

УДК 514.87+539.194

ОБ ОСНОВАХ ОБЩЕЙ ТЕОРИИ ПОСТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ МНОГОГРАННИКОВ (ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ПОЛИЭДРОВ)

М. И. Петрушко

Аннотация. Рассматриваются особенности геометрического строения многогранников, связанных с их принадлежностью к различным группам симметрии. Выводятся основные уравнения для вершин, граней и ребер многогранников в зависимости от их расположения на аксиальных, планарных и примитивных орбитах.

DOI 10.25587/SVFU.2018.3.10885

Ключевые слова: многогранники, координационные многогранники, фундаментальные ячейки, оси симметрии, плоскости симметрии, уравнения.

Светлой памяти
Евгения Федоровича Кустова

Введение

В настоящее время ведется активное исследование новых форм состояния вещества — наноформ, а также поиск и синтез их новых вариантов. В связи с этим возникает проблема анализа и расчета свойств наночастиц. В настоящее время существует целый ряд моделей, позволяющих проводить подобные исследования, но все они так или иначе основываются не только на химическом составе но, даже в большей степени, на геометрической форме этих молекул, частиц или кластеров. Как описано в [1], конструкция оболочек наноструктур может быть определена с помощью полиэдров, в которых атомы могут располагаться на вершинах, ребрах и гранях. Поэтому параметры многогранников используются для создания матриц для нанооболочек при различном сочетании $m = (3, 4, 5, 6, 7, 8)$ -угольных граней. В [2, 3] с помощью таких матриц получены экспериментально проверенные данные об энергетических структурах порфина и бактериохлорина. Это показывает, что возможно использовать классификацию многогранников как для классификации и расчетов уже синтезированных наноформ, так и для математически обоснованных предсказаний возможных вариантов существования наноструктур и определения их свойств. Заметим, что эти свойства во многом основаны на особенностях симметрии геометрической формы нанооболочек.

Основой классификации полиэдров является их принадлежность к группам пространственной симметрии. На базе орбитального представления пространства точечных групп в [4] была разработана орбитальная система структур с наноразмерной дисперсностью (НРД) [5]. Для структур с НРД неприменима кристаллическая система Браве, основанная на существовании в кристаллах ближнего и дальнего порядков, описываемых группами точечной и трансляционной симметрий [6]. Ближний порядок кристаллической системы определяется структурой координационных многогранников (КМ), описываемой типом упаковки атомов и координационными числами (КЧ). Наиболее просто КМ определяются для плотных шаровых упаковок атомов [7]. В последнее время в связи с развитием технологии наноструктур возникла проблема построения полиэдров наночастиц, оболочек кластеров и других нанообъектов, формы которых не укладываются в номенклатуру платоновых и архимедовых тел [8].

Поэтому появилась необходимость развить общую теорию построения КМ, которая включала бы в себя все типы КМ для всех групп симметрии.

1. Орбитальная структура полиэдров

Совокупность объектов, получаемых друг из друга под воздействием элементов симметрии группы симметрии системы, образует орбиту объектов. Количество k объектов орбиты называется *координационным числом орбиты*. Объекты орбиты могут находиться на осях симметрии (аксиальные орбиты), плоскостях симметрии (планарные орбиты) или не находиться на элементах симметрии (примитивные орбиты) [9–11]. КЧ орбит могут определять различные объекты, составляющие орбиту. Это могут быть вершины, грани или ребра полиэдров.

Прежде всего отметим, что для объектов, лежащих на примитивных орбитах, справедлива следующая лемма.

Лемма 1. *Количество объектов, не лежащих на элементах симметрии точечной группы, равно порядку этой группы.*

Доказательство. Каждый элемент симметрии перемещает данный объект в разные позиции, количество которых равно количеству элементов симметрии или порядку группы только при условии, что два различных элемента g_1 и g_2 не перемещают этот объект в одно и то же положение. Допустим, что g_1 и g_2 перемещают объект в одно и то же положение, в таком случае при применении обратного элемента g_2^{-1} объект должен вернуться в исходное положение, следовательно, применение элемента $g_1 \times g_2^{-1}$ должно быть равно тождественному преобразованию E : $g_1 \times g_2^{-1} = E$. Но по основному постулату теории групп каждый элемент имеет только один обратный элемент, следовательно, $g_1 = g_2$, что противоречит нашему предположению. Лемма доказана.

Таким образом, как следует из леммы, КЧ примитивных орбит равны порядку группы h , или $k_n = h$. При этом КЧ планарных орбит равно $k_\sigma = \varepsilon h$, а для аксиальных орбит $k_m = \frac{\varepsilon h}{m}$, где h — порядок группы симметрии многогран-

ника, m — порядок оси симметрии и ε — фактор чистых поворотов: $\varepsilon = 1$ для групп чистых вращений и $\varepsilon = 1/2$ для групп с несобственными преобразованиями.

2. Фундаментальные ячейки и базовые уравнения многогранников

Фундаментальная ячейка (ФЯ) [6] — это часть поверхности КМ, отсекаемая плоскостями симметрии. Грани КМ пересекаются плоскостями симметрии на несколько поочередно подобных и симметричных друг другу треугольников. Если в группе симметрии многогранника отсутствуют плоскости симметрии ($\varepsilon = 1$), то вершины ФЯ образуются точками пересечения плоскости грани с осями симметрии. При перенесении этого разбиения КМ (или плоской структуры) с помощью центральной проекции на сферу поверхность сферы разбивается на h фундаментальных ячеек (h — порядок группы) или сферических треугольников.

Вершины, ребра и плоскости ФЯ суть точки, лежащие на осях симметрии C_{m_1} , C_{m_2} , C_{m_3} , на плоскостях симметрии и точки, не лежащие на элементах симметрии. Узлы ФЯ расположены на осях симметрии m -го ($m = 2, 3, 4, 5$) (m_1), второго (m_2) и третьего (m_3) порядка.

Теорема 1. *Количество элементов точечной группы симметрии удовлетворяет следующему равенству:*

$$k_{m_1} + k_{m_2} + k_{m_3} = \varepsilon h + 2.$$

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Действительно, поверхность сферической ФЯ равна

$$R^2 \left(\frac{\pi}{m_1} + \frac{\pi}{m_2} + \frac{\pi}{m_3} - \pi \right), \quad (1)$$

где R — радиус сферы, m_1 , m_2 и m_3 — порядки осей симметрии.

Если умножить (1) на порядок точечной группы h , то сумма поверхностей всех ФЯ равна $\frac{2\pi R^2}{\varepsilon}$, где $\varepsilon = 1/2$ для групп с центром симметрии (или с несобственными преобразованиями) и $\varepsilon = 1$ для групп чистых поворотов (или собственных преобразований). Следовательно, уравнение баланса площадей будет иметь вид

$$hR^2 \left(\frac{\pi}{m_1} + \frac{\pi}{m_2} + \frac{\pi}{m_3} - \pi \right) = \frac{2\pi R^2}{\varepsilon},$$

а базовое уравнение для координационных чисел осевых орбит — вид

$$\frac{\varepsilon h}{m_1} + \frac{\varepsilon h}{m_2} + \frac{\varepsilon h}{m_3} = \varepsilon h + 2, \quad \text{или} \quad k_{m_1} + k_{m_2} + k_{m_3} = \varepsilon h + 2. \quad (2)$$

Координационное число аксиальной орбиты m -го порядка равно

$$k_m = \frac{\varepsilon h}{m}.$$

ЗАМЕЧАНИЕ 1. Пусть V' — число вершин многогранника, F' — число граней, а E' — число ребер. Так как они определяются координационными числами вершин $V' = k_{m_1}$, граней $F' = k_{m_3}$ и ребер $E' = k_{m_2}$, из (2) получим формулу аксиальных орбит:

$$V' + F' + E' = \varepsilon h + 2. \quad (3)$$

Это общее уравнение для полиэдров. Если ребра полиэдра находятся на орбите второго порядка (через ребра полиэдров проходят оси второго порядка), то координационное число орбит ребер равно $E' = \frac{\varepsilon h}{2}$ и уравнение (3) дает формулу Эйлера

$$V' + F' - E' = 2.$$

ЗАМЕЧАНИЕ 2. Другое фундаментальное уравнение для КЧ осевых орбит можно получить из соотношения нормировки характеров единичного представления группы симметрии многогранника: сумма характеров всех элементов симметрии единичного представления равна числу чистых поворотов группы или εh :

$$1 + \sum_m \frac{m-1}{2} k_m = \varepsilon h. \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) путем несложных преобразований получим

$$(3 - m_1)k_{m_1} + (3 - m_2)k_{m_2} + (3 - m_3)k_{m_3} = 6.$$

Выделив в этом уравнении оси второго порядка, придем к соотношению между КЧ аксиальных орбит:

$$k_{m_2} = (m_1 - 3)k_{m_1} + (m_3 - 3)k_{m_3} + 6.$$

3. Система уравнений для квантовых чисел орбит полиэдров

Обозначим через θ_m^F , θ_m^V , θ_2^E квантовые числа упаковки орбит граней, вершин и ребер, которые равны либо 0, либо 1; m_F, m_V, m_E — порядки аксиальных орбит граней вершин и ребер, а $n_\sigma^f, n_\sigma^v, n_\sigma^e$; n^f, n^v, n^e — квантовые числа упаковок планарных и примитивных орбит граней, вершин и ребер.

Теорема 2. Система уравнений, определяющая орбитальную структуру полиэдров, имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} m_F \frac{\theta_m^F}{m_F} + \sum_{m_V} \frac{\theta_m^V}{m_V} + \sum_{m_V} \frac{\theta_2^E}{2} - \frac{2}{\varepsilon h} &= 1, \\ \theta_2^E + \sum_{\sigma} n_{\sigma}^e - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^f - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^v + \frac{1}{\varepsilon} (n^e - n^f - n^v) &= 1. \end{aligned} \quad (5)$$

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Прежде всего рассмотрим уравнение, описывающее аксиальные орбиты полиэдров. Формула (3) имеет внутреннюю структуру, так как все вершины V , грани F и ребра E полиэдров можно разделить на две

системы: находящихся на аксиальных орбитах V', F' и E' , на планарных и примитивных орбитах v, f и e . При этом выполняются равенства

$$F = F' + f, \quad V = V' + v, \quad E = E' + e.$$

Поскольку равенство (3) верно для объектов аксиальных орбит, имеем

$$F - f + V - v + E - e = \varepsilon h + 2.$$

Используя формулу Эйлера $V + F - E = 2$, для объектов планарных и примитивных орбит получим уравнение

$$f + v + e = 2E - \varepsilon h,$$

или

$$2E' + e - f - v = \varepsilon h. \quad (6)$$

Так как количество граней, вершин и ребер аксиальных орбит для многогранника с группой симметрий порядка h пропорционально величине εh , можно написать

$$F' = \varepsilon h \sum_{m_F} \frac{\theta_m^F}{m_F}, \quad V' = \varepsilon h \sum_{m_V} \frac{\theta_m^V}{m_V}, \quad E' = \varepsilon h \sum_{m_E} \frac{\theta_m^E}{m_E}. \quad (7)$$

Используя (7), запишем равенство (3) в следующем виде:

$$\varepsilon h \sum_{m_F} \frac{\theta_m^F}{m_F} + \varepsilon h \sum_{m_V} \frac{\theta_m^V}{m_V} + \varepsilon h \sum_{m_E} \frac{\theta_m^E}{2} = 2 + \varepsilon h,$$

или

$$\sum_{m_F} \frac{\theta_m^F}{m_F} + \sum_{m_V} \frac{\theta_m^V}{m_V} + \sum_{m_V} \frac{\theta_m^E}{2} - \frac{2}{\varepsilon h} = 1.$$

Таким образом, получаем первое уравнение системы (5).

Для получения второго рассмотрим планарные и примитивные орбиты полиэдров.

Числа граней, вершин и ребер планарных и примитивных орбит равны соответственно

$$f = \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^f + h n^f, \quad v = \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^v + h n^v, \quad e = \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^e + h n^e. \quad (8)$$

С учетом (7) и (8) равенство (6) примет вид

$$\varepsilon h \theta_2^E + \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^e + h n^e - \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^f - h n^f - \varepsilon h \sum_{\sigma} n_{\sigma}^v - h n^v = \varepsilon h,$$

или

$$\theta_2^E + \sum_{\sigma} n_{\sigma}^e - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^f - \sum_{\sigma} n_{\sigma}^v + \frac{1}{\varepsilon} (n^e - n^f - n^v) = 1 \quad (9)$$

Теорема доказана.

Отметим, что, в частности, для полиэдров с группами симметрии чистых вращений планарных орбит нет, $\varepsilon = 1$ и равенство (9) будет таким:

$$\theta_2^E + n^e - n^f - n^v = 1.$$

При этом квантовые числа упаковок аксиальных орбит принимают два значения единица или нуль в зависимости от того, имеются ли объекты на данной орбите или нет. Квантовые числа планарных орбит $(n_\sigma^f, n_\sigma^v, n_\sigma^e)$ могут принимать значения $0, 1, 2, \dots$ в зависимости от количества планарных орбит σ типа граней, вершин и ребер, присутствующих в данном многограннике. Аналогичное утверждение справедливо для квантовых чисел примитивных орбит (n^f, n^v, n^e) . Универсальность квантовых чисел орбит заключается в том, что не существует правил отбора, которые могли бы их ограничивать. Поэтому значения этих чисел можно устанавливать перебором. Первое уравнение системы уравнений (5) определяет набор аксиальных орбит граней, вершин и ребер и выполняется для любых групп симметрии. Поскольку равенство единице выполняется только при определенных наборах квантовых чисел аксиальных орбит, они будут определять возможные структуры полиэдров. Каждый набор квантовых чисел дает семейство полиэдров для различных типов симметрии. Однако для получения всех возможных наборов квантовых чисел такое универсальное представление следует проводить внутри однотипных групп симметрии. Это относится к группам высшей симметрии с тремя аксиальными орбитами разных порядков, средней симметрии с одной орбитой порядка выше двух и двумя орбитами второго порядка и группам низшей симметрии с порядками орбит не выше двух.

Второе уравнение системы (9) определяет набор квантовых чисел планарных и примитивных орбит граней, вершин и ребер. Оба уравнения зацепляются квантовым числом θ_2^E аксиальной орбиты ребер.

4. Система уравнений для определения типов многоугольников граней и координации вершин полиэдров

Поскольку каждое ребро грани принадлежит двум граням, суммарное число ребер всех граней SF_S должно равняться удвоенному числу ребер. Аналогично, поскольку каждое ребро соединяет две вершины, а каждая вершина имеет K ребер, суммарное число ребер KV_K всех вершин должно равняться удвоенному числу ребер:

$$\sum_S SF_S = 2E, \quad \sum_K KV_K = 2E.$$

Так как многоугольники всех граней, принадлежащие одной орбите, имеют одинаковые порядки или количество ребер S , а вершины одной орбиты —

одинаковые координационные числа K , эти равенства можно представить так:

$$\begin{aligned} \sum_{S,m} S \frac{\theta_m^S}{m} + \sum_{S,\sigma} S n_\sigma^S + 2 \sum_{S,n} S n^s &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e + 4n^e = p, \\ \sum_{K,m} K \frac{\theta_m^K}{m} + \sum_{K,\sigma} K n_\sigma^K + 2 \sum_{K,n} K n^K &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e + 4n^e = p. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь θ_m^S , θ_m^K — квантовые числа аксиальной орбиты m -го порядка, граней порядка S и вершин с координацией K . Суммирование проводится по всем граням или вершинам одной орбиты и по всем орбитам.

Число $p = \theta_2^E + 2n_\sigma^e + 4n^e$, где $\theta_2^E = 0, 1$, а $n_\sigma^e, n^e = 0, 1, 2, \dots$, определяет набор целых чисел $p = 1, 2, 3, 4, \dots$. В дальнейшем суммирование квантовых чисел планарных и примитивных орбит можно условно заменить на $n_\sigma^e = n_\sigma^e + n^e$ и определять комбинацию планарных и примитивных орбит по этой формуле. Числа $p - \theta_2^E = 2n_\sigma^e$ должны быть четные, поэтому при $\theta_2^E = 0$ число p должно быть четным и при $\theta_2^E = 1$ — нечетным числом.

Для сохранения симметрии многогранника порядки осей симметрии m_i , координационные числа вершин K и порядки граней S должны быть кратны: $K = \eta m_i$, $S = s m_i$, где коэффициенты кратности могут принимать значения $\eta = 1, 2, 3$ и $s = 1, 2, 3$. Тогда (10) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \sum_{s,m} s \theta_m^S + \sum_{S,\sigma} S n_\sigma^S + 2 \sum_{S,n} S n^s &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e, \\ \sum_{\eta,m} \eta \theta_m^K + \sum_{K,\sigma} K n_\sigma^K + 2 \sum_{K,n} K n^K &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e. \end{aligned}$$

Для групп симметрии без центра симметрии координационные числа вершин и ребер граней аксиальных орбит должны быть равны порядкам осей симметрии: $K = m$, $\eta = 1$; $S = m$, $s = 1$,

$$\begin{aligned} \sum_{s,m} \theta_m^S + \sum_{S,\sigma} S n_\sigma^S + 2 \sum_{S,n} S n^s &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e, \\ \sum_{\eta,m} \theta_m^K + \sum_{K,\sigma} K n_\sigma^K + 2 \sum_{K,n} K n^K &= \theta_2^E + 2n_\sigma^e. \end{aligned}$$

При этом планарные орбиты превращаются в примитивные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кустов Е. Ф., Петрушко И. М., Петрушко М. И. Структура и классификация наноструктур // Электромеханика, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты. Тр. Междунар. конф. (Алушта, 29 сентября – 4 октября 2008 г.). М., 2008. С. 352–353.
2. Кустов Е. Ф., Петрушко М. И. Энергетическая структура молекулы порфина // Вестн. МЭИ. 2003. № 2. С. 56–61.
3. Кустов Е. Ф., Петрушко М. И. Энергетическая структура молекулы бактериохлорина C20N4H16 // Вестн. МЭИ. 2003. № 3. С. 59–62.

4. Кустов Е. Ф. Орбитальная система наноразмерных структур // Докл. АН. 2011. Т. 438, № 5. С. 631–634.
5. Kalinnikov V. T., Kustov E. F., Novotortsev V. M. Four-dimensional composition-structure-property-dispersity relationship // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55, N 13. P. 2031–2072.
6. Браве О. Избранные труды. Л.: Наука, 1974.
7. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
8. Kustov E. F., Nefedov V. I. Nanostructures: composition, structure, and classification // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53, N 4. P. 2103–2170.
9. Kustov E. F. Theory and classification of nanostructure shells // J. Comput. Theor. Nanosci. 2008. V. 5. P. 317–327.
10. Kustov E. F. Molecular orbital theory of nanoshells // J. Comput. Theor. Nanosci. 2008. V. 5. P. 2144–2152.
11. Kustov E. F. Composition and space structure of nanoshells // J. Comput. Theor. Nanosci. 2009. V. 6. P. 692–705.

Статья поступила 20 июля 2017 г.

Петрушко Максим Игоревич
Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
ул. Красноказарменная, 14, Москва 111250
`Petrushkomi@mpei.ru`

ON THE BASICS OF COMMON THEORY
FOR COORDINATION POLYHEDRON COMPOSITION
(POLYHEDRON FUNDAMENTAL EQUATIONS)

M. I. Petrushko

Abstract. We study the features of the polyhedron geometric structure related to their belonging to different symmetry groups. We derive basic equations for the vertices, faces, and edges of the polyhedron depending on their location on the axial, planar, and primitive orbits.

DOI 10.25587/SVFU.2018.3.10885

Keywords: polyhedron, coordination polyhedron, fundamental cells, symmetry axes, symmetry planes, equations.

REFERENCES

1. Kustov E. F., Petrushko I. M., and Petrushko M. I., "Structure and classification of nanostructures," in: Pap. 12th Int. Conf. MKEEE-2008 (Alushta, Sept. 29–Oct. 4, 2008), Moscow, 2008, pp. 352–353.
2. Kustov E. F. and Petrushko M. I., "Energy structure of porfine molecule," MPEI Bull., No. 2, 56–61 (2003).
3. Kustov E. F. and Petrushko M. I., "Energy structure of bacteriochlorine molecule C₂₀N₄H₁₆," MPEI Bull., No. 3, 59–62 (2003).
4. Kustov E. F., "Orbital structure of nanosize matters," Dokl. Phys. Chem., **438**, part 2, 105–108 (2011).
5. Kalinnikov V. T., Kustov E. F., and Novotortsev V. M., "Four-dimensional composition-structure-property-dispersity relationship," Russ. J. Inorg. Chem., **55**, No. 13, 2031–2072 (2010).
6. Brave O., Selected Works [in Russian], Nauka, Leningrad (1973).
7. Bokyi G. B., Crystal Chemistry [in Russian], Nauka, Moscow (1971).
8. Kustov E. F. and Nefedov V. I., "Nanostructures: composition, structure, and classification," Russ. J. Inorg. Chem., **53**, No. 4, 2103–2170 (2008).
9. Kustov E. F., "Theory and classification of nanostructure shells," J. Comput. Theor. Nanosci., **5**, 317–327 (2008).
10. Kustov E. F., "Molecular orbital theory of nanoshells," J. Comput. Theor. Nanosci., **5**, 2144–2152 (2008).
11. Kustov E. F., "Composition and Space Structure of Nanoshells," J. Comput. Theor. Nanosci., **6**, 692–705 (2009).

Submitted July 20, 2017

Maksim I. Petrushko
National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
14 Krasnokazarmennaya Street, Moscow 111250, Russia
Petrushkomi@mpei.ru