

УДК 548.1.02, 548.12

СИСТЕМАТИКА ТИПОВ СИММЕТРИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ**Михайлов О.В.***ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, e-mail: olegmkhly@gmail.com*

Осуществлен вывод всех возможных типов симметрии полиэдров трехмерного пространства и показано, что всего их существует 21. На основании этого установлено количество возможных типов симметрии изолированных молекул, равное 41.

Ключевые слова: полиэдр симметрия элементы симметрии молекула**THE SYSTEMATIZATION OF ISOLATED MOLECULES SYMMETRY TYPES****Mikhailov O.V.***Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: olegmkhly@gmail.com*

The mathematical conclusion of all possible symmetry types of polyhedrons of three-dimensional space, has been made. It has been shown that there is only 21 symmetry types. It has been found on the base of this, that the number of possible types of symmetry of isolated molecules is equal to 41.

Keywords: polyhedron symmetry symmetry elements molecule

Как известно, при рассмотрении целого ряда задач современной структурной и квантовой химии оказывается весьма важными представления о симметрии отдельно взятых молекул. В частности, их применение при расчете молекулярных структур весьма сложных, но в то же время симметричных изолированных молекул макроциклических металлокомплексов позволяет существенно сократить машинное время, необходимое для проведения их квантово-химического расчета [1-4]. Еще в первой половине XIX в. российский кристаллограф и минералог А.В. Гадолин строго математическим путем установил, что могут существовать лишь 32 вида симметрии кристаллов, различающихся между собой ассортиментом и числом ключевых элементов симметрии (оси, плоскости симметрии, плоскости симметрии, центр симметрии), которые можно подразделить на семь сингоний – триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, гексагональную, ромбоэдрическую и кубическую [5,6]. Вообще-то количество возможных **видов** симметрии конечных трехмерных геометрических тел (полиэдров) бесконечно уже хотя бы потому, что в принципе порядок (n) оси симметрии L_n может измеряться любым натуральным числом. В реальных кристаллах, однако, существуют определенные ограничения на ассортимент осей симметрии – в них возможны лишь оси симметрии второго (L_2), третьего (L_3), четвертого (L_4) и шестого (L_6) порядков [5,6]. Для молекул же подобных ограничений не имеется и в них в принципе могут присутствовать оси сим-

метрии любого порядка (хотя и следует отметить, что до сих пор не обнаружено ни одной молекулы с осью симметрии 7-го или более высокого порядков). Число возможных видов симметрии полиэдров бесконечно, однако число **типов симметрии**, в которых фигурируют *аналогичные* наборы базовых элементов симметрии [каковыми наряду с осями симметрии L_n являются также плоскости симметрии P , центр симметрии C и связанные с ним т.н. инверсионно-поворотные оси L_n^-], для этих же геометрических тел оказывается **конечным**. До сих пор, насколько известно, в литературе отсутствуют какие-либо работы, посвященные установлению возможных **типов симметрии** изолированных молекул; в связи с этим целью данной статьи станет математический вывод этих типов и последующая их систематизация.

Материалы и методы исследования

Для решения вопроса об иерархии типов симметрии полиэдров вообще и тех изолированных молекул, структура которых описывается в рамках трехмерного пространства, предварительно следует выяснить, какие сочетания осей симметрии L_n в них возможны в принципе. В простейшем случае ими могут быть оси симметрии лишь одного порядка L_n ; при сочетании же двух осей L_n и L_m с порядками n и m все они должны пересекаться в одной точке, ибо только в таком случае, как нетрудно заметить, общее число элементов симметрии конечного трехмерного тела будет конечным [5, 6]. И если построить в трехмерном пространстве произвольную сферическую поверхность с центром в точке пересечения этих осей и вращать оси L_n и L_m друг относительно друга по правилам соответствующих этим осям симметрических преобразований, то в принципе можно получить два варианта. Первый: через какое-то число симметрических

преобразований оси одного наименования совпадут друг с другом и сформируется их **конечный набор**. Второй: подобного совпадения не будет иметь места при любом числе симметрических преобразований и число возникающих осей будет бесконечно нарастать с ростом числа этих самых преобразований. Для нас, естественно, интерес представляет лишь первый из этих вариантов; в нем после операций взаимного вращения осей симметрии L_n и L_m друг относительно друга на сферической поверхности появятся точки их пересечения с этой поверхностью, соединив которые можно получить сеть сферических треугольников. Аналогичная картина получится и в том случае, если число различных осей будет равно трем (L_n, L_m, L_k) и больше. Нетрудно заметить, что каждый из углов при вершинах сферических треугольников в нашем случае равен $(180^\circ/n_i)$, где n_i – порядок той оси симметрии, точка пересечения которой со сферической поверхности образует данную вершину сферического треугольника. Как известно из геометрии (см., например, [7]), сумма внутренних углов в любом сферическом треугольнике больше 180° , а раз так, то для каждого возможного набора осей в конечном трехмерном теле должно выполняться условие (1)

$$\sum_{i=1}^k (180^\circ/n_i) > 180^\circ \quad (1)$$

Задача, таким образом, сводится к тому, чтобы установить, для каких именно n , m и k возможно данное неравенство.

Результаты исследования и их обсуждение

Как нетрудно заметить, соотношение (1) будет иметь место лишь в четырех случаях, а именно:

1) $n = 2, m = 2, k$ – любое целое число (сумма внутренних углов сферического треугольника $(180^\circ/2) + (180^\circ/2) + (180^\circ/k) = 180^\circ + (180^\circ/k)$;

2) $n = 2, m = 3, k = 3$ число (сумма внутренних углов сферического треугольника $(180^\circ/2) + (180^\circ/3) + (180^\circ/3) = 90^\circ + 90^\circ + 60^\circ = 240^\circ$;

3) $n = 2, m = 3, k = 4$ число (сумма внутренних углов сферического треугольника $(180^\circ/2) + (180^\circ/3) + (180^\circ/4) = 90^\circ + 60^\circ + 45^\circ = 195^\circ$;

4) $n = 2, m = 3, k = 5$ число (сумма внутренних углов сферического треугольника $(180^\circ/2) + (180^\circ/3) + (180^\circ/5) = 90^\circ + 60^\circ + 36^\circ = 186^\circ$).

Сферический треугольник не может образоваться даже в ситуации, когда $n = m = k = 3$, т.е. с участием трех осей третьего порядка. Варианты же с четырьмя различными осями симметрии, как нетрудно заметить, существовать тем более не могут, поскольку в этом случае точки пересечения их с вышеуказанной сферической поверхностью должны образовывать уже не сферический треугольник, а сферический четырехугольник, сумма внутренних углов в котором должна быть

больше 360° . И даже в том случае, если все эти четыре оси симметрии будут осями второго порядка (L_2), сумма образуемых ими углов составит ровно 360° , но никак не более. Еще меньшей будет эта самая сумма, если среди указанных осей симметрии будет хотя бы одна ось третьего порядка (L_3) и тем более – ось симметрии более высокого порядка. Таким образом, в итоге получаем следующие возможные сочетания осей симметрии: 1) $2L_2 + L_n$, 2) $L_2 + 2L_3$, 3) $L_2 + L_3 + L_4$ и 4) $L_2 + L_3 + L_5$.

«Размножая» в каждом из этих сочетаний оси симметрии так, чтобы в результате этой процедуры получилось бы *конечное* их число, получим в сочетании 1) набор $L_n n L_2$, в сочетании 2) набор $4L_3 3L_2$, в сочетании 3) – $3L_4 4L_3 6L_2$ и, наконец, в сочетании 4) – $6L_5 10L_3 15L_2$. Сочетания 1) и 2) дадут нам типы симметрии, которые можно назвать *диаксиальными*, поскольку они содержат *две* разные оси симметрии, сочетания же 3) и 4) – типы симметрии, которые можно назвать *триаксиальными*, ибо они содержат *три* разные оси симметрии. Наряду с ними будут существовать, естественно, и *моноаксиальный* тип симметрии с одной-единственной осью симметрии L_n , так что собственно аксиальных типов симметрии (т.е. таких, в которых имеются только оси симметрии) получается пять – два триаксиальных, два диаксиальных и один моноаксиальный. Возможны, однако, и т.н. *нонаксиальные* типы симметрии, в которых нет вообще ни одной оси симметрии. Таких типов симметрии, как нетрудно заметить, всего 3: либо с полным отсутствием элементов симметрии, либо лишь с центром симметрии C , либо лишь с *одной* плоскостью симметрии P . Наличие в полиэдре даже двух плоскостей симметрии, как нетрудно показать, автоматически означает наличие в нем и как минимум одной оси симметрии L_n ; наличие в нем плоскости симметрии P и центра симметрии C – наличие оси симметрии L_2 [5, 6]. Стало быть, соответствующие обоим этим ситуациям типы симметрии также попадают в разряд *аксиальных*. Остальные типы симметрии могут быть получены «прибавлением» либо C , либо P , либо одновременно и C , и P к каждому из вышеуказанных аксиальных типов симметрии. Рассмотрим теперь детально каждый из этих вариантов.

«Прибавление» C . В этом варианте возможны два случая: при нечетном значении порядка оси симметрии n добавление к ней центра симметрии дает тип симметрии $L_n C$, при четном же n появ-

ляется дополнительная плоскость P , перпендикулярная оси L_n , что дает в итоге набор $L_n PC$ [5,6]. Аналогично добавление C к «осевому набору» $L_n nL_2$ даст еще два типа симметрии – $L_n nL_2 nPC$ (при нечетном n) и $L_n nL_2(n+1)PC$ (при четном n). «Осевые наборы» $4L_3 3L_2$, $3L_4 4L_3 6L_2$ и $6L_5 10L_3 15L_2$ при «прибавлении» C дадут еще три новых типа симметрии $4L_3 3L_2 3PC$, $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ и $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$ соответственно.

«Прибавление» P . Эта операция в принципе может быть осуществлена трояким образом: а) «прибавление» плоскости симметрии, в которой располагается сама ось L_n , б) «прибавление» плоскости симметрии, перпендикулярной оси L_n , в) «прибавление» плоскости симметрии, наклоненной к оси L_n под отличным от 0° и 90° углом. В варианте в), как можно показать [5, 6], при «размножении» произвольно взятой точки не удастся получить конечное число точек, и потому для нас представляют интерес лишь варианты а) и б) «Прибавление» P в первом из них к L_n , $L_n nL_2$, $4L_3 3L_2$, $3L_4 4L_3 6L_2$ и $6L_5 10L_3 15L_2$ дает нам типы симметрии $L_n nP$, $L_n nL_2(n+1)P$ (при нечетном n) и $L_n nL_2(n+1)PC$ (при четном n), $4L_3 3L_2 6P$, $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ и $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$ соответственно. Типы симметрии $L_n nL_2(n+1)PC$ (при четном n), $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ и $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$ нам уже встречались чуть ранее, когда разговор шел о «прибавлении» C . Прибавление же P в варианте б) дает для «осевого набора» L_n при нечетном n тип $L_n P$, при четном – уже знакомый нам тип $L_n PC$, для «осевого набора» $L_n nL_2$ – также знакомые нам типы симметрии $L_n nL_2 nPC$ (при нечетном n) и $L_n nL_2(n+1)PC$ (при четном n), для «осевых наборов» $4L_3 3L_2$, $3L_4 4L_3 6L_2$ и $6L_5 10L_3 15L_2$ – опять-таки уже встречавшиеся нам ранее наборы $4L_3 3L_2 3PC$, $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$ и $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$ соответственно. Заметим в связи с этим, что указанные выше *нонаксиальные* типы C и P могут рассматриваться как результат «прибавления» к оси симметрии L_1 центра и плоскости симметрии соответственно, а поэтому нужно определиться, считать ли эту самую L_1 поворотной осью или же осью симметрии или же нет. При отрицательном ответе на этот вопрос типы C и P будут считаться *самостоятельными типами* симметрии, при положительном – как частные случаи типов $L_n C$ и $L_n P$ соответственно. На наш взгляд, более оправдан первый из этих двух ответов (ибо L_1 есть в любом полиэдре); тогда, как можно видеть из вышесказанного, всего получается 19 типов симметрии.

К ним согласно [5, 6] должны добавиться еще два типа, которые содержат т.н. инверсионно-поворотные оси L_n^- , а именно L_n^- и $L_n^- nL_2 nP$ (при четном n). Таким образом, общее число различных **типов симметрии конечных трехмерных тел** в итоге получается равным 21, из которых 3 *нонаксиальных*, 6 *моноаксиальных*, 8 *диаксиальных* и 4 *триаксиальных*. Полная их сводка представлена ниже в таблице.

Типы симметрии конечных трехмерных тел (полиэдров)

Разновидность	Полный набор базовых элементов симметрии
<i>Нонаксиальный (3)</i>	Без элементов симметрии
	C
	P
<i>Моноаксиальный (6)</i>	L_n
	L_n^- (n – четное)
	$L_n C$ (n – нечетное)
	$L_n PC$ (n – четное)
	$L_n P$ (n – нечетное)
	$L_n nP$
<i>Диаксиальный (8)</i>	$L_n nL_2$
	$L_n nL_2(n+1)P$ (n – нечетное)
	$L_n nL_2(n+1)PC$ (n – четное)
	$L_n nL_2 nPC$ (n – нечетное)
	$L_n^- nL_2 nP$ (n – четное)
	$4L_3 3L_2$
	$4L_3 3L_2 6P$
	$4L_3 3L_2 3PC$
<i>Триаксиальный (4)</i>	$3L_4 4L_3 6L_2$
	$3L_4 4L_3 6L_2 9PC$
	$6L_5 10L_3 15L_2$
	$6L_5 10L_3 15L_2 15PC$

Как уже указывалось выше, для монокристаллов реализуется в общей сложности 32 вида симметрии, полная сводка которых представлена в [5, 6]; они, как нетрудно заметить, относятся к 19 типам из указанных выше 21 теоретически возможных. Исключением на этом фоне являются лишь два *триаксиальных* типа симметрии, а именно $6L_5 10L_3 15L_2$ и $6L_5 10L_3 15L_2 15PC$, в которых имеются оси 5-го порядка, не реализующиеся в монокристаллах. С учетом их, а также реально существующих в молекулах *видов* симметрии L_5 , $L_5 C$, $L_5 P$, $L_5 5P$, $L_5 5L_2$, $L_5 5L_2 6P$ и $L_5 5L_2 5PC$ для изолированных молекул к этим самым 32 видам симметрии добавляется еще 9, так что общее

их число оказывается равным 41. Только что указанное число, однако, соответствует сегодняшнему уровню наших представлений о структуре изолированных молекул, согласно которым молекулы, в которых имеются оси симметрии 7-го и более высоких порядков, пока что неизвестны химической науке; в случае же, если таковые удастся в будущем обнаружить, общее число видов симметрии молекул, естественно, возрастет.

Список литературы

1. Михайлов О.В., Чачков Д.В. Структурные и магнетохимические особенности комплексов двухзарядных ионов 3d-элементов с дитиодидоксо- и тетратиозамещенными 1,8-диокса-3,6,10,13-тетраазациклотетрадекана // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – Т. 13, № 7. – С. 471–473.

2. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Calculation of geometric parameters and energies of macrocyclic metal chelates in the ternary M(II) ion – thiocarbamoylmethaneamide – formaldehyde systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – V. 56, N 12. – P. 1935–1942.

3. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Geometric parameters and energies of molecular structures of macrocyclic metal chelates in the ternary 3d M(II) ion – ethanedithioamide – ethanedial systems according to quantum-chemical DFT B3LYP calculations // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 57, N 2. – P. 205–210.

4. Chachkov D.V., Mikhailov O.V. Structure of the template complex formed in the Co(III) – dithiooxamide – acetone ternary system during complex formation in the KCoFe(CN)₆-gelatin-immobilized matrices // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 55, N 8. – P. 1243–1247.

5. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М., Наука, 1971.

6. Шаскольская М.П. Кристаллография. Учебник для вузов. – М., Высшая школа, 1976.

7. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. – М., Физматгиз, 1965. – С. 191.