

УДК 548.3

**ОСОБЕННОСТИ ТОПОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИ ОДНОРОДНЫХ ПОДРЕШЕТОК
В СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛОВ**

© 2009 В.Н. Серезжин*, Д.В. Пушкин, Л.Б. Серезжина

*Самарский государственный университет**Статья поступила 15 ноября 2008 г.*

С помощью полиэдров Вороного—Дирихле проведена проверка принципа максимального заполнения пространства в подрешетках, содержащих атомы определенного элемента (от H до Cf) в структурах всех изученных к настоящему времени кристаллических веществ. Установлено, что атомы подавляющего большинства элементов в таких подрешетках наиболее часто окружены 14 соседними атомами. Обнаружены аномальные особенности H- и C-подрешеток, в которых атомы водорода и углерода чаще всего имеют соответственно 15 и 16 соседних атомов, и подрешеток из атомов Ag, As, Pa, Am, Cm, Vc или Cf, в которых число ближайших соседних атомов обычно равно 12. Обсуждены основные причины выявленных различий.

Ключевые слова: принцип максимального заполнения пространства, структура кристаллов, атомные подрешетки, полиэдры Вороного—Дирихле.

Общепринятым постулатом кристаллохимии является принцип максимального заполнения пространства [1], согласно которому в структуре кристалла атомы стремятся разместиться так, чтобы число возможных кратчайших контактов между ними было максимальным. В классической кристаллохимии атомы аппроксимируются жесткими сферами, а структура кристалла рассматривается как плотнейшая трехмерно-периодическая шаровая упаковка. Наиболее известными примерами такой упаковки являются гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотнейшая упаковка (ГПУ), которым соответствует коэффициент упаковки (или степень заполнения пространства шарами) 0,7405, а каждый атом имеет контактное или координационное число (КЧ) 12. Хотя для трехмерного пространства только недавно удалось строго доказать, что предельное значение коэффициента шаровой упаковки действительно равно 0,7405 [2], ГЦК и ГПУ решетки уже давно обнаружены в структуре многих металлов и сплавов, а также выявлены в катионных подрешетках (или каркасах) кристаллов целого ряда разнообразных по составу и строению химических соединений [3—12], благодаря чему принцип плотнейших шаровых упаковок стал краеугольным камнем современной кристаллохимии. На эту же модель опирается и предположение об определяющей структурообразующей роли атомов "тяжелых" элементов в кристаллах соединений и их предпочтительном размещении по узлам плотнейшей шаровой упаковки (закон 12 соседей, или правило Н.В. Белова [7, 8, 12]).

Вместе с тем, как неоднократно отмечалось [13—15], принципу максимального заполнения пространства соответствует плотнейшая упаковка не только жестких, но и мягких (способных легко деформироваться) сфер фиксированного объема. Существенно, что плотнейшая упаковка мягких шаров представляет собой разбиение Вороного—Дирихле (ВД), которое одновременно является как упаковкой с максимальным теоретически возможным значением коэффициента, так и редчайшим покрытием пространства с минимальным теоретически возможным значением коэффициента. Как известно [16], когда мягкие квазисферические структурные

* E-mail: serezhkin@ssu.samara.ru

группировки стремятся достичь максимальной плотности упаковки, то их суммарная деформация будет минимальной только в том случае, если центры сфер образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, для которой КЧ равно 14, а не 12, как для ГПУ или ГЦК решеток. Поэтому с позиций развиваемой нами стереоатомной модели строения кристаллических веществ [17] можно было ожидать, что при реализации принципа максимального заполнения пространства и в случае подрешеток из атомов "тяжелых" элементов в кристаллах соединений будет выполняться правило 14, а не 12 соседей, как считается по классическим представлениям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проверка принципа максимального заполнения пространства в структуре кристаллических веществ в случае химически однородных подрешеток (далее А-подрешеток, где А — определенный элемент периодической системы) была проведена с помощью комплекса программ TOPOS [18]. Анализу были подвергнуты все соединения, учтенные в базах данных [19, 20] и содержащие атомы любых элементов от Н до Cf. Исключениями явились только He, Ne, Рm, Po, At, Rn, Fr и Ra, поскольку сведения о структуре кристаллов, содержащих атомы этих элементов, отсутствовали или не удовлетворяли предъявлявшимся критериям (*R*-фактор меньше 0,1 при упорядоченном размещении всех атомов А в подрешетке). Полученные результаты, учитывающие характеристики более 12 миллионов кристаллографически разных атомов А, показали [13—15], что в зависимости от химического состава и строения кристаллов число соседних атомов, окружающих некоторый атом в А-подрешетке (КЧ любого атома равно числу граней его полиэдра ВД), может изменяться в диапазоне от 4 до 57. При этом было установлено, что наиболее распространенным типом полиэдров ВД в А-подрешетках являются полиэдры с 14 (более восьмидесяти элементов), 12 ($A = \text{Ar, As, Pa, Am, Cm, Bk}$ или Cf) и 15 или 16 гранями (соответственно только при $A = \text{H}$ или C). Детальный анализ показал [14], что для Ar, As, Pa, Am, Cm, Bk или Cf установлена структура кристаллов лишь простых веществ и нескольких клатратов (только в случае Ar) или небольшого числа сравнительно несложных неорганических соединений (бинарных или тройных). Примером может служить актиний, для которого известно строение кристаллов только As, AsH_2 , As_2O_3 , AsOF, AsOCl и AsOBr. В таких веществах атомы А чаще всего размещаются по позициям, топология которых отвечает одной из плотнейших упаковок, что и обуславливает выполнение правила 12 соседей для указанных А-подрешеток, имеющих очень маленькие объемы выборок. Однако, на наш взгляд, можно не сомневаться, что со временем, когда доля структурно изученных соединений Ar, As, Pa, Am, Cm, Bk или Cf с достаточно сложным химическим составом увеличится, для А-подрешеток этих элементов также будет выполняться правило 14 соседей. Отметим также, что распределение полиэдров ВД в зависимости от числа их граней f (далее распределение (p, f)) в А-подрешетках практически всех элементов (исключением явились только обсуждаемые далее Н- и С-подрешетки) является полимодальным с максимумами при четных значениях f в интервале от 6 до 20 (например, рис. 1).

На фоне результатов, полученных для А-подрешеток подавляющего большинства элементов, которые удовлетворяют правилу 14 соседей, обнаруженное существование полиэдров ВД преимущественно с 15 и 16 гранями соответственно для Н- и С-подрешеток оказалось совершенно неожиданным. Дополнительный анализ показал, что только в Н- и С-подрешетках среднее число (k_A) кристаллографически разных атомов А в элементарной ячейке имеет относительно большое значение (соответственно ≈ 22 и 27), тогда как для А-подрешеток остальных элементов k_A не превышает 7. Кроме того выяснилось, что (p, f) распределения для Н- и С-подрешеток оказались мономодальными и по форме огибающей кривой близки к нормальному распределению. Полученные данные давали основание считать, что аномальный вид распределений (p, f) для Н- или С-подрешеток с $k_A > 20$ (рис. 2), резко отличающий их от А-подрешеток всех других элементов периодической системы (в частности, см. рис. 1), обусловлен влиянием числа и природы кристаллографически разных атомов А в элементарной ячейке на соотношения дальнего и ближнего порядка в их взаимном размещении.

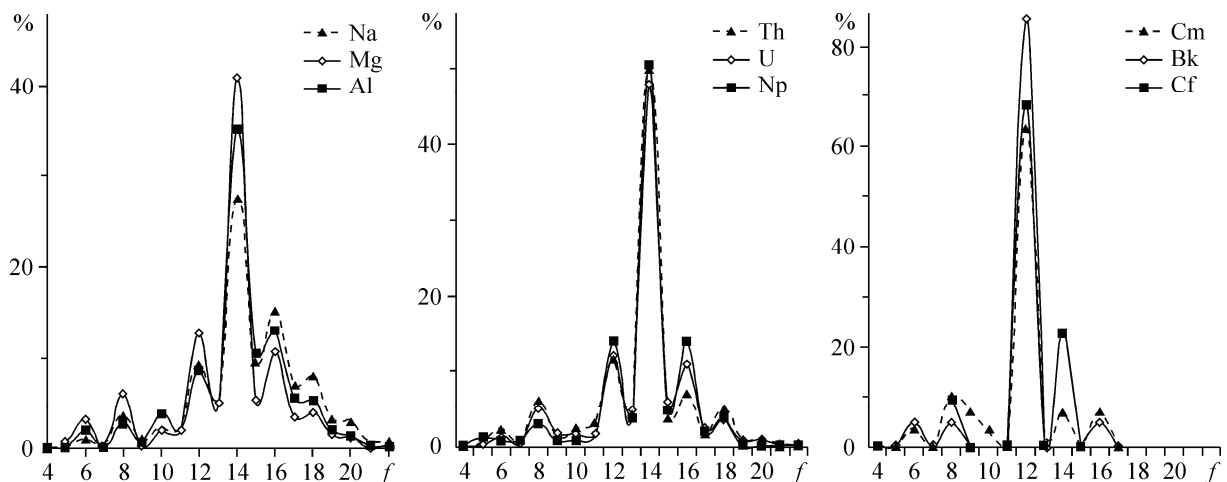


Рис. 1. Распределение (%) полиэдров ВД в зависимости от числа их граней (f) в А-подрешетках из атомов Na, Mg или Al (а), Th, U или Np (б) и Cm, Bk или Cf (в). Учтены данные соответственно для 12 441, 3489, 10 046 (а), 647, 3442, 179 (б) и 30, 21 и 22 (в) кристаллографически разных атомов А

Хотя в настоящее время существует целый ряд способов количественной оценки дальнего и ближнего порядка в структуре кристаллических веществ [21], параметры полиэдров ВД для решения такой задачи, насколько нам известно, не применялись. В связи с этим введем в А-подрешетке для полиэдра ВД атома А, имеющего f_k граней, из которых f_k^A граней отвечает контактам с полиэдрами кристаллографически эквивалентных атомов, характеристику

$$v_k = f_k^A / f_k. \quad (1)$$

В общем случае в любых А-подрешетках могут присутствовать атомы А только трех типов: A^1 , A^2 или A^{12} . У атомов A^1 каждая грань полиэдра ВД отвечает контакту с кристаллографически эквивалентным атомом А и, согласно (1), для них $v_k = 1$. У атомов A^2 все f_k граней полиэдра ВД соответствуют контактам только с кристаллографически другими атомами А и поэтому для них $v_k = 0$. У полиэдров ВД атомов типа A^{12} лишь часть граней отвечает контактам с кристаллографически эквивалентными атомами А и, в соответствии с (1), для них $0 < v_k < 1$.

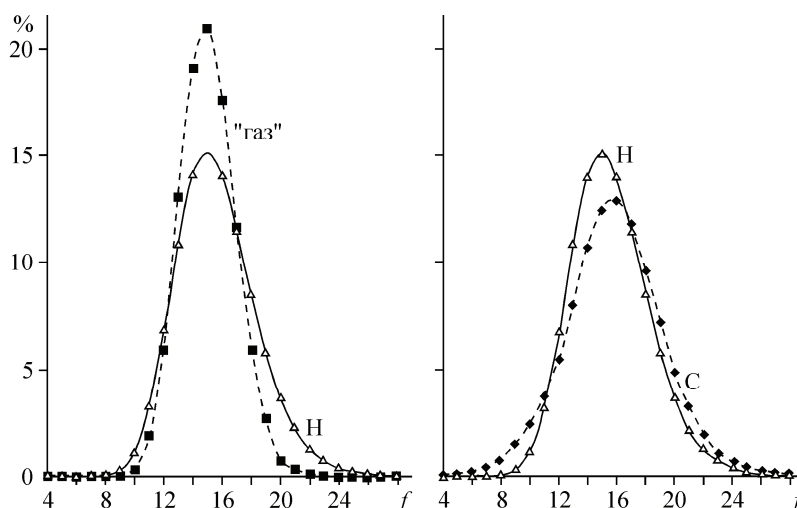


Рис. 2. Распределения (p, f) для полиэдров ВД атомов: в Н-подрешетках и системе "идеальный газ" (а) и Н- или С-подрешетках (б). Для Н- и С-подрешеток учтены данные соответственно для 4 005 928 и 5 392 881 кристаллографически разных атомов водорода и углерода. Для системы "идеальный газ" использованы результаты [22, 23]

Для подрешеток с $k_A > 1$ значение ν_k для каждого из k сортов атомов A зависит от большого числа факторов, в том числе от самой величины k_A , пространственной группы кристалла, метрики элементарной ячейки, координат атомов и сайт-симметрии их позиций. Теоретический анализ такой многопараметрической зависимости до сих пор не проводился. Однако с помощью комплекса TOPOS [18] на основании кристаллоструктурных данных (необходимы только координаты базисных атомов, симметрия и параметры элементарной ячейки) можно рассчитать f_k^A , f_k и ν_k для всех k сортов атомов A в структуре кристаллов любого вещества. В качестве количественного параметра локального дальнего порядка (η) в первой координационной сфере атомов, образующих A -подрешетку, примем отношение общего числа граней между полиэдрами ВД кристаллографически одинаковых атомов A к суммарному числу граней всех таких полиэдров ВД в элементарной ячейке. В общем случае

$$\eta = \sum f_k^A / \sum f_k, \quad (2)$$

причем суммирование ведется по всем k_A кристаллографическим сортам атомов A элементарной ячейки с учетом кратности занимаемых правильных систем точек. В качестве примера в табл. 1 и 2 представлены значения η для H - и C -подрешеток в структуре некоторых кристаллов с пространственной группой симметрии $P\bar{1}$ или $P2_1/c$. Для удобства сравнения и сокращения объема таблиц взяты соединения с фиксированным отношением $C:H = 1$. Как видно из табл. 1, рост числа кристаллографически разных атомов H или C (k_A изменяется от 1 до 81) в элементарной ячейке сопровождается достаточно закономерным уменьшением η от 1 практически до 0 из-за изменения соотношения числа атомов типа A^1 , A^{12} и A^2 в A -подрешетке. Так, $\eta = 1$ только в подрешетках с одним кристаллографическим сортом атомов A в ячейке. При $k_A > 1$ атомы A^1 в A -подрешетках уже отсутствуют, а соотношение атомов типа A^2 и A^{12} зависит от k_A , симметрии и структуры кристалла. По имеющимся данным, в A -подрешетках кристаллов с пространственной группой $P\bar{1}$ (см. табл. 1) атомы A^2 появляются только при $k_A > 4$, причем с ростом k_A их относительное содержание закономерно увеличивается. В то же время при $k_A = 2, 3$ или 4 в A -подрешетках содержатся только атомы A^{12} , доля которых при дальнейшем увеличении k_A закономерно снижается из-за появления атомов A^2 . Отметим, что при любом $k_A \geq 10$ число атомов A^{12} в элементарной ячейке независимо от состава соединения и структуры кристалла равно 8 (совпадает с числом центров инверсии в ячейке). Сходная ситуация с влиянием k_A на соотношение атомов A^1 , A^2 и A^{12} наблюдается для H - или C -подрешеток и в структуре соединений, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_1/c$ (см. табл. 2), в которых число атомов A^{12} становится постоянным (8 на одну элементарную ячейку) только при $k_A \geq 19$. Учитывая имеющиеся данные, можно считать, что в структуре любой A -подрешетки при малом числе разных атомов A в ячейке все они (только при $k_A = 1$) или их большинство (при k_A от 2 до ≈ 8) будут являться соответственно атомами типа A^1 или A^{12} , тогда как при $k_A \geq 20$ атомы A -подрешетки относятся в основном к типу A^2 . Поскольку в координационной сфере атомов A^2 отсутствуют атомы, кристаллографически эквивалентные центральному, то для A -подрешетки, состоящей только из атомов A^2 , согласно (2) $\eta = 0$. Иначе говоря, вокруг центрального атома A^2 соседние атомы A расположены случайным образом, т.е. дальний порядок, присущий кристаллическому веществу, в локальном окружении атома A^2 химически идентичными, но кристаллографически неэквивалентными атомами A , не проявляется. Реальным примером такого рода являются H - и C -подрешетки, для которых в среднем $k_A \approx 27$ и 22 соответственно, а $\eta \approx 0$. Именно поэтому распределения (p, f) для этих двух подрешеток являются одномодальными и близки к нормальному распределению (см. рис. 2). Полимодальный вид распределений (p, f) для A -подрешеток всех остальных элементов периодической системы вызван тем, что для них среднее $k_A < 7$ [13—15]. В результате в этих A -подрешетках большинство атомов относится к типу A^1 или A^{12} , взаимное пространственное размещение которых из-за наличия контактов A — A между кристаллографически одинаковыми атомами не может быть случайным. Другими словами, при $k_A < 7$ дальний порядок существенно влияет на локальное окружение атомов A^{12} в A -подрешетках.

Т а б л и ц а 1

Влияние числа (k_A) кристаллографически разных атомов А на параметр дальнего порядка (η) в первой координационной сфере атомов, образующих А-подрешетку в структуре кристаллов некоторых соединений с пространственной группой $P\bar{1}$ и $Z = 2$

k_A	Состав соединения	Код соединения в базе [20]	Полиэдры ВД атомов					
			в Н-подрешетке *			в С-подрешетке *		
			$\sum f_k$	$\sum f^A$	η	$\sum f_k$	$\sum f^A$	η
1	CDBr ₃	BROFRM02	36	36	1	32	32	1
2	C ₂ H ₂ N ₄ Se ₄	YAGLIB	60	28	0,467	60	24	0,40
3	C ₃ H ₃ Cl ₆ Cs ₂ Cu ₅ O	MAMVUR	94	20	0,213	84	28	0,333
4	C ₄ H ₄ Br ₂ Cu ₂ N ₂	EKIPAP	124	32	0,258	124	32	0,258
5	C ₅ H ₅ BrMoN ₂ O ₂	TIRTOD	160	20	0,125	176	24	0,136
6	C ₆ H ₆ ClO ₂ PSn	EQUVIV	188	24	0,128	212	24	0,113
7	C ₇ H ₇ Ag ₂ F ₄ IO ₄ P ₂	LAHDUT	216	28	0,130	228	24	0,105
8	C ₈ H ₈ BrN ₃ O ₄	MBDNAN	236	20	0,085	244	20	0,082
9	C ₉ H ₉ MoNO ₇ S	XELDAT	284	20	0,070	292	20	0,068
10	C ₁₀ H ₁₀	HAYXOU	288	16	0,056	308	16	0,052
11	C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	ACESIL	344	16	0,047	340	16	0,047
12	C ₁₂ H ₁₂	VUPMOI	404	16	0,040	372	16	0,043
13	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂	CAVLAM	384	16	0,042	400	16	0,040
14	C ₁₄ H ₁₄ Co ₂ O ₈	JUBGOC	432	16	0,037	408	16	0,039
15	C ₁₅ H ₁₅ GaN ₁₂	NAMCIN	480	16	0,033	484	16	0,033
16	C ₁₆ H ₁₆	FIXWAK	476	16	0,034	512	16	0,031
17	C ₁₇ H ₁₇ MnO ₇	HAPSAS	516	16	0,031	536	16	0,030
18	C ₁₈ H ₁₈	CALRAI	532	16	0,030	592	16	0,027
19	C ₁₉ H ₁₉ NS ₂	HEGHIK	600	16	0,027	616	16	0,026
20	C ₂₀ H ₂₀	OCBFLB	588	16	0,027	624	16	0,026
22	C ₂₂ H ₂₂ Br ₂	IMOKAW	700	16	0,023	672	16	0,024
24	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ Zr	RERQOU	724	16	0,022	784	16	0,020
26	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ Pd ₂	RUNLOB	820	16	0,020	856	16	0,019
28	C ₂₈ H ₂₈	TIMBEW	864	16	0,019	912	16	0,018
30	C ₃₀ H ₃₀ ClF ₆ NP ₂ Ru	OJOWIT	944	16	0,017	968	16	0,017
40	C ₄₀ H ₄₀ N ₆ V	GADRIM	1264	16	0,013	1252	16	0,013
50	C ₅₀ H ₅₀ O ₁₀ P ₂ Rh ₂	XUYNEK	1556	16	0,010	1600	16	0,010
60	C ₆₀ H ₆₀ Cr ₂ N ₈	XIMXUM	1896	16	0,008	1944	16	0,008
70	C ₇₀ H ₇₀ N ₈ O ₉	BOWKAZ	2164	16	0,007	2264	16	0,007
80	C ₈₀ H ₈₀ Cl ₂ F ₆ O ₃ P ₄ RhSbZr	XELYIW	2544	16	0,006	2612	16	0,006

* Значения $\sum f_k$ и $\sum f^A$ отвечают всем $Z \times k_A$ атомам (Н или С) одной элементарной ячейки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разное положение максимума распределения (p, f) в случае Н- и С-подрешеток (соответственно при $f = 15$ и 16), по нашему мнению, обусловлено изменением степени ближнего порядка во взаимном размещении атомов в этих подрешетках. Так, одновалентные атомы водорода в структуре соединений всегда (если не учитывать единственный известный пример — молекулу H₂) химически связаны с атомами только другой химической природы (например, в углеводородах лишь с атомами С). Поэтому ближний порядок, обусловленный сильными гомоатомными

Т а б л и ц а 2

Влияние числа (k_A) кристаллографически разных атомов А на параметр дальнего порядка (η) в первой координационной сфере атомов, образующих А-подрешетку в структуре кристаллов некоторых соединений с пространственной группой $P2_1/c$ и $Z = 4$

k_A	Состав соединения	Код соединения в базе [20]	Полиэдры ВД атомов					
			в Н-подрешетке *			в С-подрешетке *		
			$\sum f_k$	$\sum f^A$	η	$\sum f_k$	$\sum f^A$	η
1	CHCsN ₂ O ₂	FEZNAA	56	56	1	64	64	1
2	C ₂ H ₂ Br ₂ N ₂ O ₃	VITVEZ	120	56	0,467	112	64	0,541
3	C ₃ H ₃ KO ₅	KHTRON11	184	48	0,261	176	40	0,227
4	C ₄ H ₄ B ₆ Cl ₆	VAKFES	248	48	0,194	264	48	0,182
5	C ₅ H ₅ AuCINS	VUWMAB	320	40	0,125	312	56	0,179
6	C ₆ H ₆ B ₂ F ₄ N ₄	FIVFIZ	360	32	0,089	376	32	0,085
7	C ₇ H ₇ Br ₅	NELTED	392	16	0,041	464	24	0,052
8	C ₈ H ₈ BrClO	GALHOQ	480	24	0,050	504	36	0,071
9	C ₉ H ₉ Au ₃ N ₆	MUTKUH	544	24	0,044	528	24	0,045
10	C ₁₀ H ₁₀	BULVAL	664	32	0,048	664	32	0,048
11	C ₁₁ H ₁₁ IO ₃ W	FENSAT	720	40	0,056	656	32	0,049
12	C ₁₂ H ₁₂	DMNAPH05	720	32	0,044	792	32	0,040
13	C ₁₃ H ₁₃ AgN ₄ O ₄	FELFUY	800	24	0,030	824	24	0,029
14	C ₁₄ H ₁₄ O ₆ Pd	WIVSOJ	944	24	0,025	928	32	0,034
15	C ₁₅ H ₁₅ Bi	YOPYOR	936	24	0,026	968	24	0,025
16	C ₁₆ H ₁₆ BrN ₃ O ₅	FEJJOT	1024	24	0,023	936	16	0,017
17	C ₁₇ H ₁₇ ClO ₂	DIHVUL	1056	32	0,030	1048	40	0,038
18	C ₁₈ H ₁₈	CIVMOJ10	1088	32	0,029	1152	24	0,021
19	C ₁₉ H ₁₉ FN ₂	IGAXUJ	1168	16	0,014	1232	16	0,013
20	C ₂₀ H ₂₀	BAMRUC01	1200	16	0,013	1256	16	0,013
22	C ₂₂ H ₂₂ BrNPtS	LUSFUA	1424	16	0,011	1456	16	0,011
24	C ₂₄ H ₂₄	OJIJEW	1472	16	0,011	1560	16	0,010
26	C ₂₆ H ₂₆	DOFFUZ	1584	16	0,010	1680	16	0,009
28	C ₂₈ H ₂₈ BiBrO ₄	RUMTOI	1704	16	0,009	1760	16	0,009
30	C ₃₀ H ₃₀ MoN ₃ O ₂ P	JALNUF	1976	16	0,008	1904	16	0,008
40	C ₄₀ H ₄₀ Cl ₂ P ₂ Pt	KEHNOA	2560	16	0,006	2544	16	0,006
50	C ₅₀ H ₅₀ BClZr ₂	NAGWEX	3176	16	0,005	3184	16	0,005
60	C ₆₀ H ₆₀ Cl ₈ CrO ₄ Si ₂	MEZBUO	3808	16	0,004	3696	16	0,004
70	C ₇₀ H ₇₀ Cl ₄ P ₂ Rh ₄	MORQUF	4512	16	0,004	4496	16	0,004
81	C ₈₁ H ₈₁ N ₁₁ O ₃₀ P ₆ Th ₂	ZEWBOS	5144	16	0,003	5576	16	0,003

* Значения $\sum f_k$ и $\sum f^A$ отвечают всем $Z \times k_A$ атомам (Н или С) одной элементарной ячейки.

химическими взаимодействиями, в Н-подрешетках невозможен. Таким образом, Н-подрешетки можно рассматривать как реальный пример систем, в которых отсутствует не только ближний, но и локальный дальний порядок во взаимном размещении атомов. Именно поэтому распределение (p, f) для Н-подрешеток в структуре кристаллов очень похоже на распределение (p, f) для известной модельной системы "идеальный газ" (см. рис. 2, а), которую можно рассматривать как твердое тело, лишенное не только дальнего, но и ближнего порядка в расположении атомов. Существенно, что максимум распределения (p, f) для "идеального газа", также как и для

Н-подрешеток, отвечает полиэдрам ВД именно с 15 гранями [22, 23]. По сравнению с Н-подрешетками отличительной особенностью С-подрешеток является наличие ближнего порядка во взаимном пространственном расположении атомов углерода. Ближний порядок обусловлен химическими связями С—С, обязательно существующими в структуре органических и элементоорганических соединений, которые составляют подавляющее большинство в изученной выборке для С-подрешеток (редкие исключения — вещества, содержащие только один атом углерода в составе молекулы или иона, в частности, CH_2Cl_2 или CO_3^{2-}).

Данные для Н- и С-подрешеток дают основание считать, что при $k_A > 20$ смещение максимума распределения (p, f) от 15 к 16 является свидетельством наличия гомоатомных химических взаимодействий в структуре кристаллов (или ближнего порядка, обусловленного химическими взаимодействиями кристаллографически разных атомов одного и того же элемента). Указанное заключение подтверждается результатами кристаллохимического анализа всех известных соединений, содержащих в своей структуре не менее 20 кристаллографически разных атомов галогенов. Так, распределения (p, f) для подрешеток из атомов F, Cl или Br с $k_A > 20$, как и в случае Н-подрешеток, являются мономодальными и отвечают полиэдрам ВД с 15 гранями, тогда как в подрешетках из атомов иода, точно так же как и в С-подрешетках, наиболее часто реализуются полиэдры с 16 гранями. Указанное различие неудивительно, поскольку из всех галогенов только иод проявляет способность к образованию гомоатомных химических связей, благодаря которым в структурах кристаллов и реализуются разнообразные полииодидные анионы (в частности, $[\text{I}_n]^-$ с $n = 3, 5, 7, 9$ или 11 и $[\text{I}_n]^{2-}$ с $n = 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ или 18).

Полученные данные позволяют считать, что переход любой аперриодической атомной системы к трехмерно-периодическому кристаллическому состоянию вещества в общем случае подчиняется определенным топологическим закономерностям. В соответствии с [22—24] прием, что в исходной системе, не имеющей дальнего или ближнего порядка и по топологии аналогичной "идеальному газу", реализуются полиэдры ВД преимущественно с 15 гранями. Упорядочение в такой системе за счет небольших смещений всех атомов А, приводящее в итоге к возникновению трехмерно-периодической А-подрешетки, может протекать по трем основным каналам: 1) полиэдр ВД теряет одну из имевшихся граней; 2) у полиэдра ВД появляется дополнительная новая грань и 3) количество граней остается неизменным. Судя по имеющимся данным [13—15], упорядочение атомов большинства элементов осуществляется по первому каналу и в итоге образуется трехмерно-периодическая А-подрешетка, для которой выполняется правило 14 соседей, и наиболее характерным топологическим типом полиэдра ВД является федоровский кубооктаэдр. Этот чаще всего реализующийся канал упорядочения, который приводит к наиболее равномерному пространственному размещению атомов А при максимально возможном удалении их друг от друга, можно назвать энтропийным, так как упорядочение сопровождается минимальным понижением энтропии системы. Заметим, что по энтропийному каналу обычно протекает кристаллизация не только химических соединений с $k_A < 7$, но и простых веществ, поскольку высокотемпературные модификации подавляющего большинства металлов и даже некоторые неметаллы (например, все галогены) имеют структуры, которым отвечают полиэдры ВД с 14 гранями.

Второй канал, который можно назвать энтальпийным, характерен только для атомов элементов, обладающих повышенной склонностью к образованию двух и более гомоатомных ковалентных связей. Этот канал упорядочения реализуется значительно реже и приводит к полиэдрам ВД с 16 гранями (например, структура алмаза) и А-подрешеткам (в частности, при $A = C$), которые обязательно имеют ближний порядок в размещении атомов (даже кристаллографически разных), обусловленный совокупностью возникших гомоатомных химических связей.

Третий канал упорядочения, при котором число граней остается равным 15, хотя может изменяться комбинаторно-топологический тип полиэдров ВД, характерен для атомов одновалентных элементов (H, F, Cl, Br), которые даже при относительно высокой атомной концентрации в составе химических соединений более склонны к образованию гетеро-, а не гомоатомных ковалентных или ионно-ковалентных связей. При $k_A > 20$ для таких А-подрешеток в структуре

кристаллов характерно отсутствие ближнего и локального дальнего порядка, вследствие чего по ряду своих топологических характеристик (в том числе максимальной распространенности полиэдров ВД с 15 гранями) эти подрешетки и похожи на аperiodическую систему "идеальный газ".

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Современная кристаллография в четырех томах. Том 2* / Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. – М.: Наука, 1979.
2. *Hales T.C.* // *Annals Mathem.* – 2005. – **162**, N 3. – P. 1065.
3. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
4. *Пирсон В.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. I. – М.: Мир, 1977.
5. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987.
6. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 1—3. – М.: Мир, 1988.
7. *Борисов С.В., Подберезская Н.В.* Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. – Новосибирск: Наука, 1984.
8. *Борисов С.В.* // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 5. – С. 779.
9. *Vegas A.* // *Cryst. Rev.* – 2000. – **7**, N 1. – P. 189.
10. *Vegas A., Jansen M.* // *Acta Crystallogr.* – 2002. – **B58**, N 1. – P. 38.
11. *Белов Н.В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947.
12. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976.
13. *Серезжин В.Н., Пушкин Д.В., Серезжина Л.Б.* // Координац. химия. – 2006. – **32**, № 11. – С. 832.
14. *Серезжин В.Н., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В., Серезжина Л.Б.* // Там же. – 2008. – **34**, № 3. – С. 230.
15. *Серезжин В.Н., Пушкин Д.В., Серезжина Л.Б., Степанов А.Н.* // Там же. – № 12. – С. 937.
16. *Конвей Дж., Слоэн Н.* Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1, 2. – М.: Мир, 1990.
17. *Vlatov V.A., Serezhkin V.N.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2000. – Suppl. – P. S105.
18. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н.* // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 7. – С. 483.
19. *Inorganic crystal structure database.* Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2007.
20. *Cambridge Structural Database System.* Version 5.27. – University of Cambridge, UK.
21. *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. – М.: Физматлит, 2007.
22. *Блатов В.А., Серезжин В.Н.* // Кристаллография. – 1995. – **40**, № 2. – С. 197.
23. *Vlatov V.A., Serezhkin V.N.* // *Acta Crystallogr.* – 1997. – **A53**, № 2. – P. 144.
24. *Блатов В.А., Серезжин В.Н.* // Кристаллография. – 1995. – **40**, № 6. – С. 965.