boldsymbol{C_n^k \to N^k}$ $\boldsymbol{(e \to 1)}$</u>**.** Поворотные оси n-го порядка по международной системе обозначаются цифрой, равной порядку оси вращения, т.е. ось C_n (в обозначениях по Шёнфлису) обозначается N, где n=N. Так, символ Шёнфлиса C_3 в кристаллографической системе заменяется цифрой 3, символ C_4 – цифрой 4, и т.д. Операция собственного вращения вокруг оси n-го порядка на угол k(360°/n) обозначается верхним индексом при порядке оси, т.е. $C_3^2=3^2$, $C_4^2=4^2$, $C_5^{-1}=C_5^4=5^4=5^{-1}$ и т.д. Поскольку k-кратные собственные вращения вокруг оси C_n при n=mk эквивалентны поворотам вокруг оси C_m меньшего порядка, а повороты C_n^k и C_n^{n-k} взаимно обратны (т.е. $C_n^k C_n^{n-k}=e$), в международной системе возникают необычные соотношения вроде $3^{-1}=3^2$ или $4^2=2$. В кристаллографической литературе обозначения «индивидуальных» операций симметрии встречаются очень редко. Единичный элемент, т.е. тождественное преобразование, в этой системе обозначают единицей: $e=C_1 = 1$.

<u>$\boldsymbol{\sigma \to m;\ i \to \bar{1}}$</u>**.** Плоскости зеркального отражения по Герману-Могену обозначаются строчной буквой m (от английского слова «mirror», т.е. «зеркало»). Расположение этих плоскостей относительно других элементов симметрии, которое в системе Шёнфлиса задавали подстрочные и надстрочные индексы (σ_v, σ_h, σ_d, σ_{xy} и т.д.), по Герману-Могену определяется положением буквы m в символе группы (см. ниже). Операцию инверсии и центр инверсии в международной системе обозначают символом «минус единица», который чаще всего записывают по правилам кристаллографии: $-1 = \bar{1}$.

<u>$\boldsymbol{S_n^k \to \bar{N}^{N-k}}$</u>**.** Несобственному вращению в кристаллографической системе отвечает поворот с инверсией на угол 360°/N, т.е. поворот на угол 360°/N вокруг заданной оси плюс инверсия в центре фигуры. Поворот с инверсией обозначается символом $\bar{N}$ (или $\bar{N}^1$). Линия, вокруг которой поворачивается фигура или молекула, называется <u>*инверсионной осью*</u> порядка N: на ней лежит точка инверсии. Как и для зеркальных поворотов в системе Шёнфлиса, фигура с инверсионной осью $\bar{\mathrm{N}}$ (например, правильный тетраэдр на рис. 1.4 а, имеющий три оси $\bar{4}$) может не иметь поворотной оси того же порядка N или (и) центра $\bar{1}$ как самостоятельных элементов симметрии.

Одна и та же система точек, переводимых друг в друга несобственными вращениями, в системе Шёнфлиса считается связанной зеркально-поворотной осью S_n, а в системе Германа-Могена – совпадающей с ней инверсионной осью $\bar{\mathrm{N}}$. «Движение» по симметрически эквивалентным точкам при поворотах с инверсией осуществляется против часовой стрелки: $S_n^m = \bar{N}^{N-m}$. Из формулы (2б) следует, что порядки осей S_n и $\bar{\mathrm{N}}$ должны различаться в два раза, если n или N – нечетное число (одновременно нечетными n и N быть не могут). Если же оба эти числа четные, порядки инверсионной и зеркально-поворотной осей совпадают:

$$
(4) \qquad
\begin{array}{ll}
\text{если} & S_n = \bar{N}, \\
\text{то} & N=2n \text{ при } n=2k+1, \\
 & N=n/2 \text{ при } n=4k+2, \\
 & n=N \text{ при } n=4k \text{ (где } k \text{ – целое число)}
\end{array}
$$

Кроме того, из рис. 1.4 видно, что в состав инверсионной оси $\bar{N}$ четного порядка $N=4m+2$ в качестве самостоятельных элементов симметрии входят поворотная ось вдвое меньшего порядка $N/2$ и перпендикулярная ей плоскость m ($\bar{6}\supset 3$, m). «Нечетная» ось $\bar{N}$ (где $N=2m+1$) состоит из поворотной оси того же порядка N и центра инверсии ($\bar{3}\supset 3$, $\bar{1}$). А при $N=4m$ ось $\bar{N}$ не содержит ни центра инверсии, ни перпендикулярной зеркальной плоскости, ни поворотной оси N: в ее состав входит только поворотная ось порядка N/2 ($\bar{4}\supset 2$, $\bar{8}\supset 4\supset 2$, и т.д.).

На Рис. 1.7 показаны графические изображения основных «закрытых» элементов симметрии. Некоторые из них уже встречались нам раньше на Рис. 1.2 – 1.5.

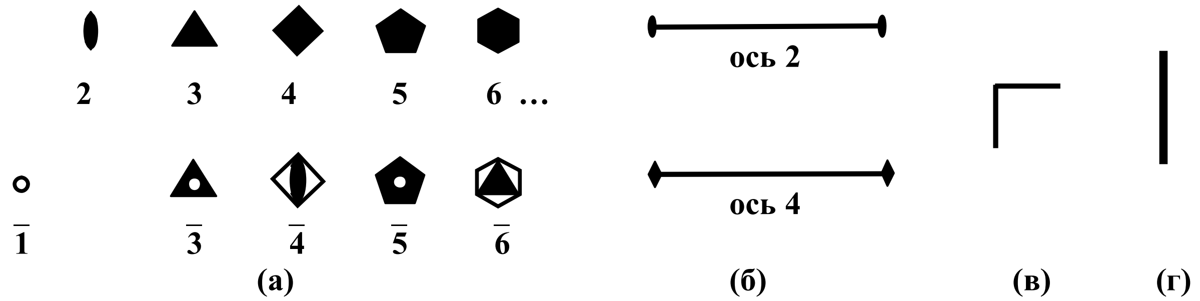


Рис. 1.7. Графическое изображение элементов симметрии: (а) поворотные и инверсионные оси, перпендикулярные плоскости рисунка ($\bar{1}$ – центр инверсии), (б) оси, параллельные плоскости рисунка, (в) плоскость m, параллельная плоскости рисунка, (г) плоскость m, перпендикулярная плоскости рисунка.

<u>Конечные точечные группы по Герману-Могену</u>

Символ точечной группы в международной системе составляется из трех позиций, «привязанных» к системе координат (x,y,z). В каждой позиции могут помещаться два символа: поворотная N либо инверсионная ось $\bar{N}$, совпадающая с заданным направлением, и перпендикулярная ему плоскость m. Перпендикулярное положение плоскости задают косым штрихом: так, N/m означает «ось N и перпендикулярная ей плоскость m». Отсутствие оси в заданном направлении обозначают цифрой 1. При отсутствии перпендикулярной плоскости символ «/m» в данной позиции не ставится.

Если все позиции в символе группы заняты, он называется *<u>полным символом</u>*, в противном случае – *<u>кратким символом</u>*. В научной литературе для точечных групп используют почти исключительно краткие символы. Поскольку координатные направления x,y,z в группах низшей, средней и высшей категорий по-разному связаны элементами симметрии, правила построения «международных» символов для них немного различаются.

(а) Низшая категория симметрии:

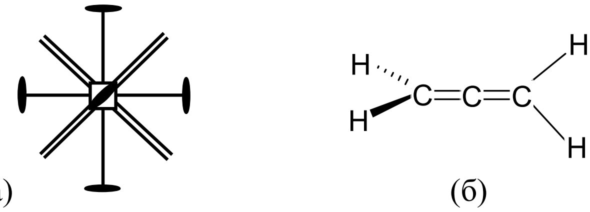
В группах низшей категории координатные направления не переводятся друг в друга никакими операциями симметрии. Символы этих групп состоят из символов осей 2 и перпендикулярных им плоскостей m в позициях x, y и z. Если в группе ось 2 – единственная, ее обычно совмещают с направлением z. Так, группа C_{2h} (по Шёнфлису) в международной системе имеет полный символ 1 1 2/m, группа C_{2v} – полный символ 1/m 1/m 2, а D_{2h} соответствует полный символ 2/m 2/m 2/m. В кратком международном символе группы опускают обозначения «1» и «1/», символ « $\bar{1}$» используют только для группы C_i, а ось 2, порожденную пересечением взаимно перпендикулярных плоскостей m, указывают только в символе группы C_{2v}. Таким образом, группы низшей категории имеют следующие алгебраические и кристаллографические обозначения:

по Шёнфлису	C_1	C_2	C_i,	C_s	C_{2h}	C_{2v}	D_2	D_{2h}
по Герману-Могену								
полный символ	1 1 1	1 1 2	$\bar{1}$	1/m 1 1	1 1 2/m	1/m 1/m 2	2 2 2	2/m 2/m 2/m
краткий символ	1	2	$\bar{1}$	m	2/m	mm2	222	mmm

(б) Средняя категория симметрии:

по Шёнфлису	C_n	S_{2n}	C_{nh}	C_{nv}	D_n	D_{nd}	D_{nh}
по Герману-Могену (краткие символы; n = N)							
n=2k+1	N	$\overline{N/2}$	$\overline{2N}$	Nm	N2	$\bar{N}$m	$\overline{2N}$m2
n=2k	n	$\bar{N}$	N/m	Nmm	N22	$\overline{2N}$2m	N/mmm

Для групп этой категории в первой позиции символа указывают единственную «старшую» ось N или $\bar{N}$ (где N≥3), направленную по z. Действием этой оси координаты x и y переставляются либо смешиваются, т.е. независимой является лишь одна из них. Во второй позиции помещают ось 2, совпадающую с направлением x, или перпендикулярную ему плоскость m. В третьей позиции символа указывают такие элементы симметрии (если они есть в группе), которые не переводятся действием главной оси в «координатный» элемент из 2-й позиции. Так, группа C_3 (по Шёнфлису) в международной системе имеет полный символ 3 1 1 и краткий символ 3, группа S_6 – полный символ $\bar{3}$ 1 1 и краткий $\bar{3}$, а группа C_{4h} – соответственно 4/m 1 1 и 4/m (присутствующий центр инверсии отдельно не указывается). В группе C_{3v} все три вертикальные плоскости переводятся одна в другую поворотами вокруг оси 3-го порядка, поэтому в международной системе она имеет символ 3 m 1 = 3m, а изоморфная ей группа D_3 – символ 3 2 1 = 32. Но если порядок N главной оси четный, вертикальные плоскости (в группах C_{nv}) и горизонтальные оси (в D_n) разбиваются на два *класса сопряженных элементов*, не переводимых друг в друга вращениями на 360^o/n вокруг направления z; у таких групп полный символ (соответственно Nmm и N22) совпадает с кратким. В международном символе группы D_{2d} = $\bar{4}$2m первую позицию занимает главная ось $\bar{4}$, вторую – координатные оси 2_x и 2_y (связанные поворотом на 90^o с инверсией), а третью позицию занимают так же связанные между собой диагональные плоскости σ_d=m (рис. 1.8). В некоторых точечных группах координатные направления можно выбрать двумя способами (3 2 1 или 3 1 2, $\bar{4}$ 2 m или $\bar{4}$ m 2, и т.д.); их символы установлены *по соглашению*. В описании симметрии кристаллов разному порядку «координатных» и «диагональных» элементов симметрии отвечают уже разные пространственные группы.



(а) (б)

Рис. 1.8. (а) График группы $\bar{4}2m$ (D_{2d}), (б) молекула аллена, обладающая этой симметрией

Из-за различия порядков инверсионной и зеркально-поворотной осей группы средней категории, по Шёнфлису относящиеся к одному семейству, в международной системе обозначаются по-разному при четных и нечетных n. Проще всего в международную систему переводятся обозначения групп C_n (=N), C_{nv} (=Nm или Nmm) и D_n (=N2 или N22) с главной поворотной осью C_n=N: надо только помнить о двух классах «младших» элементов симметрии в группах с осями четного порядка. Шенфлисовские и международные символы групп S_n и C_{nh} «симметрично» связаны соотношением (4): если по Шёнфлису порядок групп S_n только четный, а группы S_n с n=2k+1 обозначают C_{nh}, то по Герману-Могену в группах N/m=C_{nh} всегда N=n=2k, а для нечетных n принимается C_{nh} =$\overline{2N}$. Отметим, что символы D_{nd}=$\overline{2N}$2m (N=4k) и D_{nh}=$\overline{2N}$m2 (N=4k+2) похожи. Однако этот недостаток компенсируется возможностью задавать расположение элементов симметрии в пространственных группах, где система Шёнфлиса не применяется.

(в) Группы высшей категории симметрии

по Шёнфлису	T	T_h	T_d,	O	O_h	I	I_h
по Герману-Могену							
полный символ	2 3 1	2/m $\bar{3}$ 1	$\bar{4}$ 3 m	4 3 2	4/m $\bar{3}$ 2/m	2 3 5	2/m $\bar{3}$ $\bar{5}$
краткий символ	23	m $\bar{3}$	$\bar{4}$3m	432	m $\bar{3}$m	235	m $\bar{3}$ $\bar{5}$

Во всех семи группах высшей категории координатные направления x, y z связаны поворотной осью 3-го порядка, проходящей по телесной диагонали <u>октанта</u> (1/8 части пространства, ограниченной плоскостями xy. xz и yz). В международном символе этих групп первую позицию занимает «координатный» элемент симметрии, а вторую – «диагональная» поворотная ось 3 или (в центросимметричных группах) инверсионная ось $\bar{3}$. Третье положение в полном символе группы занимает элемент, не переводящийся в «координатные» и «диагональные» (если такие элементы есть); центр инверсии не указывается. Отметим, что в старой кристаллографической литературе использовались обозначения m3 (T_h), m3m (O_h) и m35 (I_h), а для группы I_h – также символ m $\bar{5}$.

1.4. Симметрия молекул и полиэдров.

Точечные группы используются в химии для описания молекулярных структур и их фрагментов, а также кристаллографических полиэдров. Элементы симметрии конечной трехмерной фигуры удобно искать по следующей схеме.

1. Определить, есть ли у фигуры поворотные оси и каков порядок этих осей n=360°/φ, где φ – угол поворота с самосовмещением.

(а) Если найдена хотя бы одна ось порядка выше 2 – проверить, нет ли других осей высшего порядка.

(б) При наличии поворотной оси порядка n проверить, нельзя ли вписать проекцию фигуры вдоль этой оси в правильный 2n-угольник (это признак инверсионной оси $\bar{N}$ порядка 4k или 2k+1).

2. Проверить, присутствуют ли плоскости зеркального отражения. Если найдены несколько плоскостей – определить, под каким углом они пересекаются.
3. Проверить, есть ли у фигуры центр симметрии.
4. Если у фигуры есть главная ось порядка выше 2, определить:
(а) нет ли перпендикулярной к ней («горизонтальной») зеркальной плоскости,
(б) нет ли «горизонтальных» поворотных осей 2-го порядка,
(в) нет ли «вертикальных» зеркальных плоскостей.

Первый пункт этой схемы позволяет установить категорию симметрии фигуры. Отсутствие поворотных осей выше 2-го порядка указывает на низшую категорию симметрии (включая тривиальную группу C_1=1) либо на точечные группы средней категории $\bar{4}$ (S_4) или $\bar{4}2m$ (D_{2d}). (У фигур, относящихся к двум последним группам, проекция вдоль одной из осей 2 вписывается в квадрат). Фигуры, имеющие больше одной поворотной оси 3-го, 4-го или 5-го порядка, относятся к высшей категории. Поворотная ось порядка 6 или выше однозначно указывает на среднюю категорию симметрии.

Если фигура относится к низшей категории симметрии, п.п. 2 и 3 устанавливают ее точечную группу. Три взаимно перпендикулярные плоскости m указывают на группу mmm (D_{2h}), две перпендикулярные плоскости m (либо ось 2, лежащая в плоскости m) – на группу mm2 (C_{2v}), одна плоскость m и центр инверсии (или ось 2, перпендикулярная к m) – на группу 2/m (C_{2h}). Одной плоскости m без других элементов симметрии отвечает группа m (C_s). Трем взаимно перпендикулярным осям 2 без других элементов симметрии отвечает группа 222 (D_2), одной-единственной оси 2 – группа 2 (C_2), центру инверсии без других элементов симметрии – группа $\bar{1}$ (C_i), отсутствию элементов симметрии – группа 1 (C_1).

Также однозначно по п.п. 1 – 3 устанавливается точечная группа высшей категории. Если у фигуры нет поворотных осей 4 или 5 (а только четыре оси 3), она относится к семейству тетраэдра, если есть оси 3 и 4, но нет оси 5 – к семейству октаэдра, если есть оси 3 и 5, но нет оси 4 – к семейству икосаэдра. Фигуры без плоскостей симметрии в семестве тетраэдра принадлежат к группе 23 (T), в семействе октаэдра – к группе 432 (O), в семействе икосаэдра – к группе 235 (I). Наличие хотя бы одной плоскости m в семействе октаэдра означает группу m $\bar{3}$ m (O_h), в семействе икосаэдра – группу m $\bar{3}$ $\bar{5}$ (I_h). В семействе тетраэдра плоскости симметрии указывают на группу $\bar{4}3m$ (T_d), если у фигуры нет центра симметрии, и на группу m $\bar{3}$ (T_h), если фигура центросимметрична.

Точечные группы фигур и молекул, принадлежащих к средней категории симметрии, можно определить по п.п. 1-4, используя соотношения между элементами симметрии:

(А) Если найдена хотя бы одна плоскость m, в которой лежит поворотная ось порядка n, по данной оси пересекаются n таких плоскостей. Обратно, если две плоскости m пересекаются под двугранным углом $180^o/n$, линия их пересечения – поворотная ось порядка n. (Так, две взаимно перпендикулярные плоскости зеркального отражения пересекаются по поворотной оси 2).
(Б) Если найдена хотя бы одна «горизонтальная» ось 2, перпендикулярная главной, у фигуры есть n «горизонтальных» осей. Обратно, если две оси 2 пересекаются под углом $180^o/n$, через точку пересечения перпендикулярно к ним проходит поворотная ось порядка n. (В частности, через точку пересечения двух взаимно перпендикулярных осей 2 проходит третья ось 2, перпендикулярная им обеим).
(В) Если ось 2 и плоскость m пересекаются под углом $180^o/n$, в плоскости m перпендикулярно оси 2 проходит инверсионная ось $\bar{N}$ порядка N=n (при n=4k) или N=n/2 (при n=4k+2). Если же перпендикулярно плоскости m проходит поворотная ось нечетного порядка n=2k+1, с ней совпадает инверсионная ось порядка N=2n (3/m = $\bar{6}$, и т.д.).

(Г) Если перпендикулярно плоскости m проходит поворотная ось четного порядка, точка их пересечения является центром инверсии $\bar{1}$.

Пример 1.

Пользуясь п.п. 1-4 схемы и соотношениями (А) – (Г), определим точечную группу прямого параллелепипеда: трехмерной фигуры, основаниями которой служат два равных параллелограмма, а боковыми гранями – четыре попарно равных прямоугольника. (Рис. 1.9 а–в).

1. Фигура целиком проектируется на свое основание, т.е. на параллелограмм. Через центры оснований проходит поворотная ось 2-го порядка: вращение вокруг нее на 180^o приводит к самосовмещению фигуры. Других осей симметрии нет, т.к. отрезки, соединяющие центры противоположных прямоугольных граней, не перпендикулярны к плоскостям этих граней, а соседние грани не равны (и значит, ни через боковые грани, ни через ребра нельзя провести поворотные оси).

2. Плоскость, проходящая через середины боковых ребер перпендикулярно к оси 2, разрезает фигуру на равные половины, переводимые одна в другую отражением, т.е. является зеркальной плоскостью m. Других плоскостей симметрии нет.

Мы видим, что прямой параллелепипед не имеет элементов симметрии выше 2-го порядка, т.е. его группа относится к низшей категории симметрии. Если в декартовой системе координат ось 2 совместить с осью z, а плоскость m – с координатной плоскостью xy, расположение элементов симметрии будет соответствовать полному символу Германа-Могена 1 1 2/m, т.е. группе 2/m (краткий символ), или C_{2h} (по Шенфлису). А поскольку взаимодействие поворота вокруг оси 2 и отражения в перпендикулярной плоскости m порождает инверсию $\bar{1}$, прямой параллелепипед – центросимметричная фигура.

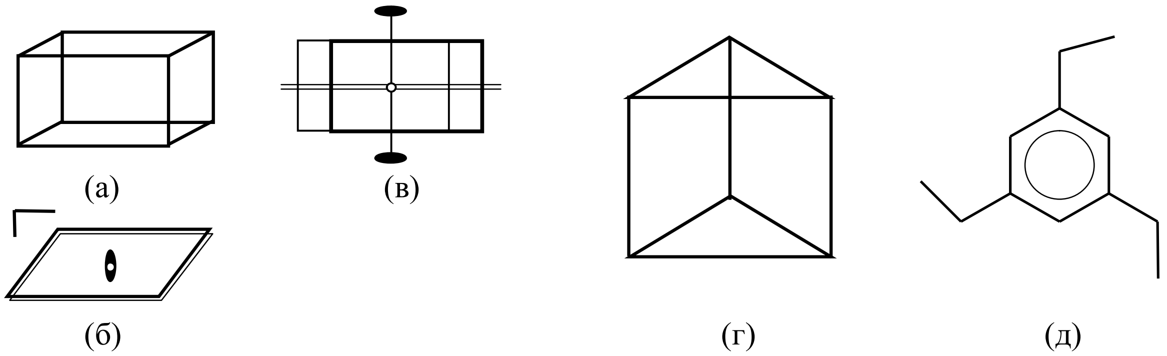


Рис. 1.9 Вид прямого параллелепипеда (а) и его проекции на основание (б) и боковую грань (в); (г) правильная тригональная призма, (д) молекула $C_6H_3(OH)_3$.

Пример 2.

Определим точечную группу прямой тригональной призмы (Рис. 1. 9 г)

1. Через центры оснований призмы проходит ось 3. Через центры прямоугольных боковых граней фигуры и середины противолежащих им боковых ребрер проходят поворотные оси 2.

1а. Других поворотных осей высшего порядка у тригональной призмы нет. Таким образом, ее точечная группа принадлежит к средней категории симметрии.

1б. Проекция фигуры вдоль ее оси 3 – правильный треугольник (см. Рис. 1.4 б). Таким образом, у этой призмы нет инверсионной оси $\bar{3}$.

2. Плоскости, рассекающие призму пополам перпендикулярно основанию и боковой грани, пересекаются по оси 3 – т.е. являются вертикальными плоскостями симметрии.

Двугранный угол между соседними вертикальными плоскостями равен 60^o. Через середины боковых ребер параллельно основаниям проходит горизонтальная плоскость симметрии. Она перпендикулярна главной оси 3 и вертикальным плоскостям m. Оси 2 проходят по линиям пересечения горизонтальной и вертикальных плоскостей.

Итак, у тригональной призмы есть единственная поворотная ось высшего порядка – это ось 3, через которую проходят вертикальные плоскости m, а перпендикулярно оси 3 – горизонтальные оси 2. По соотношениям (А) и (Б) делаем вывод, что всего имеется три вертикальные плоскости m и три горизонтальные оси 2. Двугранный угол 60^o между соседними плоскостями подтверждает, что главная поворотная ось имеет порядок 3. Поскольку порядок главной оси нечетный, из соотношения (Г) следует, что у фигуры нет центра инверсии $\bar{1}$, т.е. тригональная призма нецентросимметрична.

Таким образом, мы уже можем определить точечную группу прямой тригональной призмы по Шёнфлису: это группа D_{3h}. Чтобы выписать ее символ по Герману-Могену, совместим координатное направление z с главной осью 3, а координату x направим перпендикулярно к одной из вертикальных плоскостей m (и к оси 2, лежащей в этой плоскости). Учитывая присутствие трех вертикальных плоскостей m и трех лежащих в них горизонтальных осей 2 (не совпадающих с координатными направлениями x,y), запишем полный символ 3/m 1/m 2. Поскольку $3/m \equiv \bar{6}$ (пункт В), краткий символ группы – это $\bar{6}m2$.

Пример 3.

Определим точечную группу молекулы *1,3,5*-$C_6H_3(OH)_3$, если все OH-группы лежат в плоскости бензольного цикла и связи O–H ориентированы в одном направлении (Рис. 1.9 д).

Если все атомы молекулы лежат в одной плоскости, эта плоскость является элементом симметрии: отражение в ней оставляет атомы на их местах. Поэтому молекула *1,3,5*-триоксибензола, как всякая планарная молекула, обладает зеркальной плоскостью m. В заданной нами конформации также имеется очевидная поворотная ось 3, перпендикулярная плоскости молекулы. Ось симметрии порядка выше 2 у плоских фигур может проходить лишь перпендикулярно к плоскости фигуры – любые другие повороты обязаны переводить эту плоскость в себя, т.е. им могут соответствовать только оси 2. Таким образом, у молекулы *1,3,5*-триоксибензола есть единственная поворотная ось высшего порядка, т.е. ее группа относится к средней категории симметрии. Можно убедиться (хотя бы путем перебора), что «вертикальные» плоскости m и «горизонтальные» оси 2 отсутствуют: такие элементы легко найти для центрального аренового ядра из шести атомов C, но все они не приведут к самосовмещению молекулы в целом из-за сдвига «скошенных» связей O–H. «Вертикальной» поворотной оси более высокого порядка, совпадающей с осью 3, также нет: если считать ареновое ядро C_6 правильным шестиугольником, оно переводится в себя поворотом на 60^o, но такой поворот переставляет вершины, занятые OH-группами и атомами H. Мы видим, что все элементы симметрии молекулы (помимо тождественного преобразования) – это ось 3 и перпендикулярная ей плоскость m, порождающие ось $\bar{6}$ (см. предыдущий пример). Точечная группа молекулы *1,3,5*-$C_6H_3(OH)_3$ в системе Шёнфлиса – это группа C_{3h}, как и у плоской молекулы ортоборной кислоты $B(OH)_3$ (см. Рис. 1.5 б). В международной системе данная группа имеет полный символ 3/m 1 1 и краткий символ $\bar{6}$. Как и в предыдущем примере, молекула *1,3,5*-$C_6H_3(OH)_3$ нецентросимметрична, поскольку ее плоскость m перпендикулярна к поворотной оси нечетного порядка.

1.5. Графики и орбиты точечных групп

Графики групп и стереографическая проекция

К одной и той же точечной группе могут относиться многие геометрические фигуры (как прямой параллелепипед из примера 1 и молекула транс-дихлорэтилена на Рис. 1.3 а). Общие свойства симметрии всех таких фигур иллюстрирует *график группы*, показывающий расположение ее элементов симметрии – обычно в проекции вдоль оси максимального порядка. Графики точечных и, особенно, пространственных групп широко используются в кристаллографии.

Чтобы правильно передать наклонное расположение элементов симметрии в группах высшей категории, применяется *стереографическая проекция*. При ее построении неподвижную точку группы (центр фигуры), в которой пересекаются все элементы симметрии, совмещают с центром трехмерной сферы, переносят все элементы симметрии на сферическую поверхность, а затем полусферу с «образами» всех элементов проектируют на большой круг построенной сферы, т.е. на ее экваториальное сечение.

Пример. Стереографическая проекция элементов симметрии октаэдра

Элементами симметрии октаэдра (точечная группа m $\bar{3}$ m) являются три координатные оси 4, четыре оси 3, проходящие по диагоналям октантов, шесть осей 2, девять плоскостей m (три координатные и шесть «диагональных») и центр инверсии $\bar{1}$, преобразующий поворотные оси 3 в инверсионные $\bar{3}$. Если окружить октаэдр сферой и спроектировать его ребра из общего центра на поверхность этой сферы (иными словами, «раздуть» октаэдр в сферу, превратив его ребра в дуги на сферической поверхности), такая проекция сохранит все элементы симметрии исходной фигуры. Убрав ребра «сферического» октаэдра и разрезав его пополам координатной плоскостью xy, получим проекцию всех элементов группы m $\bar{3}$ m на полусферу.

Обычная проекция полусферы с нанесенными на нее символами элементов на плоскость xy искажает пропорции, сдвигая положения диагональных осей 3. Чтобы построить проекцию с неискаженным расположением элементов, их «образы» на верхней («северной») полусфере соединяют прямыми линиями с наиболее удаленной точкой нижней полусферы («южным полюсом»). Точки пересечения этих линий с большим кругом «экваториального» сечения сферы и задают стереографическую проекцию группы. На такой проекции октантам соответствуют четыре круговых сектора, вертикальные оси и центр инверсии проектируются в центр круга, горизонтальные оси и вертикальные плоскости – в диаметры, а наклонные оси – в точки внутри секторов. Наклонно расположенная плоскость m проектируется в дугу на большом круге, горизонтальной плоскости соответствует окружность этого круга (Рис. 1.10 а).

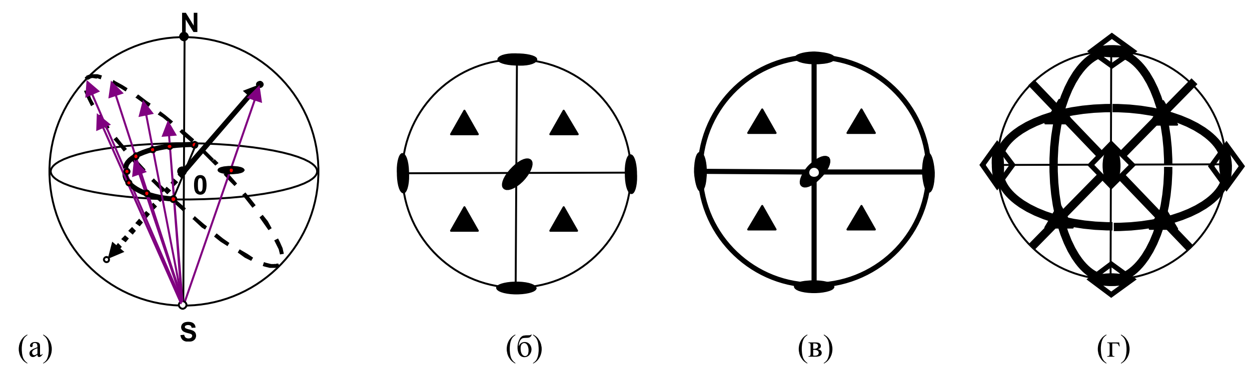


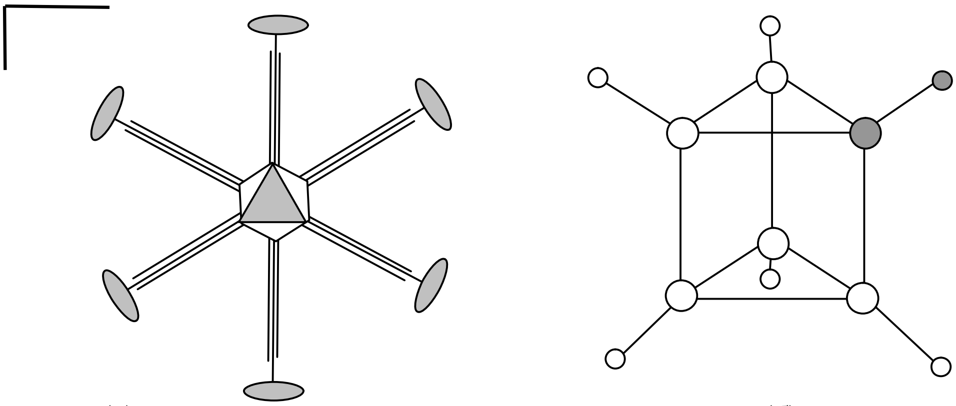
Рис. 1.10. (а) Изображение наклонных элементов симметрии на стереографической проекции и графики групп семейства тетраэдра: 23 (б) m $\bar{3}$ (в) и $\bar{4}$3m (г)

Стереографические проекции точечных групп 23, m$\bar{3}$ и $\bar{4}$3m показаны на Рис. 1.10 б–г. Для групп низшей и средней категорий симметрии, не имеющих наклонных элементов, стереографическая проекция совпадает с обычным графиком группы. В кристаллографии такие проекции используют при описания групп кубической сингонии.

Орбиты точечных групп

Системой эквивалентных позиций, или *орбитой*, называется совокупность точек в трехмерном пространстве, связанных операциями симметрии данной группы. Число точек в орбите называется ее *порядком*. Вид и порядок орбиты определяется расположением ее точек относительно элементов симметрии группы. У всякой нетривиальной группы имеется несколько геометрически различных систем эквивалентных позиций. Если точки, составляющие орбиту, не лежат ни на каких элементах симметрии, каждая из них называется *общей позицией* (или *общим положением*). Точка, лежащая на элементе симметрии (или на пересечении нескольких элементов) называется *частной позицией*. Совокупность элементов симметрии, на которых лежит точка, определяет ее *локальную симметрию*, или *локальную группу*. Орбиту группы обычно обозначают символом локальной группы ее точек.

Орбиты точечных групп удобно строить с помощью графика группы, действуя на выбранную точку всеми имеющимися элементами симметрии. Например, точечная группа $\bar{6}$m2 (D_{3h}) имеет шесть геометрически разных орбит (Рис. 1.11)



(а) (б)

Рис. 1.11. (а) График группы $\bar{6}$m2 (нанести орбиты). (б) Молекула призмана («дьюаровского бензола») C_6H_6 ($\bar{6}$m2): выделена симметрически независимая часть.

орбита	1	m	m’	mm2	3m	$\bar{6}$m2
кратность	12	6	6	3	2	1

Кратность орбиты в группе G связана с порядком этой группы простым соотношением:

(5) кратность орбиты $= |G|/|G_{лок}|$,

где |G| – порядок «исходной» группы G, $|G_{лок}|$ – порядок локальной группы точки в орбите. Кратность общего положения всегда равна порядку группы: так, точка в общей позиции 1 группы $\bar{6}$m2 размножается элементами симметрии в орбиту из 12 точек. Точкам, лежащим на различных плоскостях m, соответствуют две геометрически разные орбиты. При расположении точки на «вертикальной» плоскости симметрии ($z\neq0$) орбита охватывает 6 вершин тригональной призмы над и под «горизонтальной» плоскостью m, а орбите из точек, лежащих в горизонтальной плоскости симметрии ($z=0$), отвечают вершины неравностороннего шестиугольника в этой плоскости. Положение на оси 2 в группе $\bar{6}m2$ означает, что точка имеет локальную симметрию mm2, поскольку оси 2 в этой группе находятся на пересечении «вертикальной» и «горизонтальной» плоскостей m; такой орбите соответствуют вершины правильного треугольника. Положение точки на главной оси симметрии при $z \neq 0$ отвечает локальной группе 3m и кратности орбиты $|\bar{6}m2|/|3m| = 12/6 = 2$. Наконец, частное положение z=0 отвечает неподвижной точке группы, т.е. полной симметрии $\bar{6}m2$ и кратности 1, так как эта точка остается на месте при действии всех операций симметрии группы.

Отметим, что все локальные группы точек в орбитах являются подгруппами ее группы G, но не всем подгруппам из G могут соответствовать орбиты (например, орбит с локальной симметрией 3 или 2 в $\bar{6}m2$ нет, поскольку в этой группе все поворотные оси являются линиями пересечения плоскостей симметрии). Задавая координаты (x,y,z) атома в молекуле, относящейся к точечной группе G, мы фактически задаем положения всех атомов того же элемента, входящих в некоторую орбиту этой группы. Совокупность атомов, порождающая (через соответствующие им орбиты группы G) всю молекулярную структуру, называется *симметрически независимой частью* молекулы (Рис. 1.11 б). Такое «экономное» представление молекулярных структур используется в квантовой химии. Расположение атомов в кристалле («кристаллические структуры») почти всегда задают координатами атомов в симметрически независимой части элементарной ячейки.

1.6. Предельные точечные группы бесконечного порядка

Некоторые геометрические фигуры переводятся в самих себя поворотом на любой угол вокруг своей центральной оси (плоский диск, круговой конус, круговой цилиндр, эллипсоид вращения) или даже вокруг любой прямой линии, проходящей через центр фигуры (сфера). Ось симметрии таких фигур, допускающая вращения на произвольный (в том числе бесконечно малый) угол, называется *осью симметрии бесконечного порядка*. Поворотную ось бесконечного порядка в системе Германа-Могена обозначают символом «∞», в системе Шёнфлиса C_∞. Симметрию конечных фигур с такими осями задают семь *точечных групп бесконечного порядка*. В кристаллографии их называют *предельными группами*, или *группами Кюри*.

Символы предельных групп

по Шёнфлису	C_∞	S_∞ ($C_{\infty h}$)	$C_{\infty v}$,	D_∞	$D_{\infty h}$	K	K_h
По Герману-Могену							
полный символ	∞ 1 1	$\bar{\infty}$/m 1 1	∞ m 1	∞ 2 1	∞/m m 1	∞ ∞ 1	∞/m ∞/m 1
краткий символ	∞	$\bar{\infty}$ (∞/m)	∞m	∞2	∞/mm	∞∞	∞/m∞

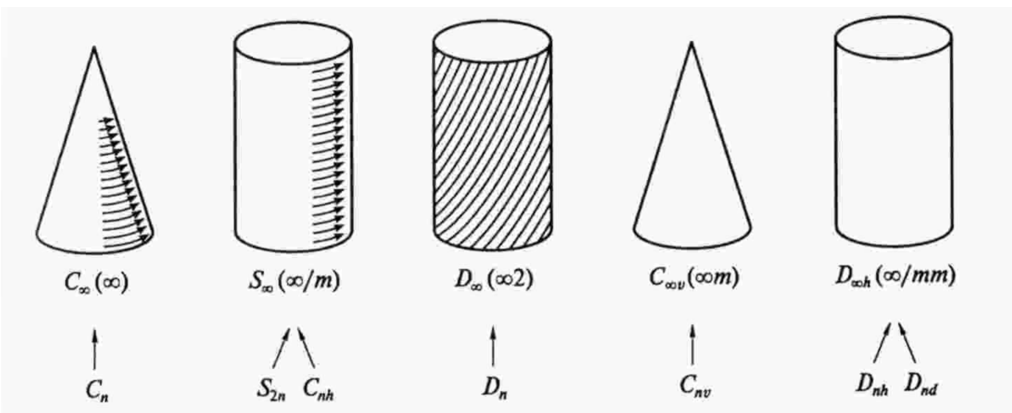


Рис. 1.12. Цилиндрические предельные группы бесконечного порядка.

Группа ∞ называется *группой вращающегося конуса* (т.е. «конуса без плоскостей симметрии», Рис. 1.12). Ее можно считать «пределом» бесконечной последовательности точечных групп 2, 3, 4, 5, …, N, ... с неограниченным увеличением порядка поворотной оси N. Остальные четыре группы с единственной осью бесконечного порядка также можно считать предельными представителями семейств, составленных из точечных групп средней категории. Так, группа «вращающегося цилиндра» («цилиндра без вертикальных плоскостей и горизонтальных осей 2-го порядка», Рис. 1.12) $\bar{\infty}$, или ∞/m, является предельным представителем сразу двух семейств групп $\bar{N}$ и N/m (в системе Шёнфлиса – семейств S_n и C_{nh}), поэтому в литературе для нее используют два обозначения. Добавление перпендикулярной плоскости к поворотной оси бесконечного порядка одновременно преобразует ее в инверсионную ось $\bar{\infty}$ и порождает центр инверсии $\bar{1}$ (т.к. среди всех поворотов вокруг оси ∞ найдется поворот на 180^o). *Группа скрученного цилиндра* ∞2 («цилиндра без плоскостей симметрии, но с горизонтальными осями 2-го порядка», Рис. 1.11) является предельным представителем семейств N2 (с нечетным N) и N22 (с четным N), *группа неподвижного конуса* – аналогичным представителем семейств Nm и Nmm. Наконец, *группу неподвижного цилиндра* ∞/mm можно считать пределом сразу четырех последовательностей: $\bar{N}$m2, N/mmm, $\bar{N}$m и $\bar{N}$2m (N$\to\infty$). Двум первым последовательностям групп соответствуют правильные n-угольные призмы с нечетным и четным n (D_{nh}–симметрия по Шёнфлису), двум последним – аналогичные n-угольные антипризмы (D_{nd}); обе последовательности фигур при неограниченном увеличении числа сторон в основании «сходятся» к круговому цилиндру.

Наивысшей симметрии в трехмерном пространстве отвечает точечная группа ∞/m∞, или K_h (бесконечное число осей ∞ и плоскостей m, проходящих через одну точку, плюс бесконечное число порожденных ими инверсионных осей, а также центр инверсии). Среди конечных трехмерных фигур такой симметрией обладает только сфера. Все точечные группы, включая остальные предельные группы, являются подгруппами группы ∞/m∞ – так, бесконечная *группа сферы с вращающимися точками* $\infty\infty$ («сферы без плоскостей симметрии») является подгруппой всех собственных вращений трехмерной сферы (по Шёнфлису $K \subset K_h$).

К точечной группе ∞m ($C_{\infty v}$) относятся все нецентросимметричные линейные молекулы (NO и другие двухатомные молекулы XY, HCN и т.д.). Линейные центросимметричные молекулы (O_2, N_2, CO_2, HC≡CH и т.д.) принадлежат к группе ∞/mm. Примерами систем со сферической симметрией являются изолированные атомы, атомные ядра и частицы в поле точечного рассеивающего центра. Очень многие свойства таких систем (σ– и π–МО в двухатомных молекулах, s-, p-, d- и f-АО, квантовые состояния атомных ядер и др.) непосредственно вытекают из их высокой симметрии. Предельные точечные группы широко используются в атомной и ядерной физике, в молекулярной спектроскопии и в физике кристаллов.