

Приложение на симетрията в химията

Н. Тютюлков

Катедра „Физикохимия“, Химически факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, 1164 София
Ел. поща: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg

Постъпила на 28.10.2010 г.

„Симетрията – в широк или тесен смисъл, в зависимост от това как ще се определи това понятие, е тази идея, посредством която човек в продължение на столетия се е стремил да постигне и създаде порядък, красота и съвършенство“.

Херберт Вайл

Увод

Теорията на симетрията е един от най-мощните теоретични методи за обяснение, описание и предвиждане на структурата, физичните и химични свойства на атомно молекулните системи: атоми, молекули, макромолекули, кристали, комплексни системи ...

Няма области в теоретичната химия и физика и припокриващите се с тях области на други науки, в които приложението на теория на симетрията да не е довела до съществено нови научни резултати.

Не можем да си представим съвременната теоретична химия и физика без числените методи и техника. Предвиждане на структурата на молекули с определени свойства представляващи интерес, примерно за електрониката или микроелектрониката, не е възможно без използване на квантово-химични методи и мощна компютърна техника.

Но еуфорията на т.нар. „компютърна химия“ натрупва несъществено нова информация, която не води до прогрес, а до хаос. В чужбина и у нас има „теоретици“, които не могат да напишат уравнението на Шрьодингер, но разполагат с програми на квантово-химични методи, с които примерно се изчислява геометрията на познати молекулни системи, с позната опитно определена геометрия!?

В световната литература съществуват много книги посветени на приложението на симетрията в теоретичната химия (виж цитатите в следващия текст). На български език, проблемът симетрия, строеж и свойства на молекулните системи е разгледан в книгата [1] и учебник [2], но едностранно и непълно. По-системно теорията на групите – абстрактна теория на групите, е изложена в книгата на проф. Г. Николов [3], но приложе-

нието ѝ се отнася само до координационните съединения.

На български език, макар и в друг аспект, има само една великолепно написана книга – „Живот и симетрия“ с автор д-р Николай Шейков [4], в която се разглежда симетрията на биологични обекти.

В кратка статия не е възможно да се опише теорията на групите и приложението ѝ в химията. В статията са изложени историята на приложение на симетрията в природните науки, областите на приложение в теоретичната химия, както и литературните източници, в които приложението е подробно описано. В информационната система „Google“ с ключовата дума „symmetry“ се откриват над 10^5 източника на информация, а с ключовата дума, „symmetry-chemistry“ се откриват над 10^4 файла.

Старанието на автора да направи изложението методично, не е лишено от компромиса между простота и точност.

Σиметрия

Още с първия си съзнателен допир с природата, човекът е впечатлен от красотата на симетрията и осъзнал ползата от приложение на принципите ѝ в дейността си, първоначално в изкуството и архитектурата.



Симетрията е една от фундаменталните концепции в науката. Заедно с това тя е мостът, който свързва много и различни интелектуални дейности на човека: наука, изкуство, архитектура, естетика, музика, космогония. Едва ли има област на познанието и изкуството в които „симетрията“ да няма връзка с основните им категории и закономерности. По един блестящ начин това е представено в монографията „Symmetry – Unifying Human Understanding“ [5] и в монографиите на Херберт Вайл [6,7] (виж също [8]).

Първият количествен аспект на теория на симетрията е т.нар. в древността гръцко сечение или божествена пропорция, използвана от архитектите и строителите:

$1/2$, $2/3$, $3/5$, $5/8$, $8/13$, $13/21$,

Тази редица е изследвана от италианския математик Фибоначи, който показва, че границата ѝ е ирационалното число $(\sqrt{5} - 1)/2$.

Йохан Кеплер, един от най-големите физици на всички времена, е първият, който използвайки принципите на симетрията прави открития, които много по-късно са преоткрити с други методи.

Кеплер формулира прочутите закони на небесната механика за движение на планетите, преди Нютон да открие математическите основи на небесната механика. В древността и средновековието понятията симетрия и хармония са еквивалентни. Кеплер е бил дълбоко вярващ човек, които е вярвал в божествената хармония, в съответствие с която трябва да се движат небесните тела. Той се позовава на работите на Платон, в които се описват хармоничните симетрични фигури: елипса, окръжност, хипербола, парабола – траекториите на небесните тела.

Книгата на Кеплер, издадена през 1611 г. [9], по същество е първото съчинение по кристалография. Кеплер се интересувал и показва защо снежинките са шестоъгълни, а не петоъгълни или седмоъгълни. На езика на теория на групите това означава защо в неживата природа отсъстват симетрични системи със симетрични оси от пети и седми порядък. Два века по-късно един от създателите на съвременната кристалография, Огюст Браве, доказва това.

Кеплер показва, че в природата много от природните обекти имащи хексагонална симетрия са най-стабилни (кристали, пчелните пити и др.). Той показва също, че клоните на дърветата, листата на много цветове, например на розата, семената на шишарките, са разположени по две симетрични спирали – лява и дясна. Броят на витките във всяка спирала не е произволен. Отношението на броя им е равен на едно от числата от гръцкото сечение, например 5 леви и 8 десни или 8 леви и 13 десни. Три века по-късно, нобеловият лауреат проф. Манфред Ойген (Гьотинген, Германия) показва, че при тази симетрична структура изкачването на водата по стъблата се извършва с най-ниско осмотично налягане [10,11].

Възникване на математическата теория на симетрията – теория на групите

„Помоли Гаус или Якоби да дадат заключение не за верността, а за значението на тези теореми. След това, надявам се, ще се намерят хора, които да разшифроват всичко това“.

Еварист Галоа (предсмъртно писмо)

Създаването на теория на групите – математическият апарат на теория на симетрията, е свързано с един от най-драматичните моменти в история на науката и личните драми на създателите на теорията – Еварист Галоа и Нилс Абел [12].

Преди да отиде на дуел, на който е убит (1832 г.), 21-годишният Галоа прилага към писмото си до приятелски ръкопис от теореми, които са основа на теорията на групите.

В началото на 30-те години на 19-то столетие във Франция започва реставрацията. Галоа е бил яростен републиканец. Убийството му е инсценирано от група офицери-якобинци. На 2 юни Галоа е убит. Както Моцарт, той е погребан в общ гроб, от който днес няма следа.

Писмото на Галоа не достига нито до Гаус, нито до Якоби, а попада при Коши – тогава президент на Френската академия на науките, който го препраща към архивите на академията.

Теоремите на Галоа се отнасят за проблема за разрешимостта на алгебричните уравнения в квадратури. В тях се показва, че в общия случай решенията на уравнения по-високи от 5-та степен не могат да бъдат представени с квадратури.

През 20-те години на тогавашното столетие Абел публикува работа посветена на горния проблем, но не завършва изследванията си, понеже умира от бедност на 27-годишна възраст.

В 1846 г. Жозеф Лиувил получава от Огюст Шевале (приятеля, на който преди смъртта си Галоа изпраща прошалното си писмо) ръкописите на Галоа. Предава ги в Академия на науките, а част от тях публикува. Двадесет години по-късно Камил Жордан намира ръкописа, оценява значението на теоремите и ги публикува с коментар.

Публикацията, в която е формулирано правилото за съхранение на орбиталната симетрия, за което Удуърд и Хофман получават Нобелова премия, има история, която напомня за многото „грехове“ в химията, свързани с публикациите на важни научни открития.

Удуърд и Хофман изпращат ръкописа на работата в редакцията на списание „Journal of the American Chemical Society“, но работата е отхвърлена. Авторите изпращат статията в списание „Angewandte Chemie“ и работата е отпечатана. В литературата скоро се получават много положителни отзиви и авторите получават Нобеловата премия за химия.

В книгата си Р. Хофман [18] цитира рецензиите за ръкописа, предаден за печат в списанието „Journal of the American Chemical Society“:

Първа рецензия:

„Подобни разсъждения обикновено се правят между колеги, когато те разговарят в локал след няколко чаши бира ... Тази работа не е подходяща за публикация в сериозно списание, най-малко в списанието „Journal of the American Chemical Society“.

Втора рецензия:

„Хофман е много интелигентен, но не достатъчно, за да допринесе нещо положително ... за изследванията им“.

Развитието и приложението на теорията на симетрията – теория на групите, във втората половина на 19 век е свързано именно с името на Камил Жордан. През 1870 г. той се среща с Феликс Клайн и Мариус Софус Ли и им обръща внимание върху работите на Галуа и Нилс Абел. След това теорията на групите става централен обект на изследванията им. През 1872 г. Клайн става професор в университета в Ерланген. Във встъпителната си лекция той обръща внимание на значението на теорията на групите за математиката и приложението ѝ във физиката. Лекцията на Клайн, отбелязвана в историята на математиката като „Ерлангенска програма“, е оказала изключително влияние за развитието на теоретичната физика [11].

Приложението на теорията на групите в квантовата механика е свързано с монографиите на Ван дер Верден [13] и Вигнер [14,15]. Като първо значително (и забравено!) приложение на теорията на групите в теоретичната химия трябва да се отбележи теорията на кристалното поле, развита през 1929 г. от Ханс Бете [16]. Популярността на теорията на симетрията в химията започва с работите на Удуърд и Хофман (60-те години на 20 в.) с формулираното правило за съхранение на орбитална симетрия при химичните реакции [17].

Поради абстрактния характер на теорията на групите, публикациите с приложението ѝ е свързано със запитване откъде авторът има такова самочувствие, че това което прави е за публикуване в списанието „Journal of the American Chemical Society“ [18].

Симетрия на атомно-молекулните системи

„Симетрията на атома е дълбокия и интимен израз на проявата на принципите на симетрията в природата. Атомната симетрия обуславя много от микро- и макроскопските свойства на атомно-молекулните системи, а оттук и на сложни комплексни системи като биологичните обекти“.

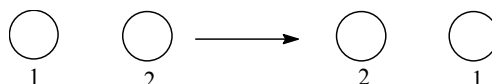
Ойген Вигнер [15]

Една система е симетрична ако тя остава неизменна в резултат на определено преобразование. Трудно е да се определи броят и видът на реалните и моделни систе-

ми, за които е възможно да се дефинират симетричните преобразования. Това са атомно-молекулните системи, системи от еднакви частици, например електронен газ, вектори в дадена координатна система, съвкупност от числа или матрици, природни обекти, система от тонове в музиката и др.

При атомно-молекулните системи, симетричните преобразования – операциите на симетрия, са два вида [19]:

1. Пермутация на тъждествени частици, които изграждат атомно-молекулната система: електрони, протони, атомни ядра. Понеже те са неразличими, симетричното преобразование е обменът им:



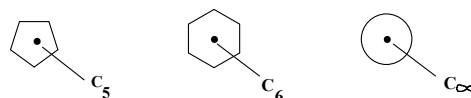
Този вид симетрия определя най-общия вид на вълновите функции на многочастичните в частност на многоелектронните системи. Принципът на Паули е следствие от неразличимостта на електроните.

2. Пространствени – геометрични преобразования, при които молекулите остават непроменени в пространството, т.е. всички атоми съвпадат сами със себе си. Този вид симетрични преобразования се използват в квантовата механика и теоретичната химия.

Основните елементи на симетрията при пространствените преобразования са следните:

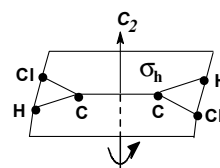
E – елемент на симетрия, притежаван от всички системи (включително и несиметричните). На него съответства операция на идентичност, при която положението на атомите в молекулата в пространството не се променя;

C_n – елемент на симетрия, на който отговаря операция завъртане около ос на симетрия на $360^\circ/n$. Например:



Ако молекулата има няколко оси на симетрия, главната симетрична ос е тази, на която съответства най-голяма стойност на n .

σ_h – на този елемент на симетрия съответства операцията отразяване в равнина, която е перпендикулярна на главната ос на симетрия. Очевидно е, че всички планарни молекули, които имат главна симетрична ос, притежават този елемент на симетрия, например молекулата на бензена, при която σ_h съвпада с равнината, в която са разположени атомите или тази на дихлоретена:



Симетрия и молекулна топология

В конституционните формули атомите се означават с букви, а връзките с линии. Те описват топологията на молекулата.

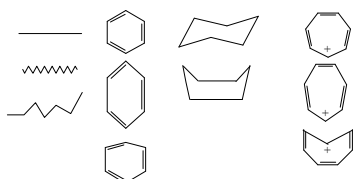
В. Прелог, Нобелова лекция, 1975 г.

Структурата на една молекула при дадена конституция – брой и вид на съставлящите я атоми, еднозначно се определя от три фактора: симетрия, геометрия и топология. Симетрията при пространствените преобразувания на атомно-молекулните системи е разгледана в горния текст.

Геометрията се определя от структурните параметри дължина на връзките, валентните и торзионните ъгли. Монографията на Гиллеспи [28] е посветена на въпроса за теоретичното предсказване на геометрията на многоатомните молекули, опитното ѝ определение и влиянието ѝ върху молекулните свойства.

Топологичните аспекти в химията са разгледани в монографията на Полански и Гутман [25] (виж също [29–32]).

Промяната на геометрията, симетрията и хиралността не променят топологията на молекулата, както е показано на долната схема:

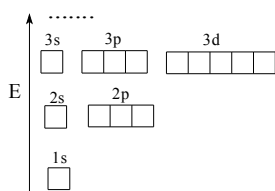


Симетрия и енергетичен спектър на многоелектронни системи

Енергетичния спектър на една атомно-молекулна система е най-важната ѝ физична характеристика. Той е теоретичната основа на атомната и молекулната спектроскопия.

Атомни спектри

Нерелативистичното уравнение на Шрьодингер има точни аналитични решения само за водородния атом и водородоподобните едноелектронни катиони: Li^+ , Be^{2+} , ... [33]. Означенията и подредбата на квантовите състояния са показани на схемата:



Уравнението на Шрьодингер за многоелектронните атоми няма аналитични решения, но означенията и подредбата на квантовите състояния са същите, както при водородния атом. Това се определя от еднаквата симетрия на атомите, O_3 .

Молекулни спектри

Енергиите на електронните преходи при различните молекули варират в твърде широки граници, от десетки електронволта при Ръонтгеновите спектри до ~ 0.5 eV в инфрачервената област.

В общия случай изчислението на енергиите на възбуждане в една многоелектронна система е обстойствена задача, тъй като вълновите функции зависят от координатите на електроните, ядрата и спиновите променливи на електроните и ядрата. Пренебрегване на взаимодействието между отделните степени свобода опростява съществено задачата. Това приближение определя условното разделяне на молекулната спектроскопия на електронна, вибрационна и раманова и спектроскопии на електронния и ядрен магнитен резонанс.

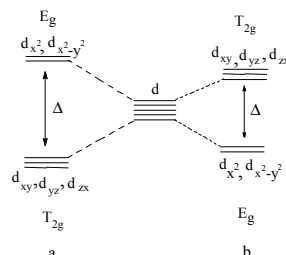
Теорията на симетрията води до систематика на квантовите състояния при всички видове молекулни спектри и съществено опростяване на уравнението на Шрьодингер [34–36].

Теория на кристалното поле

Теорията на кристалното поле е приложение на теорията на групите за строежа и енергетичния спектър на координационните съединения на преходните елементи. Основните ѝ положения са дадени от Бете още през 1929 г. [16] и Ван Флек [37].

Подробно теорията за строежа на координационните съединения е изложена в цитираната монография на проф. Г. Николов [3].

Валентните d атомни орбитали на преходните елементи са петкратно изродени, както следва от сферичната симетрия на свободните атоми. Полето на лигандите изменя/намалява симетрията, в резултат на което израждането на d орбиталите се сменя. Характерът на разцепването зависи от симетричността на комплекса. Теорията на групите еднозначно определя вида на енергетичния спектър. Един пример е показан на фигура 1.



Фиг. 1. Разцепване на d нивата в поле с октаедрична симетрия (а) и в поле с тетраедрична симетрия (б).

Количествените методи определят само величината на параметъра на разцепването, D , която може да се определи и от т.нар. спектрохимичен ред [3].

Енергетичен спектър на системи с трансляционна симетрия

Транслационната симетрия на една система се изразява в това, че на всяка точка в елементарната клетка на кристала се съпоставя еквивалентна точка от друга произволна клетка. Транслационната симетрия определя еднозначно общия вид на вълновата функция на системата – теорема на Блох [38].

За едномерна система, функцията на Блох има вида:

$$\Psi_k(r) = 1/N \sum_{\mu} \sum_p C_{\mu p}(r) \phi_{\mu p}(r) e^{-ikr}, \text{ където } k \in [0, 2\pi].$$

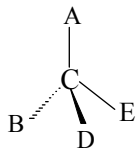
Симетрия и физични свойства на атомно-молекулни системи

Симетрията е необходимо условие за проявата на някои физични и химични свойства на молекулните системи. Например, феромагнитното състояние възниква само в системи с трансляционна симетрия. Нарушението ѝ води до изчезване на магнитната подредба.

Оптична активност

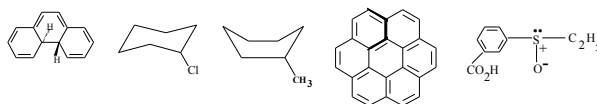
Оптичната активност е явление, теорията на което се основава само на симетрията на молекулите и кристалите.

Луи Пастър е първият (1860 г.), който свързва оптичната активност с асиметрията на кристалите и молекулите. След възникване на стереохимията през 1874 г., в работите на Льо Бел и Вант Хоф първата теория за оптичната активност е свързана с асиметрията на въглеродния атом. Съгласно теорията оптично активни са веществата, молекулите на които съдържат асиметричен въглероден атом:



Теорията е вярна, но е частен случай от общата теория, създадена от Борн [39] и Озеен [40], съгласно която оптично активни са молекули, които принадлежат към симетричната група C_1 .

Молекули, които съдържат асиметричен въглероден атом също принадлежат към симетричната група C_1 . На фигура 2 са показани „оптично активни“ молекули от различни класи, които не съдържат асиметричен въглероден атом.

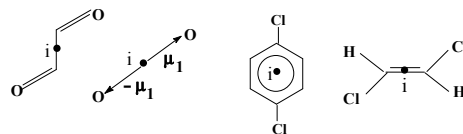


Фиг. 2. Оптично активни молекули със симетрия C_1 .

Оптичната активност при кристалите, например при кристалите на винената киселина, се определя също от асиметрията на кристала.

Диполни моменти

Диполният момент на молекули, които имат център на симетрия – елемент на симетрия, е равен на нула:

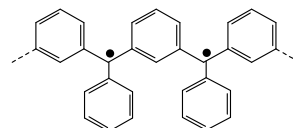


Молекулен магнетизъм

Познати са повече от 40 вида вещества с различни магнитни характеристики. Научнотехническо приложение имат предимно веществата с магнитна подредба: феро(и)магнитни, антиферомагнитни, мезомагнитни [41]. Това са главно метали от групата на преходните елементи, например Fe, Ni, Cr, Eu или техни оксиди.

Търсенето на чисто органични системи с магнитна подредба се определя от следните причини. Феро(и)магнетизмът е кооперативно свойство на веществата. Макроскопски то се проявява само, когато размерът на кристала е голям, съответно броят на елементарните клетки на кристала е също много голям. Тази е причината, поради която магнитните носители на информация имат по-малък капацитет в сравнение с оптичните носители на информация – в един кристал може да се запише само един бит информация. Ако се синтезира органичен полимер, основното състояние на който е феромагнитно, в елементарната клетка може да се запише един бит. С това информационният капацитет може да се повиши с няколко порядъка.

Теоретичните и опитни изследвания на чисто органични полимери са насочени предимно към 1-D полимери с π система на спрежение [42–44]. Такъв е примерно полимерът:



структурата на който е предвидена от теорията на симетрията. Всички тези вещества се характеризират с трансляционна симетрия. Ако тя се наруши, полимерът губи магнитните си свойства.

Симетрия и фазови преходи

При фазовите преходи от първи род обща зависимост между симетрията на двете фази няма. Фазови преходи са възможни между фази независимо от тяхната симетрия, например прехода между две агрегатни състояния.

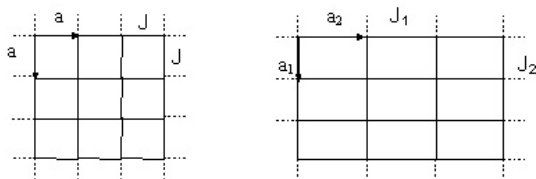
Термодинамичната теория на фазовите преходи от втори род е развита от Ландау [45] и Лифшиц [46] (вж. също [47,48]). Теорията налага съществени ограничения на възможните изменения на симетрията на двете фази. Фазов преход от втори род може да се реализира само в случая, когато при прехода симетрията на една от фазите се оказва по-ниска от симетрията на другата фаза и симетричната група на фазата с по-ниска симетрия е подгрупа на групата на фазата с по-висока симетрия.

Примери за преходи от втори род са преходите между състоянията: феромагнитно → антиферомагнитно, феромагнитно → феримагнитно, метално → свръхпроводящо, метално → диелектрично, а също фазовите преходи между различни кристални модификации, например прехода ромбична → моноклинна сяра.

Температурата, при която се реализира преход от втори род, се нарича критична температура, T_c . Критичните температури при фазовите преходи между състояния с различна магнитна подредба носят названията температура на Кюри (T_c), при фазов преход феромагнитно → парамагнитно, съответно температура на Неел (T_n) – при фазов преход феромагнитно → антиферомагнитно състояние.

При прехода феромагнитно → парамагнитно състоянието стойността на критичната температура T_c зависи от симетрията на феромагнитната фаза.

Като илюстриращ пример ще разгледаме фазовия преход между феро и парамагнитно състояние при решетки, показани на фигура 3.



Фиг. 3. Правоъгълни 2-Д кристални решетки. С a , съответно $a_{1(2)}$, са означени основните трансляционни вектори, а с $J_{1(2)}$ – ефективните обменни интеграли между съседните центрове.

Ако във взлите на 2-Д кристалните решетки, показани на фигура 3, се намира един монорадикал, то системата се характеризира с магнитна подредба [49].

Съгласно метода на Изинг критичната температура T_c се дава с израза (k_B е Болтцмановата константа):

$$\sinh(2J_1/k_B T_c) \sinh(2J_2/k_B T_c) = 1 .$$

При $J_1 = 10 \text{ MeV}$ и $J_2 = 2 \text{ MeV}$, за температурата на Кюри се получава стойността $T_c = 132 \text{ K}$.

При квадратната решетка ($J_1 = J_2 = J$), уравнението преминава в $\sinh(2J/k_B T_c)$ при $J = 2 \text{ MeV}$, $T_c = 55 \text{ K}$.

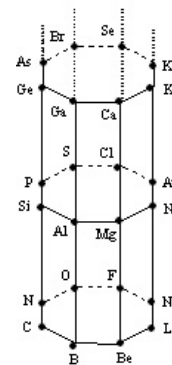
Симетрия и периодичен закон

Законът за периодичното изменение на свойствата на химичните елементи може да бъде разгледан от гледна точка на теорията на симетрията [50,51].

Понятието периодичност е идентично с понятието трансляционна симетрия – системите с трансляционна симетрия имат периодична структура.

Съгласно периодичния закон величините, които характеризират свойствата на химичните елементи валентност, йонизационен потенциал, атомен радиус, се изменят периодично, т.е. периодичната система има трансляционна симетрия.

Транслационната симетрия на Менделеевата таблица може да се представи чрез модела показан на фигура 4. Той е предложен от Соди. Ако знаците на елементите се подредят последователно по една възходяща спирала или по начин показан на фигура 3, тогава знаците на елементите от една и съща група са подредени по една вертикална линия.



Фиг. 4. Модел на периодична система, предложен от Соди.

Периодичното изменение на една величина в пространството или във времето се описва с функция, стойността на която остава неизменна, ако аргументът w се измени n пъти: $y = y_0 + nw$.

Периодичната функция, която описва стойността I на определено физическо свойство на един атом от основните групи на елементите, например алкалните елементи, може да бъде представена във вида:

$$I(z) = I(z_0) + n8; n = 0, 1, 2, \dots ,$$

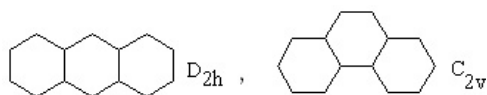
където z е поредния номер на елемента, а z_0 е поредния номер на елемента, с който започва групата.

Симетрия и енергетична стабилност на молекулни системи

Еднозначна, обща връзка между симетрията и енергетичната стабилност на изомерни молекули няма. В

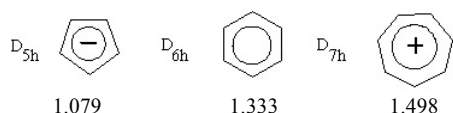
някои случаи по-симетричната от две изомерни (или изоелектронни) молекули е по-стабилна, а в други отношения е обратно.

При изомерните молекули на антрацена и фенантрена:



по-стабилна е молекулата на фенантрена, която е с по-ниска симетрия, C_{2v} , която е подгрупа на D_{2h} . Този резултат е валиден както в ХМО, така и в по-висши приближения.

В изоелектронните $4n+2\pi$ системи ($n = 1$) с нарастване на симетрията стабилността нараства. Това е видно от фигура 5, на която са дадени специфичните π електронни енергии на системите – енергиите на един π електрон:



Фиг. 5. Специфични π електронни енергии на изоелектронни π системи. Енергиите са в β единици.

В йерархията на симетрията молекулите на *cis*-(симетрична група C_{2v}) и *trans*-(симетрична група C_{2h}) изомерите на бутадиена:



са еквивалентни. И двете форми имат равен брой симетрични елементи, 4. В π електронно ХМО приближение двата изомера имат еднаква енергия. В по-висши приближения по-стабилна е молекулата на *trans*-бутадиена, което съответства на опита.

При сравнение на енергиите на изомерни молекули, трябва да се има предвид състоянието на молекулите. В основно синглетно състояние в съответствие с опита по-стабилна е високосиметричната D_{6h} структура на молекулата на бензена:



В някои от триплетните електронно възбудени състояния D_{3h} структурата на Дюар е по-устойчива, както е установено опитно чрез анализ на вибрационните спектри.

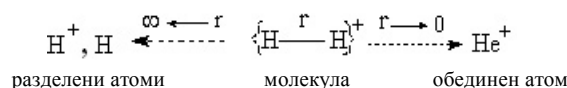
Симетрия и реакционна способност на молекулите

Корелационни диаграми

Основните положения на теорията на корелационните диаграми са дадени в работите на Хунд и Маликен

(1928–1932) [52,53]. В тях е показано, че симетрията на атомно молекулните системи определя не само строежа и много от физичните им свойства, но регулират и процесите, в които те участват. Първите изследвания се отнасят до чисто теоретични модели при двуатомни молекули, но при тях са формулирани принципите за построяване на корелационните диаграми, отнасящи се до химични процеси с участие на сложни молекули.

Да разгледаме процесите показани на долната схема:



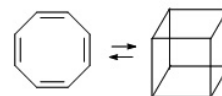
Когато разстоянието $r \rightarrow 0$, катионът на водородната молекула преминава в „обединен атом“, т.е. тя се превръща в He^+ . Когато $r \rightarrow \infty$, H_2^+ преминава в разделени атоми. При тези превръщания МО на H_2^+ преминават в АО на водородния атом, H, съответно на He.

АО принадлежат на симетричната група $O(3)$, а МО на водородната молекула към групата $D_{\infty h}$. Тъй като $D_{\infty h}$ е подгрупа на $O(3)$, те имат общи НП. От това следва, че съпоставянето на корелацията на АО с МО по симетрия е обосновано.

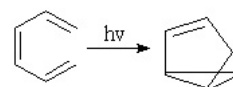
Правило за съхранение на орбиталната симетрия

Правилото за съхранение на орбиталната симетрия (ПСОС) е формулирано от Удуърд и Хофман [17] (вж. също[54]). Основната идея на ПСОС е обобщение на идеята, която определя корелационни диаграми [52,53].

ПСОС е формулирано и приложено най-напред при т.нар. самосъгласувани перциклични реакции. Това са химични превръщания, при които едновременно се образуват и разрушават две или повече връзки. Типичен пример е превръщането на Дилс-Алдер, което е разглеждано по-долу в превръщането на циклооктатетраена в кубан, както и обратната реакция:



или фотохимичното превръщане:



Съгласно ПСОС при химичните реакции симетрията на МО на изходните молекули остава непроменена по целия път на превръщането на изходните молекули до продуктите на реакцията. Ако при процеса нито една от СМО не преминава в АСМО или НСМО, то реакцията е разрешена по симетрия. Ако при процеса една или повече СМО преминава в АСМО или НСМО, то реакцията е забранена по симетрия.

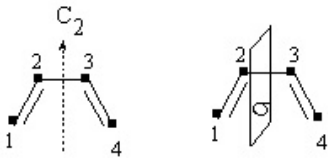
Правилото за съхранение на орбиталната симетрия е приложимо в рамките на едноелектронното прибли-

жение. Най-често се използва π електронното приближение на метода на Хюкел с допълнителното условие, че енергиите на локализираните СМО на σ връзките са по-ниски от енергиите на π -СМО, съответно енергиите на σ -АСМО са по-високи от енергиите на π -АСМО.

При построяване на диаграмите се спазват следните правила:

1. Граничните МО на реактантите и реакционните продукти се разполагат по възходящ ред на енергиите.
2. На основание на принципа за съхранение на орбиталната симетрия с линии се свързват МО на реактантите и реакционните продукти, които имат еднаква симетрия. Започва се с МО на реактантите с най-ниска енергия като последователно се корелират МО по възходящ ред на енергиите.
3. Симетрията на МО се отбелязва със символите S и A (или AS), които показват дали МО е симетрична или асиметрична при прилагане на обща симетрична операция.

π -МО на *цис*-бутадиена:



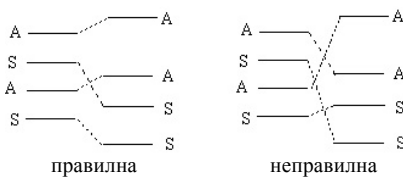
$$\Psi(S) = a(\varphi_1 + \varphi_4) + b(\varphi_2 + \varphi_3) \rightarrow S$$

$$\Psi(A) = a(\varphi_1 - \varphi_4) + b(\varphi_2 - \varphi_3) \rightarrow AS$$

са симетрични (S) съответно асиметрични (A) по отношение на операциите завъртване по оста C_2 или оглеждане в равнината σ .

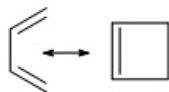
4. Симетричните елементи трябва да преминават през средата на възникващите и разрушаващите се връзки.

5. Правилото за непресичане се формулира по следния начин: линии, които свързват МО с еднаква симетрия не могат да се пресичат. Това е показано на фиг. 6:

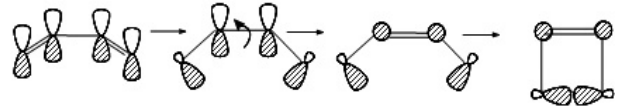


Фиг. 6. Пример за правилна и неправилна корелационна диаграма.

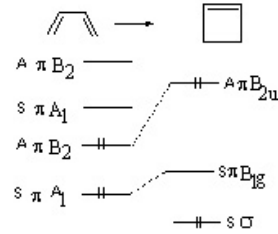
Да разгледаме реакцията превръщане на *цис*-бутадиен в циклобутен, както и обратната реакция:



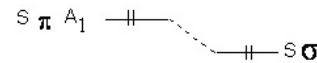
Механизмът на процеса бутадиен \rightarrow циклобутен включва рехибридизация на крайните въглеродни атоми на бутадиена:



и образуване на нови π и σ връзки. От корелационната диаграма на процеса:

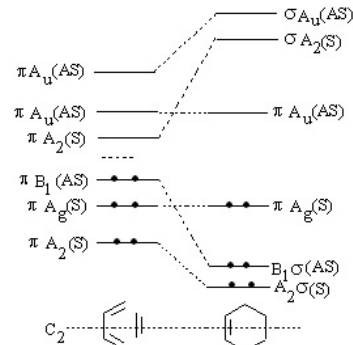


се вижда, че той е симетрично забранен. От алтернативната диаграма на процеса:



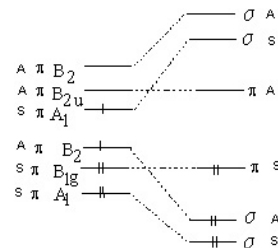
също следва симетричната му забрана.

Реакцията на Дилс-Алдер е една от най-широко разпространените реакции. Да разгледаме реакцията на бутадиен и етилен. Опитът показва, че реакцията протича по термичен механизъм. Това е видно от корелационната диаграма на процеса, показана на фигура 7.



Фиг. 7. Корелационна диаграма на реакцията на Дилс-Алдер при основно състояние на молекулите на реактантите.

Термичната реакция, при която молекулите са в основно състояние, е разрешена по симетрия, тъй като превръщането е свързано с депресия на енергията. Обаче, ако молекулата на бутадиена е във електронно възбудено състояние, процесът е симетрично забранен понеже една МО преминава в МО с по-висока енергия (Фиг. 8):

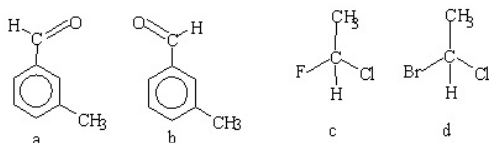


Фиг. 8. Корелационна диаграма на реакцията на Дилс-Алдер, при електронно възбудено състояние на молекулата на бутадиена.

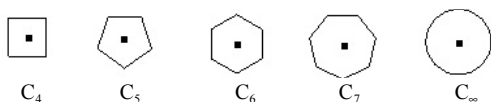
Симетрична нестабилност

Йерархия на симетрията

Асиметрията не се степенува (!?), тъй като липсват критерии за степента на несиметрия. Дори в прости случаи не може да се определи коя от две изомерни молекули има по ниска степен на асиметрия, примерно при молекулите:



Симетрините системи имат различна степен на симетрия. Йерархията на симетрията се определя от броя на симетричните преобразувания – елементите на симетрия, които остават системата неизменна. На долната схема са показани симетрични фигури подредени по степента на симетрията – критерий порядък на главната симетрична ос, C_n :

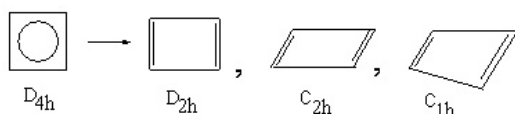


Представите за симетрията на молекулните системи са точни само в адиабатично приближение. Ако електрон-колебателното взаимодействие се отчете пряко или косвено чрез оптимизация на геометрията, в много случаи симетрията се намалява – системата губи един или повече елементи на симетрия. Освен числените методи, изменението на симетрията следва от общи теоретични разглеждания в теоремите на Ян-Теллер и Херцберг-Теллер.

Ефект на Ян-Теллер

Съгласно теоремата на Ян-Теллер [55,56] една нелинейна симетрична молекула с изродени квантови състояния е нестабилна по отношение на такова понижение на симетрията, при което израждането се сменя и енергията на системата се понижава. От теоремата не следва каква е новата конфигурация на молекулата, след снемане на израждането. Тя може да се определи експериментално или чрез числени методи.

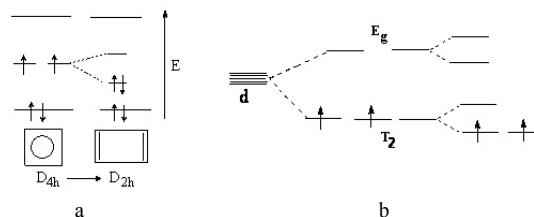
При циклобутана високосиметричната D_{4h} конфигурация е нестабилна. На долната схема са показани някои от възможните конфигурации с по-ниска симетрия:



Изследванията с *ab initio* метода показват, че стабилната конфигурация е тази със симетрия D_{2h} (Фиг. 9)

Опитно ефектът на Ян-Теллер е изследван най-добре при координационните съединения на преходните елементи. Рентгеноструктурните изследвания при тях показват, че правилните полиедрични структури са деформирани. Това е илюстрирано с примера на аква комплекса на ванадиевия катион, показан на фигура 9.

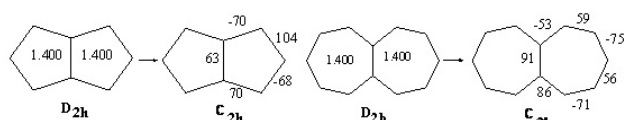
В октаедрично поле най-високите изродени 3d орбитали на V^{3+} със симетрия T_2 и E_g се разцепват. Съгласно правилото на Хунд системата е високоспинова – електроните заемат най-ниско лежащите изродени орбитали с успоредни спинове:



Фиг. 9. Понижение на симетрията и разцепване на изродените π електронни състояния при циклобутана (a) и аква комплекса на ванадиевият катион $[V(H_2O)]^{3+}$ (b).

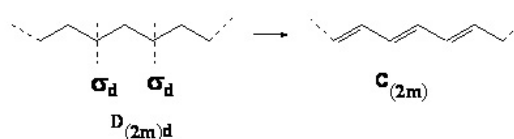
Теоремата на Ян-Теллер е доказана за нелинейни молекули. При линейните молекули съществува аналогичен ефект от по-висок порядък, наречен ефект на Ренер-Теллер [56].

Симетричната нестабилност на системи със заворена електронна обвивка се определя от теоремата на Херцберг-Теллер [57]. Ефектът на Херцберг-Теллер е значителен при системи с малка енергия на възбуждане. На фигура 10 са показани оптимизирани структури на молекулите на пенталена и хепталена с *ab initio* метода [58,59]. Тъй като енергиите на възбуждане имат малки стойности, електрон-колебателното взаимодействие води до съществено понижение на симетрията.



Фиг. 10. Изчислени стойности на параметри $\Delta r_{ij} \times 10^3 \text{ \AA}$ на молекулите на пенталена и хепталена с *ab initio* метода.

Много от 1-Д полимерите с вътрешномолекулна π система на спрежение се характеризират с ниски енергии на възбуждане, ето защо при тях трябва да се очаква ефектът на Херцберг-Теллер да е съществен. При тези полимери понижението на симетрията традиционно се свързва с Пайерлсовата [60] деформация при най-простия и най-много изследван полимер полиацетилен (Фиг. 11).

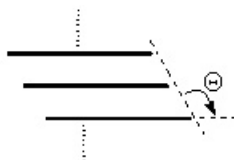


Фиг. 11. Пайерлсова деформация при полиацетилен.

Пайерлсовата деформация се изразява в удвояване на ЕК на полиацетилена, т.е. в появата на алтернация в дължините на връзките.

Симетрична нестабилност при стапел полимери

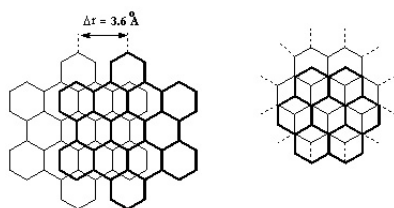
Стапел полимерите са едномерни системи, изградени от полиядрени въглеродороди или хетероциклени аналози, с междумолекулно π - π спрежение. Най-общо структурата им е показана на фигура 12.



Фиг. 12. Модел на стапел полимер.

При всички познати стапел полимери напълно симетричната структура (full face-to-face), при която ъгълът $\Theta = 0^\circ$, не е позната. Класически пример е графита, при който 2-Д плоскостите са отместени на ъгъл $\Theta > 90^\circ$ [61].

На фигура 13 е показана опитно установената структура на хексабензозокоронена [8] и графита.

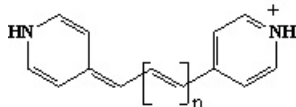


Фиг. 13. Пространствен строеж на хексабензозокоронена и графита.

В работа [62] е доказана теоремата, съгласно която напълно симетричната структура на стапел-полимерите ($\Theta = 0^\circ$, Фиг. 12) е нестабилна и симетрията ѝ се понижава.

Симетричен колапс

Понятието симетричен колапс е въведено от Толберт [63] и се отнася за системи, при които симетричната нестабилност води до загуба на всички елементи на симетрия, т.е. основното принадлежи към групата C_1 . Изследванията са проведени за пиридоцианини [63]:



Когато $n \geq 4$, молекулата губи всички елементи на симетрия.

Литература

1. Н. Тютюлков, Квантова химия, Наука и изкуство, София, 1978.

2. Н. Тютюлков, Строеж на молекулите, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, София, 2010.
 3. Г. Николов, Структура и свойства на координационните съединения, Наука и изкуство, София, 1977.
 4. Н. Шейков, Живот и симетрия, Народна младеж, София, 1986.
 5. Symmetry Unifying Human Understanding, I. Hargittai, E. Y. Rodin (Eds.), Pergamon Press, New York, 1986.
 6. G. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Leipzig, 1931; G. Weyl, Symmetry, Princeton University Press, New York, 1952.
 7. Г. Вейл, Симетрия, Наука, Москва, 1968.
 8. Н. Istvan, Szimetria, Akademiai Kiado, Budapest, 1983.
 9. J. Kepleris, Strena, seu de nive sexangula, Francofurti ad Moenum, 1611; И. Кеплер, О шестиуголных снежинках, Наука, Москва, 1982; J. Kepler, Uber den hexagonale Schnee, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1987.
 10. А. В. Шубников, В. А. Копщик, Симетрия в науке и изкустве, Наука, Москва, 1972.
 11. И. С. Дмитриев, Симетрия в мире молекул, Химия, Ленинград, 1976.
 12. Л. Инфелд, Эварист Галуа, Москва, 1965.
 13. B. L. Van-der-Verden, Die Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin, 1932; Б. Л. Ван-дер-Верден, Метод теория груп в квантовой механике, ОНТИ, Харьков, 1938.
 14. E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektre, Braunschweig, 1931.
 15. E. Вигнер, Теория груп и ее приложение в квантовохимической теории атомных спектров, Иностранная литература, Москва, 1961; E. Wigner, Group Theory, Academic Press, New York, 1959; E. Wigner, Symmetries and Reflections, Indiana University Press, 1970; E. Вигнер, Етюди о симетрии, Мир, Москва, 1971.
 16. Н. А. Bethe, Ann. Physik 3 (1929) 133.
 17. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1970; Р. Вудворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симетрии, Москва, 1971.
 18. R. Hoffmann, Sein und Schein-Reflexion über die Chemie, Wiley, 1997.
 19. М. Хамермеш, Теория груп и ее применение к физическим проблемам, Мир, Москва, 1966.
 20. М. И. Петрашен, Е. Д. Трифонов, Применение теория груп в квантовой механике, Наука, Москва, 1967.
 21. V. Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, London, 1960; В. Хейне, Теория груп в квантовой механике, Москва, 1963.
 22. А. Г. Курош, Теория груп, Наука, Москва, 1967.
 23. Ж.-П. Серр, Линейные представления конечных груп, Мир, Москва, 1970.
 24. А. Б. Болотин, Н. Ф. Степанов, Теория груп и ее применение в квантовой механике молекул, Московский государственный университет, Москва, 1973.
 25. I. Gutmann, O. E. Polansky, Mathematical Concepts in Organic Chemistry, Springer Verlag, Berlin, 1986.
 26. И. Г. Каплан, Симетрия многоелектронных систем, Наука, Москва, 1969.
 27. A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory, Wiley, New York, 1962; А. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, Мир, Москва, 1965.
 28. R. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand, London, 1972; Р. Гиллеспи, Геометрия молекул, Мир, Москва, 1975.
 29. R. W. Jotham, Chem. Soc. Rev. 2 (1973) 457.
 30. Теория на графите и приложението ѝ в химията, Н. Тютюлков, Д. Бончев (съставители), Наука и изкуство, София, 1987.
 31. H. Sachs, Einführung in die Theorie der endlichen Graphen, Hanser, München, 1971.
 32. A. Graovac, I. Gutman, N. Trinajstic, Topological Approach to the Chemistry of Conjugated Molecules, Berlin, Springer, 1977.
 33. Н. А. Бете, Е. Е. Салпегер, Quantum Mechanics of One- and Two-electron Atoms, Springer Verlag, Berlin, 1957.
 34. R. G. Parr, Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.

35. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, 1946; Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, *Квантовая химия*, Иностранная литература, Москва, 1948.
36. E. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York, 1958; Е. Вилсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, Иностранная литература, Москва, 1960.
37. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 803.
38. F. Bloch, *Z. Phys.* 52 (1928) 555.
39. M. Born, *Physik. Z.* 56 (1915) 251, 437; *Ann. Physik* 55 (1917) 177.
40. G. W. Oseen, *Ann. Physik* 48 (1915) 1.
41. D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Springer, Berlin, 1985.
42. Н. Тютюлков, Ф. Дитц, *Химия и индустрия* 74 (2003) 1.
43. *Magnetic Properties of Organic Materials*, P. M. Lahti (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1999.
44. К. Itoh, М. Kinoshita, *Molecular Magnetism*, Kodansha, Tokyo, 2000.
45. L. Landau, *Sov. Phys.* 11 (1937) 26, 545.
46. Е. М. Лифшиц, *Ж. Эксп. Теорет. Физ.* 11 (1941) 255.
47. N. F. Mott, *Metal-insulator Transitions*, Taylor & Francis, London, 1976; Н. Ф. Мотт, *Переход метал-изолятор*, Наука, Москва, 1979.
48. J. Suozi, in C. Domb, M. S. Green (Eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic Press, London, 1972.
49. E. Ising, *J. Phys.* 31 (1925) 253.
50. W. B. Jensen, in *Symmetry-Unifying Human Understanding*, I. Hargittai, E. Y. Rodin, (Eds.), Pergamon Press, New York, 1986.
51. Н. Тютюлков, *Биология и химия* 27 (1984) 9.
52. F. Hund, *Z. Physik* 40 (1927) 93; 51 (1928) 759.
53. R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* 32 (1928) 186.
54. Р. Р. Костиков, В. Я. Беспалов, *Основы теоретической органической химии*, Ленинградский университет, Ленинград, 1982.
55. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London A* 161 (1937) 220.
56. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interaction in Modern Chemistry*, Plenum Press, New York, 1984; I. B. Bersuker, V. Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer, Berlin, 1989.
57. G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 21 (1933) 410.
58. N. Tyutyulkov, N. Drebov, F. Dietz, *Chem. Phys.* 310 (2005) 297.
59. N. Tyutyulkov, N. Drebov, F. Dietz, *Bulg. Chem. Ind.* 77 (2006) 19.
60. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, 1955.
61. B. T. K. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, London, 1981.
62. N. Tyutyulkov, A. Staykov, K. Muellen, F. Dietz, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 314.
63. M. Tolbert, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 3253; L. M. Tolbert, X. Zhao, *Synthet. Metal.* 55–57 (1993) 4788.

Application of symmetry in chemistry

N. Tyutyulkov

*Faculty of Chemistry, St. Kliment Ohridski University of Sofia, 1,
James Bourcier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria
Fax: +359-2-9625438, e-mail: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg*

Received 28 October 2010

Abstract

This review paper presents the fields of chemistry wherein the theory of symmetry has found application. Examples and illustrations are given in support of general considerations. Literature references cover detailed sources of information on the group theory and its application in chemistry and related fields of physical and biological sciences.

Keywords: Symmetry; Energy spectra; Physical properties; Chemical processes; Review.