

УДК 548.713:548.736

**ЧАСТОТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И "СЕЛЕКЦИЯ" ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП
В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ**

© 2009 В.С. Урусов*, Т.Н. Надежина

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**Статья поступила 15 декабря 2008 г.*

Статистический анализ современных банков структурных данных по неорганическим кристаллам и минералам позволил уточнить систематику распределения кристаллических структур по отдельным пространственным группам. Подтвержден известный факт крайне неравномерного заселения пространственных групп, указана относительная распространенность всех и, в частности, 24 наиболее частых групп (>1 %) и отмечена принадлежность последних к голоэдрическим и центросимметричным классам. Отдельному анализу и уточнению подверглись данные по заселенности крайне редких и пустых пространственных групп, что дало возможность сократить число недостоверных структурных данных. Теоретический анализ установленных эмпирических закономерностей проведен с позиций правил заполнения отдельных структурных положений (позиций Уайкоффа) и симметрии решеточных комплексов. Показано, что только совместное рассмотрение разных симметричных правил и ограничений позволяет объяснить большую часть наблюдаемых закономерностей в заселенности пространственных групп симметрии.

Ключевые слова: статистика пространственных групп, распространенные и редкие (пустые) группы, роль центра симметрии и осей второго порядка, правила заселения атомами позиций, связь распространенности с симметрией решеточных комплексов.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что одно из наиболее замечательных и менее всего разъясненных эмпирических обобщений, основанных на фактическом материале современной кристаллографии, состоит в резком предпочтении кристаллическими структурами одних пространственных групп (пр. гр.) перед другими [1]. Эти факты неоднократно проверяли и воспроизводили. Вероятно, впервые еще в 1942 г. В. Новацкий [2] сделал статистический анализ частот распределения пространственных групп для 3063 структурных определений, относящихся к минералам (519), неорганическим (1623) и органическим (921) соединениям. Уже тогда он смог отметить четкое различие в распространенности и симметрии пространственных групп для минералов и других неорганических соединений, с одной стороны, и для органических соединений, с другой. Если для первых он отмечал преобладание кубической и гексагональной плотнейших упаковок и соответствующих им пространственных групп, то для вторых отчетливо выявилось преимущество моноклинных пространственных групп с винтовыми осями 2_1 и их сочетаниями с плоскостями скользящего отражения и центрами симметрии. Он объяснил это тем, что для органических соединений характерны зигзагообразные цепи молекул, которые являются основным структурным мотивом всех таких соединений. Позже более подробно правила плотнейшей упаковки органических молекул в кристаллических структурах, среди которых наиболее важными являются сохранение центросимметричности и принцип "выступ к впадине", были сформулированы

* E-mail: urusov@geol.msu.ru

А.И. Китайгородским [3]. Опираясь на эти правила, он выделил около десятка наиболее вероятных для органических кристаллов триклинных, моноклинных и ромбических пространственных групп.

В 1967 г. Маккей, используя данные для 3782 структур, подтвердил различную относительную заселенность пространственных групп для неорганических и органических соединений [4]. В последующие годы статистический анализ частот распределения пространственных групп и структурных классов для органических соединений проводился неоднократно [5—13]. Недавно в работе [14] Кембриджская база структурных данных (CSD) была разделена на органическую и металлоорганическую подбазы. Эмпирические закономерности в распределении кристаллических структур по пространственным группам для этих двух больших групп соединений в целом мало отличаются друг от друга и находятся в хорошем согласии с ранними наблюдениями и кристаллохимическими правилами.

Сравнительно меньше внимания уделялось закономерностям в распространенности пространственных групп неорганических соединений и минералов. Современный анализ частот распространенности пространственных групп структур минералов был сделан недавно в работе авторов [15]. Эти новые данные были сопоставлены с более ранними сведениями, а особое внимание было уделено так называемым "пустым" и редким (с малым числом представителей) пространственным группам.

В работе [16] были сообщены относительные распространенности 32 наиболее обычных пространственных групп для 11 641 неорганического соединения. Более полный статистический анализ для 34 692 соединений из Inorganic Crystal Structure Database (ICSD-1991) был сделан в работе Баура и Касснера [17]. Подробные подсчеты частот встречаемости в Кембриджском банке структурных данных сначала триклинных и моноклинных, а позже и ромбических пространственных групп были представлены в работах [18, 19], в которых описаны особенности топологии этих структур на основе разбиения Вороного—Дирихле кристаллического пространства.

При анализе распространенности пространственных групп неорганических кристаллов исследователи сталкиваются с целым рядом проблем. Первая из них относится к "очистке" базы данных от неточных и/или неверных отнесений кристаллических структур к тем или иным пространственным группам. Весьма обычным для экспериментального определения кристаллической структуры является понижение ее симметрии, особенно частое для ромбоэдрических пр. гр. $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}c$, а также для ромбической пр. гр. $Fdd2$ [17].

Около четверти всех кристаллических соединений имеют нецентросимметричные структуры. Из них около половины, а именно те, которые описываются пространственными группами, принадлежащими к десяти классам (1, 2, m , $mm2$, 4, $4mm$, 3, $3m$, 6, $6mm$) со свободой в выборе начала координат вдоль оси z , часто вызывают подозрение в отношении возможного пропуска центра симметрии. Остальные 11 нецентросимметричных кристаллических классов (222 , 32 , $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 422 , $\bar{6}$, $\bar{6}m2$, 622 , 23 , $\bar{4}3m$, 432), в которых либо пересечение элементов симметрии, либо фиксация положения главной оси в элементарной ячейке однозначно задают начало координат, гораздо менее подвержены ошибкам, связанным с пропуском центра инверсии.

Особенно часто отмечается ошибочное отнесение кристаллической структуры к пр. гр. $P1$. Так, в своем обзоре 1999 г. [20] Марш указал на то, что почти 20 % содержащихся в Кембриджском банке структурных данных (CSD) структур с пр. гр. $P1$ должны описываться более высокой симметрией. Правда, почти половина из этих случаев связана просто с потерей черты над единицей при публикации символа $P\bar{1}$. В 2005 г. [21] применение программы PLATON [22] для проверки симметрии подтвердило в целом это наблюдение и снизило долю ошибочных отнесений структур к пр. гр. $P1$ до 13 %.

Много раз обращали также внимание на тот факт, что центр инверсии чаще всего теряется в кристаллических структурах, которым приписываются пр. гр. Cc , $C2$, Cm , $Pnn2_1$, Pc , $P2_1$, $P222$, $C222$ и некоторые другие. Как считают авторы работы [17], наиболее высока вероятность неверного отнесения к пр. гр. Cc : более 10 % структур, определенных в этой группе, на

самом деле обладают более высокой симметрией ($C2/c$, реже $Fdd2$). На частое понижение симметрии кристаллических структур неоднократно, начиная с 1964 г., указывалось в многочисленных работах Марша, Хербштейна и др. [23—29], а также в работах Баура и Тиллманса [30], Клементе и Марзотто [31] и других.

Способы исправлений в отнесении структуры к той или иной пространственной группе основаны как на получении новых дифракционных данных (например, ревизия структуры сахаита* привела к отказу от ранее определенной пр. гр. $F432$ в пользу пр. гр. $Fd3m$ [32]), так и на новом уточнении структуры с помощью опубликованных ранее данных или просто на сопоставлении среднеквадратичных отклонений в значениях атомных координат со сдвигами координат, необходимыми для перехода к более высокой симметрии. Иногда такие исправления могут приводить к выявлению ошибок в химическом составе соединений. В целом доля неверно определенных пространственных групп составляет около 3 % всех структур [30]. В работе [33] описана ревизия (с помощью компьютерной программы MISSYM) набора из почти 2000 структурных типов различных неорганических веществ (кроме оксидов и галогенидов). Было установлено, что около 2 % структурных типов могут быть отнесены к пространственным группам более высокой симметрии (или с уменьшенными размерами элементарных ячеек). В этой же работе был сделан систематический поиск истинных ромбоэдрических кристаллических структур среди структур сплавов с центрированными моноклинными ячейками.

В общем числе (около 35 000) изученных к 1992 г. кристаллических структур неорганических соединений [17] совсем не оказалось представителей семи пр. гр.: $Pcc2$, $Pmmm$, $P4_222$, $P4nc$, $P6_4$, $P6_522$, $P6mm$. Из этого списка, вероятно, следует исключить пр. гр. $P6_522$, поскольку в энантиоморфной пр. гр. $P6_122$ были отмечены 4 соединения. На наш взгляд, имеет смысл только суммарное заполнение каждой из 11 пар энантиоморфных пространственных групп, т.е. частотное распределение следует относить не к 230, а к 219 пространственным группам, как это было сделано уже давно Новацким [2] для известных в то время структур органических, неорганических соединений и минералов**.

Еще 8 пространственных групп ($Pnnn$, $Pcct$, $P422$, $P4_2bc$, $P3_212$, $P6_2$, $P6cc$, $P432$) содержали не более двух представителей, что, по нашему мнению, ставит задачу проверки правильности таких отнесений. Среди них особенно сомнительно присутствие пр. гр. $P6_2$ с одним представителем, поскольку в энантиоморфной пр. гр. $P6_4$ не кристаллизуется ни одного неорганического соединения. С другой стороны, пр. гр. $P3_212$, содержащая одного представителя, должна быть исключена из этого списка, поскольку более десяти кристаллических соединений описываются энантиоморфной пр. гр. $P3_112$. Для синтетических неорганических веществ вероятность кристаллизации каждой из двух энантиоморфных модификаций совершенно одинакова, и в многочисленных опытах образуются рацемические смеси с соотношением обеих модификаций 1:1. Вероятно, лишь по простой случайности одна из них становится предметом рентгеноструктурного анализа чаще, чем другая. Это утверждение хорошо иллюстрируется соотношением между заселенностями двух довольно обычных энантиоморфных пр. гр.: $P3_121$ и $P3_21$. ICSD-2002 относит к первой из этих групп 243 записи, а ко второй — только 96. Среди последних 67

* Сомнение в правильности отнесения этого минерала к пр. гр. $F432$ было высказано первым автором настоящей статьи на том основании, что сахаит оказался единственным представителем минералов с такой пространственной группой [15].

** Это допущение, по всей вероятности, полностью справедливо только для неорганических соединений, хотя на том же основании в [34] описана ревизия данных [16] для приблизительно 30 000 органических соединений: кроме того, что частоты всех пар энантиоморфных пространственных групп складывались, частоты встречаемости всех остальных пространственных групп без элементов симметрии второго рода удваивались, поскольку автоматически допускалась равная вероятность правых и левых форм хиральных органических молекул. Этот прием увеличивает общее число органических соединений более чем на 20 %. Такая точка зрения была подвергнута сомнению в работе [35], в которой допускалась реальность неэквивалентного заполнения таких пространственных групп хиральными формами, по крайней мере, для биоорганических кристаллов. Тогда же в [36] было высказана догадка, что правовращающие винтовые оси в энантиоморфных парах определяются чаще только потому, что соответствующие группы называются первыми в списках пространственных групп.

раз упоминается левая структура α -кварца SiO_2 , 9 раз — берлинита AlPO_4 , 5 раз — GeO_2 и 3 раза — киноварь HgS . В то же время правые формы α -кварца ($P3_121$) отмечены 36 раз, т.е. почти вдвое реже, киновари 1 раз, но зато берлинит — 21 раз и правый энантиомер GeO_2 — 14 раз. Особенно отчетливо видно кажущееся "неравноправие" двух энантиомеров на примере структур Te и Se , которые около десяти раз отмечаются в пр. гр. $P3_121$ и ни разу в $P3_221$.

Нарушение паритета в распространенности любого из энантиомеров некоторого неорганического вещества может быть вызвано только исключительными причинами или специально подобранными условиями. Так, в природных условиях левые формы α -кварца ($P3_221$) могут иметь небольшое, но статистически значимое преимущество в распространенности перед правыми ($P3_121$) — не более чем на 1 % [37]. Это наблюдение, требующее дополнительных подтверждений, до сих пор не имело никаких объяснений и поэтому оставалось без должного внимания и не пользовалось доверием. Лишь недавно первый автор настоящей статьи сделал попытку объяснить эти факты [38], приняв во внимание вертикальное движение концентрационных токов вокруг растущего кристалла в условиях гравитации и вращения Земли вокруг своей оси. Ранее допускалось [39], что теоретически возможно, хотя экспериментально трудно воспроизвести при росте кристаллов в лабораторных условиях с помощью центрифуги нарушение паритета правых и левых форм в результате одностороннего вращения в вертикальном гравитационном поле.

Эти соображения заставили нас в дальнейшем быть особенно осторожными в оценке экспериментальных свидетельств кристаллизации минералов и неорганических соединений в указанных выше "редких" и "пустых" пространственных группах, а также исключать все случаи кажущегося предпочтения одной из двух энантиоморфных модификаций перед другой.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЧАСТОТ ЗАСЕЛЕННОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

В нашем анализе частотного распределения был использован массив структурных данных банка ICSD-2002, содержащий 63702 записи, что почти вдвое больше числа данных в ICSD-1991 [17], и ICSD-2006 с 100444 структурными регистрациями, что почти втрое больше числа данных 15-летней давности*. Несмотря на такой значительный рост массива структурных данных, относительные доли заселенности отдельных пространственных групп в большинстве случаев остаются близкими, расхождения мало меняют общую картину.

В согласии с предыдущим анализом [17], наиболее распространенными, с заселенностью $\geq 1\%$, являются 24 пространственные группы (табл. 1), т.е. лишь 10 % всех пространственных групп. Они описывают в целом почти 67 %, т.е. 2/3 всех кристаллических структур.

На первых десяти местах в порядке частоты встречаемости (см. табл. 1) находятся представители всех кристаллических классов (в скобках указаны порядок (ранг) встречаемости): триклинная пр. гр. $P\bar{1}$ (4), моноклинные $P2_1/c$ (2), $C2/c$ (5), $C2/m$ (7), ромбическая $Pnma$ (1), тетрагональная $I4/mmm$ (8), ромбоэдрическая $R\bar{3}m$ (9), гексагональная $P6_3/mmc$ (10), кубические $Fm\bar{3}m$ (3), $Fd\bar{3}m$ (6). Все они принадлежат к голоэдрическим классам симметрии. Из 24 пространственных групп в табл. 1 только одна ($Pna2_1$) без центра симметрии, но ее встречаемость в последние годы снизилась до 0,9 %, т.е. все пространственные группы с распространенностью $\geq 1\%$ centrosymmetric. Из них 13 симморфные и 11 асимморфные, среди последних — две наиболее распространенные группы ($P2_1/c$, $Pnma$).

Анализируя ранг распространенности, указанный в табл. 1, можно отметить некоторый рост с ходом времени (от 1992 до 2006 г.) средней симметричности синтезируемых и изученных структурными методами неорганических соединений. Так, заселенность наиболее распространенных кубических пространственных групп увеличилась за счет некоторого понижения относительных долей распространенности триклинных и моноклиновых пространственных групп: доля пр. гр. $Fm\bar{3}m$ повысилась от 4,4 до 5,6 %, $Fd\bar{3}m$ — от 3,0 до 5,1 %, $Pm\bar{3}m$ — от 1,5

* Число индивидуальных соединений значительно меньше, чем число регистраций, поскольку для некоторых веществ имеются многократные повторения структурных определений (см. ниже).

Т а б л и ц а 1

Заселенные пространственные группы (частота встречаемости ≥ 1 %)

№ пр. гр.	Пр. гр.	Частота встречаемости пр. гр. в соединениях, %			Ранг		
		1992 г.	2002 г.	2006 г.	1992 г.	2002 г.	2006 г.
2	$P\bar{1}$	4,5	4,3	4,0	3	4	5
11	$P2_1/m$	1,3	1,3	1,2	17	17	19
12	$C2/m$	3,4	4,0	3,4	7	7	9
14	$P2_1/c$	8,2	8,0	7,2	2	1	2
15	$C2/c$	3,8	4,2	3,8	5	5	7
33	$Pna2_1$	1,1	1,1	0,9	20	21	24
47	$Pmmm$	0,6	1,2	1,0	24	19	22
61	$Pbca$	1,3	1,1	1,0	16	22	23
62	$Pnma$	8,2	7,6	7,4	1	2	1
63	$Cmcm$	1,9	1,6	1,9	11	14	13
123	$P4/mmm$	0,8	2,1	2,0	23	11	12
129	$P4/nmm$	1,0	1,3	1,2	21	16	17
139	$I4/mmm$	3,4	3,6	4,0	8	8	6
148	$R\bar{3}$	1,4	1,5	1,4	14	15	16
164	$P\bar{3}m1$	1,7	1,2	1,0	12	18	21
166	$R\bar{3}m$	2,5	2,6	2,5	10	9	11
167	$R\bar{3}c$	1,3	1,6	1,7	18	13	14
176	$P6_3/m$	1,2	1,1	1,2	19	20	20
191	$P6/mmm$	1,4	0,8	1,7	15	24	15
194	$P6_3/mmc$	3,6	2,6	3,4	6	10	8
216	$F\bar{4}3m$	1,0	0,9	1,2	22	23	18
221	$Pm\bar{3}m$	1,5	2,0	3,0	13	12	10
225	$Fm\bar{3}m$	4,4	4,8	5,6	4	3	3
227	$Fd\bar{3}m$	3,0	4,0	5,1	9	6	4

до 3,0 %, тогда как доля пр. гр. $P\bar{1}$ понизилась от 4,5 до 4,0 %, $P2_1/c$ — от 8,2 до 7,2 %. Заметно также снижение доли пр. гр. $Pnma$ (от 8,2 до 7,4 %), хотя она по-прежнему занимает первое место по распространенности. Объяснение этим фактам будет дано несколько ниже.

В целом анализ табл. 1 позволяет сделать следующие предварительные выводы об относительном значении элементов симметрии, которые предпочитают кристаллическими структурами: 1) наиболее важным элементом симметрии является центр инверсии: более 4 % всех структур обходятся только одним центром симметрии в пр. гр. $P\bar{1}$, и первые два десятка самых распространенных пространственных групп являются centrosymmetric; 2) наиболее благоприятно сочетание оси симметрии, особенно винтовой, и перпендикулярной к ней плоскости симметрии, особенно плоскости скольжения; 3) среди осей симметрии первое место по значимости имеет ось 2-го порядка (17 % структур — моноклинные с осью 2 в качестве главной оси, и большое число структур ромбической, тригональной, тетрагональной, гексагональной и кубической симметрии с несколькими осями 2-го порядка). Сочетание всех этих трех признаков обеспечивает пространственной группе особую распространенность.

Более детальные сопоставления и точная расстановка этих пространственных групп по порядку (рангу) распространенности вызывает определенные затруднения, а иногда и просто лишена смысла. Дело в том, что в отличие от банков структурных данных по минералам, где каждому минеральному виду сопоставлено обычно одно или немного структурных определений, в банке данных по неорганическим соединениям ICSD не проводится никакого предваритель-

ного отбора структурных данных. Поэтому одному и тому же соединению может соответствовать довольно много структурных регистраций, дублирующих друг друга и далеко не всегда достаточно точных и достоверных. Так, в рассмотренном выше примере пр. гр. $P3_221$ на сотню структурных регистраций приходится только около 20 различных соединений. В пр. гр. $Fm\bar{3}m$ среди нескольких тысяч записей содержится очень много повторений структурных данных для одних и тех же соединений (например, в ICSD-2006 27 раз повторяются структурные данные для K_2PtCl_6 , 18 раз для CaF_2 , по 10 раз для CaO и Se , по 8 раз для NaF и KCl , десятки раз для простых веществ с ГЦК упаковкой и т.п.), а также приводится очень большое число структурных данных для соединений с примесями или твердых растворов, не несущих новой информации о пространственной симметрии чистых компонентов смесей. С этим обстоятельством связано, вероятно, наблюдение, сделанное недавно первым автором [40] и подтвержденное выше сравнением массивов структурных данных, накопленных в период от 1992 до 2006 г.: в более поздних статистических выборках доля высокосимметричных кристаллических структур среди неорганических соединений растет и становится существенно выше, чем доля высокосимметричных структур среди минералов. Между тем, из ранних статистических анализов, относящихся к XIX и первой половине XX в., в частности, в кристаллографических трудах В.И. Вернадского [41], следовал полностью противоположный вывод, а именно, структуры стабильных минералов в целом оказывались более высокосимметричными, чем синтетических соединений.

Следующие 24 пространственные группы, расположенные в порядке убывания частоты встречаемости ($P2_12_12_1$, $P4_2/mnm$, $I4_1/amd$, $F43m$, $P6_3mc$, $Cmca$, $R3m$, $Ia\bar{3}d$, $P6/mmm$, $I4/mcm$, $Pbcn$, $Pnmm$, $Pa\bar{3}$, $P2_1$, $Cmc2_1$, $Pbam$, $Cmmm$, $Immm$, Cc , $P2/c$, $I4/m$, $I4_1/a$, $P422$, $I\bar{4}2d$), имеют среднюю заселенность (0,5—1 %) и их суммарное наполнение кристаллическими соединениями чуть больше 16 %. Большая часть этих групп — асимморфные, и они принадлежат ко всем системам симметрии, кроме триклинной и кубической. В общей сложности менее 50, или менее четверти из 219 пространственных групп, достаточны для описания более 80 % неорганических кристаллических структур.

Остальные почти 80 % пространственных групп относятся к малозаселенным (частота встречаемости менее 0,5 %): на эти группы приходится в общей сложности менее 20 % всех неорганических кристаллических структур. Из них 76 пространственных групп имеют частоту встречаемости 0,1—0,5 % и 95 — менее 0,1 %. Среди последних встречена лишь одна полностью пустая пр. гр. $P4_2cm$, в которой не описано ни одного соединения. Напомним, что в предыдущем анализе [17] указывалось на 6(7) незанятых групп. Именно последние представляют наибольший интерес для выявления неблагоприятных для образования кристаллических структур сочетаний элементов симметрии.

Согласно нашей статистике, пр. гр. $Pcc2$, $P422$, $P4_222$, $P4_2cm$, $P4nc$, $P4_2bc$, $P3_212$, $P6$, $P6_2$, $P6_4$, $P622$, $P6_522$, $P432$, $F432$, $I432$, $Pn\bar{3}n$ имеют почти "нулевую" частоту встречаемости (<0,01 %). Однако, хотя в пр. гр. $P3_212$, как говорилось выше, описывается только одно соединение (одна из модификаций $SnCl_3$), в ее энантиоморфном аналоге ($P3_112$) значительно больше соединений (частота встречаемости 0,04 %). Аналогичная картина наблюдается и в другой энантиоморфной паре — пр. гр. $P6_522$ и $P6_122$: заселенность первой 0,003 % (2 соединения) против 0,04 % для второй, причем оба соединения, описанные в $P6_522$, указаны и в $P6_122$. Поскольку, как говорилось выше, для энантиоморфных пар должна приниматься во внимание их общая распространенность, то из списка "незаселенных" пр. гр. $P3_212$ и $P6_522$ были исключены. Что касается энантиоморфной пары $P6_2$ — $P6_4$, то о ней будет сказано несколько ниже.

Как было отмечено ранее, данные ICSD включают формально все упоминания о структуре данного конкретного соединения, что ведет к дублированию и появлению недостаточно достоверных фактов. Например, среди триклинных структур с пр. гр. $P1$ находятся и единичные указания на понижение симметрии тригонального α -кварца и даже кубического пирита. В обоих этих случаях, скорее всего, ростовая диссимметризация, связанная с зональностью и неоднородностью кристалла, была "списана" на атомную структуру. Поэтому на примере пространственных групп с числом соединений от 1 до 10 нами была проведена ревизия их заселенности

Ревизия распределения соединений по малозаселенным пространственным группам

Пр. гр.		Число соединений по данным		Пр. гр.		Число соединений по данным		Пр. гр.		Число соединений по данным	
№	Символ	ICSD-2006	уточнения	№	Символ	ICSD-2006	уточнения	№	Символ	ICSD-2006	уточнения
16	$P222$	9	6	94	$P4_22_12$	6	4	171, 172	$P6_2, P6_4$	2	1
24	$I2_12_12_1$	4	1	97	$I422$	4	3	177	$P622$	2	2
27	$Pcc2$	3	2	101	$P4_2cm$	0	0	183	$P6mm$	4	2
48	$Pnmm$	8	6	103	$P4cc$	7	4	184	$P6cc$	7	5
49	$Pcsm$	5	3	104	$P4nc$	2	2	195	$P23$	9	5
77	$P4_2$	8	4	105	$P4_2mc$	4	3	207	$P432$	1	1
80	$I4_1$	9	8	106	$P4_2bc$	3	2	209	$F432$	2	1
89	$P422$	2	0	112	$P\bar{4}2c$	8	7	210	$F4_132$	8	3
93	$P4_222$	2	0	168	$P6$	1	0	211	$I432$	3	2
								222	$Pn\bar{3}n$	3	3

с целью выявить абсолютно пустые среди малозаселенных пространственных групп и найти ответ на вопрос, почему неорганические соединения и минералы их избегают. Результаты анализа суммированы в табл. 2. Можно видеть, что в большинстве случаев число соединений, доказанных или вероятных для таких пространственных групп, существенно уменьшается.

Для некоторых из этих крайне редких пространственных групп в табл. 2 указываются всего по 1—3 соединения. На них мы обратили внимание в первую очередь. Три осевые пр. гр. $P422$, $P4_222$ и $P6$ оказались, подобно $P4_2cm$, совершенно пустыми. Правда, следует отметить, что в пр. гр. $P422$ упоминаются два близких по составу оксида, однако определение симметрии было сделано по порошковым данным с высокими факторами расходимости ($R > 0,10$) и потому вызывает сомнения. Для пр. гр. $P6$ также упоминается в банке данных одно соединение, но истинная симметрия его описывается пр. гр. $P\bar{6}$. Для трех других пространственных групп ($P4nc$, $P432$ и $Pn\bar{3}n$) статистические данные подтвердились, хотя заселенность пр. гр. $P4nc$ все же оставляет некоторые сомнения. В ней описываются всего 2 соединения: синтетический высокотемпературный сверхпроводник Ba_2CuHgO_5Cl и один минерал — везувиан. Первая из этих структур расшифрована на базе данных высокоразрешающей электронной микроскопии и микродифракции с невысокой достоверностью ($R = 0,153$), вторая — результат рентгеноструктурного уточнения ($R = 0,038$). Как было отмечено ранее [15], скорее всего, пр. гр. $P4nc$ отвечает нестабильной структурной форме везувиана, образующейся на границах микродоменов "низкого" (пр. гр. $P4/n$) и "высокого" (пр. гр. $P4/nmm$) везувианов в так называемом "промежуточном" везувиане. Помещенный в энантиоморфную пару $P6_2$ — $P6_4$ с винтовой осью 6-го порядка синтетический сульфит стронция $Sr(SO_3)_2(H_2O)_4$, вероятнее всего, имеет истинную пр. гр. $P622$, для которой $R = 0,04$ против 0,12 в $P6_2$. Тогда лишь Ca-аналог $Ca(SO_3)_2(H_2O)_4$ остается единственным соединением в этой энантиоморфной паре, а Sr-сульфит дополняет (до 2 соединений) наряду с Pb-аналогом другую осевую пр. гр. $P622$. В пр. гр. $P432$ по данным ревизии сохраняется одно соединение — одна из полиморфных форм $RbNO_3$, тогда как в пр. гр. $F432$ остается лишь высокотемпературная форма Na_3PO_4 , установленная на невысоком уровне точности ($R = 0,14$), и в пр. гр. $I432$ — только MoF_6 и $(Bi_{1,45}Cd_{0,54})O_3$, хотя обе эти структуры определены методом дифракции от порошковых объектов, т.е. на ограниченном экспериментальном материале. И наконец, в пр. гр. $Pn\bar{3}n$ формально описываются 3 соединения, принадлежащие к одному структурному типу: $Nd_5Mo_3O_{16}$, $CdY_4Mo_3O_{16}$, $CdTm_4Mo_3O_{16}$, причем для первого из них нет полного определения структуры (не приводятся значения координат атомов, тепловых параметров, R -фактора).

Т а б л и ц а 3

Пустые пространственные группы в неорганической кристаллохимии

Пр. гр.	Род*	Пр. гр.	Род	Пр. гр.	Род	Пр. гр.	Род
<i>P</i> 222 ₁	III	<i>P</i>422	III	<i>P</i> $\bar{4}$ 2 <i>m</i>	III	<i>P</i> 6 ₁ 22 <i>P</i> 6 ₅ 22	IV
<i>F</i> 222	III	<i>P</i> 4 ₂ 2	III	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2	III	<i>P</i> 6 <i>mm</i>	III
<i>I</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	III	<i>P</i> 4 ₁ 22 <i>P</i> 4 ₅ 22	IV	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>bc</i>	III	<i>P</i> 6 <i>cc</i>	I
<i>P</i> cc2	I	<i>P</i>4₂22	III	<i>P</i> $\bar{4}$ <i>nc</i>	III	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mcm</i>	III
<i>C</i> mm2	I	<i>P</i> 4 ₂ 2 ₁ 2	III	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>c</i> 2	III	<i>P</i> 23	III
<i>C</i> cc2	I	<i>I</i> 4 ₁ 22	III	<i>P</i> 4/ <i>n</i> <i>bm</i>	III	<i>F</i> 23	III
<i>Ab</i> m2	I	<i>P</i> 4 <i>bm</i>	I	<i>P</i> 4/ <i>n</i> <i>nc</i>	III	<i>P</i> <i>m</i> $\bar{3}$	III
<i>F</i> mm2	I	<i>P</i>4₂<i>cm</i>	I	<i>P</i> 4 ₂ / <i>m</i> <i>nc</i>	III	<i>F</i> <i>m</i> $\bar{3}$	III
<i>I</i> ba2	I	<i>P</i> 4 ₂ <i>nm</i>	III	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> <i>bc</i>	III	<i>P</i> 432	II
<i>P</i> mmm	III	<i>P</i> 4 <i>cc</i>	I	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> <i>mc</i>	III	<i>P</i> 4 ₁ 32 <i>P</i> 4 ₃ 32	IV
<i>P</i> nnn	III	<i>P</i> 4 <i>nc</i>	III	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> <i>cm</i>		<i>F</i> 432	II
<i>P</i> ccm	III	<i>P</i> 4 ₂ <i>mc</i>	I	<i>P</i> 312	III	<i>F</i> 4 ₁ 32	III
<i>P</i> 4	I	<i>P</i> 4 ₂ <i>bc</i>	I	<i>P</i> 3 <i>c</i> 1	I	<i>I</i> 432	III
<i>P</i> 4 ₁	III	<i>I</i> 4 <i>mm</i>	I	<i>P</i>6	I	<i>P</i> <i>n</i> $\bar{3}$ <i>n</i>	III
<i>P</i> 4 ₃							
<i>I</i> 4 ₁	III	<i>I</i> 4 <i>cm</i>	I	<i>P</i> 6 ₁ <i>P</i> 6 ₅	I, IV	<i>F</i> <i>m</i> $\bar{3}$ <i>c</i>	III
<i>P</i> $\bar{4}$	III	<i>I</i> 4 ₁ <i>md</i>	III	<i>P</i> 6 ₂ <i>P</i> 6 ₄	III	<i>F</i> <i>d</i> $\bar{3}$ <i>c</i>	III
<i>P</i> 4/ <i>m</i>	III	<i>I</i> 4 ₁ <i>cd</i>	III	<i>P</i> 622	II		

* См. в тексте определение рода пространственной группы по [43].

Таким образом, согласно результатам ревизии, отраженным в табл. 2, только 3, а вместе с пр. гр. *P*4₂*cm* всего 4 пространственные группы являются полностью пустыми, т.е. не используются структурами неорганических соединений. Это существенно меньше, чем число пустых пространственных групп в структурной минералогии и в органической кристаллохимии: соответственно 72 [15] и 28 [17].

В табл. 3 приводится сводка 72 пустых, т.е. не используемых структурами минералов и неорганических соединений пространственных групп. Общие для этих двух категорий химических соединений четыре пустые группы отмечены в таблице полужирным шрифтом. Остальные пустые для структурной минералогии группы относятся к категории малозаселенных неорганическими веществами (частота встречаемости <0,1%), за двумя исключениями — пр. гр. *P*mmm и *P*6₃/*mcm*, для которых частота распространенности среднестатистическая (1,0 и 0,4% соответственно).

Обращает на себя внимание полное отсутствие в этой таблице триклинных, моноклинных групп и присутствие только двух тригональных групп, тогда как среди пустых групп особенно много тетрагональных — 35, т.е. почти половина всего списка подобных пространственных групп и больше половины числа всех тетрагональных групп (68). Кроме того, еще 13 тетрагональных пространственных групп относятся к малозаселенным. Много среди пустых для структурной минералогии и редких для неорганической кристаллохимии гексагональных групп (12—15), что составляет около половины всех групп этой сингонии. Эти факты наводят на

мысль, что отсутствие или редкость многих тетрагональных и гексагональных пространственных групп объясняется наличием более распространенных подгрупп моноклинной, ромбической и тригональной симметрии. Например, подгруппами пустой пр. гр. $P6$ являются пр. гр. $P3$, $P2$ и $P1$, а подгруппами другой полностью пустой пр. гр. $P422$ — $P4$, $C222$, $P222$, $P2$, $C2$ и $P1$, хотя все последние, за исключением $P1$ и $C222$, являются относительно малозаселенными (частота встречаемости меньше 0,1 %).

С другой стороны, распространенность 13 пространственных групп ($P1$, $P2_1$, Pc , Cc , $Pca2_1$, $Pna2_1$, $P2_12_12_1$, $P4_1—P4_3$, $P3_1—P3_2$, $P6_1—P6_5$) с нетрансляционным порядком 1 и с точечными конфигурациями только в общем положении оказывается относительно высокой. Действительно, пр. гр. $P1$ — одна из наиболее распространенных (см. табл. 1), частота встречаемости пр. гр. $Pna2_1$ и $P2_12_12_1$ приближается к 1 %, а частоты $P2_1$ и Cc лишь немного меньше (0,6 %). Эти 13 пространственных групп образуют замкнутое множество, поскольку все их подгруппы находятся внутри него. Так, $P2_1$ является подгруппой большинства из указанных групп, кроме Pc (с подгруппой $P1$) и Cc (с подгруппами $P1$, Pc). Вместе с $P2_1$, пр. гр. Pc — подгруппа $Pca2_1$ и $Pna2_1$. Три энантиоморфные пары среди указанных 13 групп также отличаются относительно высокой распространенностью. Так, пара $P6_1—P6_5$ встречается гораздо чаще (0,05—0,1 %), чем практически пустая пара $P6_2—P6_4$, подгруппы которой $P3_1—P3_2$, имеющие единственную подгруппу $P1$, в сумме встречаются в 0,1 % структур. Аналогично энантиоморфная пара $P4_1—P4_3$ существенно чаще (0,1 %) используется структурами, чем пространственная группа $P4_2$ (0,01 %), имеющая в качестве подгрупп эту пару, а также $P2$. Таким образом, ограниченное число подгрупп — один из вероятных факторов повышения распространенности некоторой данной пространственной группы.

Довольно много в табл. 3 кубических пространственных групп — 12, что составляет третью часть всех кубических групп; еще 8 кубических групп редко используются структурами минералов и неорганических соединений. Правда, следует отметить, что среди них большая часть относится к ацентричным осевым классам 23 и 432, но присутствуют и две группы симметрии $m\bar{3}$, а также три группы голоэдрической симметрии $m\bar{3}m$. Очевидно, необходимо найти другие причины избегания таких пространственных групп кристаллическими структурами, кроме отсутствия элементов симметрии второго рода.

В отличие от табл. 1, которая содержит только одну нецентросимметричную пр. гр. $Pna2_1$ (с частотой ≤ 1 %), в табл. 3 их 59, т.е. более 80 % редко используемых для структурной организации пространственных групп являются нецентросимметричными. 31 пространственная группа, т.е. больше половины из таких ацентричных групп, является чисто осевой, т.е. не содержит элементов симметрии второго рода. Однако очень характерно, что в табл. 3 нет пространственной группы с одной осью 2, 2_1 , 3, 3_1 и 3_2 , тогда как ацентричные пространственные группы с простыми и винтовыми осями 4-го и 6-го порядков активно избегаются кристаллическими структурами. Очевидно, первые обычно являются подгруппами вторых, т.е. накладывают менее жесткие симметричные требования к структурной организации.

ТОЧЕЧНАЯ СИММЕТРИЯ АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ (ПОЗИЦИЙ УАЙКОФФА) И "ВЫБОР" ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ

Каждая из 230 пространственных групп вбирает в себя бесконечное множество правильных систем точек (точечных конфигураций, или кристаллографических орбит). В свою очередь, любая кристаллическая структура состоит из заполненных атомами позиций (позиций Уайкоффа), каждой из которых соответствует от одной (для инвариантных частных позиций) до бесконечного множества (для общих позиций) точечных конфигураций. Позиция Уайкоффа характеризуется своими координатами, точечной симметрией g и кратностью k . Так, например, в пр. гр. $Pmna$ имеется 9 позиций Уайкоффа, которые делятся на 4 серии по кратности: серия позиции a, b, c, d с точечной симметрией $2/m$ и кратностью 2, серия позиций e, f, g с симметрией 2 и h с симметрией m и кратностью 4, и общая позиция i с симметрией 1 и кратностью 8. В соответствии с законом Шубникова, произведение величины точечной симметрии g и кратности позиции k равно порядку сходственной точечной группы G : $G = gk$.

С учетом кратности позиций в пространственных группах и на основе указанного выше соотношения Шубников [42] вывел всего 13 возможных кристаллохимических формул двойных и 65 формул тройных соединений, в которых каждый из кристаллохимически (не обязательно химически) неэквивалентных сортов атомов занимает свою собственную позицию*. На этом основании он сумел предсказать, например, что фосфорный ангидрид P_2O_5 не может быть кристаллохимически двойным соединением, поскольку не существует кратностей позиций, равных или пропорциональных числу 5. Действительно, как было показано позже, все различные кристаллические модификации этого соединения содержат кислород (и фосфор) в нескольких неэквивалентных позициях. Шубников уже тогда сумел заметить, что вещества с относительно более простыми соотношениями стехиометрических индексов в кристаллохимических формулах (например, AB , AB_2 , A_2B_3), в которых атомы занимают позиции с небольшой кратностью и, значит, высокой симметрией, встречаются значительно чаще, чем вещества с большими отношениями индексов (например, AB_{12} , A_3B_8), в которых все или часть атомов находятся в позициях с высокой кратностью и низкой симметрией. Из этого следует, что, по крайней мере для простых соединений, высокосимметричные пространственные группы должны быть более частыми, чем низкосимметричные. Как известно, именно это заключение составляет существо классического закона Федорова (1914) — Грота (1921): "с упрощением состава связано повышение симметрии".

Развитие этих идей было дано в работе [43], в которой на примере 157 структурных типов бинарных соединений было показано, что частота их встречаемости уменьшается с ростом кратности и понижением симметрии заполненных позиций Уайкоффа: кратность позиций 1, 2, 3, 4, 6, 8 встречается почти в 90 %, кратность, равная или больше 12, — только в остальных 10 % всех бинарных соединений. Относительный максимум встречаемости (36 %) приходится на кратность 3 и 4. С другой стороны, относительная редкость триклинных кристаллов объясняется в [44] слишком малой (не больше 2) кратностью позиций при низкой величине их точечной симметрии. Автор работы [45] пришел к выводу, что атомы одного и того же химического элемента в стабильной структуре проявляют тенденцию распределяться по минимальному числу правильных систем точек. В частном случае большинства простых элементов атомы заселяют только одну из систем, с чем связана высокая симметрия (кубическая или гексагональная) обычных структур простых веществ.

В работе [46], посвященной анализу кристаллохимических закономерностей и правил в заселении правильных систем точек (точечных конфигураций), подробную кристаллохимическую формулу, содержащую все неэквивалентные сорта атомов, было предложено называть "шубниковской формулой". Например, шубниковская формула тетрагонального кристалла PCl_5 (пр. гр. $P4/n$) может быть написана в виде $P1P2C11C12C13_4C14_4$. В другом виде $(P1C13_4)^+(P2C11C12C14_4)^-$ эта формула содержит указания на ближайшую координацию атомов фосфора и их кристаллохимическую роль: атом $P1$ находится в правильном тетраэдре с расстояниями $P-C1 = 1,90 \text{ \AA}$, который играет роль катиона, а атом $P2$ имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение ($P-C1 = 2,11-2,16 \text{ \AA}$) и выступает вместе со своими соседями в качестве комплексного аниона. В целом структуру этого кристалла можно представить как тетрагонально искаженную структуру типа $CsCl$ — типичного ионного кристалла. Подобным образом все "неудобные" (с кристаллохимической точки зрения) стехиометрические коэффициенты (5, 7, 9, 11, 13 и т.д.) в химической формуле соединения указывают на то, что атомы с такими коэффициентами обязательно размещаются в более чем одной структурной позиции. В [46]

* В каждой отдельной пространственной группе число допустимых двойных и тройных формул (со строго кристаллохимической точки зрения) значительно меньше. Например, в группах, относящихся к классу 32, возможно только 5 формул бинарных (AB , AB_2 , AB_3 , AB_6 , A_2B_3) и 12 формул тройных соединений. Если учесть, что атомы одного и того же химического элемента могут занимать несколько разных позиций (сколь угодно много — в случае общих позиций), то "шубниковская формула" может оказаться весьма сложной, а число кристаллохимически различимых сортов атомов — очень большим.

было предложено называть такие кристаллохимически неэквивалентные атомы одного и того же химического элемента его кристаллохимическими компонентами.

Иногда такое кристаллографически обусловленное "расщепление" на разные компоненты позиций одного и того же химического элемента может иметь далеко идущие следствия. Примером является семейство пирохлора $A_2B_2X_7$ (A — Ca, Sr, Na и др., B — Ta, Nb, Ti и др., $X = O, OH, F$), в формуле которого имеется "запрещенный" индекс 7 и в структуре которого по этой причине анионы занимают две весьма различные позиции X_6X' . Анион $X = O$ имеет в ближайшем окружении 4В (точечная симметрия $2mm$), тогда как седьмой "особый" анион X' находится в правильном тетраэдре из 4А (симметрия $\bar{4}3m$). В свою очередь, катионы А имеют смешанное "кубическое" окружение $6X+2X'$ (симметрия $\bar{3}m$), а катионы В окружаются почти правильным октаэдром из 6Х. Благодаря тригональной симметрии октаэдра $\bar{3}m$, он может сжиматься или растягиваться вдоль тройной оси. Среднее "полинговское" валентное усилие катионов А равно $2/8 = 0,25$. Это приводит к сильному относительному недосыщению валентности X' ($0,25 \times 4 = 1,0$ вместо 2,0 в.е.) и охотному замещению кислорода в этой позиции на F^- или OH^- (с одновременным замещением двухвалентного катиона А (Ca, Sr) на одновалентный Na). Другим следствием этого является сильное искажение координации катионов А, в которой гофрированный шестиугольник из анионов Х дополняется с двух противоположных сторон анионами X' . Таким образом, два разных кристаллохимических компонента атомов кислорода O_1 и O_2 в позициях Х и X' ведут себя крайне неодинаково, будучи весьма различными по химической активности. Это поведение было объяснено в [46] необходимостью выравнивания химических потенциалов (активностей, или электроотрицательностей) атомов одного сорта в неэквивалентных структурных положениях.

С опорой на ранние идеи Ниггли [47] и цитированные выше работы [43—45] в [46] были сформулированы кристаллохимические правила заселения правильных систем. Из них наиболее важны следующие четыре правила, сформулированные здесь несколько иначе, чем раньше [46]:

1) атомы (ионы) или центры тяжести более сложных структурных единиц предпочтительно, т.е. в первую очередь, занимают частные позиции с наиболее высокой симметрией в пределах данной пространственной группы;

2) из набора позиций Уайкоффа с подходящей симметрией атомы (ионы) выбирают в первую очередь те, которые имеют соответствующую кратность и в максимальной степени отвечают собственной симметрии структурных единиц;

3) в сложных соединениях симметрия позиций атомов с небольшими стехиометрическими коэффициентами (и более высокой валентностью) обычно выше, чем атомов с большими коэффициентами (и более низкой валентностью);

4) в большинстве структур неорганических кристаллов и минералов анионы находятся в менее симметричных положениях, чем катионы.

Из правила 1) следует, что те пространственные группы, которые содержат точечные конфигурации с высокой симметрией, должны иметь преимущество в распространенности. Действительно, как показывает наш анализ (см. табл. 1), наиболее заселенными являются голоэдрические группы в пределах каждой из систем симметрии. На примере структур минералов этот факт был отмечен раньше [48].

Правило 2) указывает на сильное взаимодействие между собственной симметрией атомов и атомных групп с симметрией занимаемых ими позиций. Хорошо известно, что тетраэдрическая конфигурация гибридизации sp^3 атомов С непосредственно связана с тетраэдрической симметрией ($\bar{4}3m$) их позиций и тетраэдрической координацией в структуре алмаза (пр. гр. $Fd\bar{3}m$), тогда как треугольная гибридизация sp^2 приводит к гексагональной структуре графита (пр. гр. $P6/mmc$). Подобным образом тригональная группировка CO_3 "навязывает" ромбоэдрическую симметрию структуре кальцита $CaCO_3$ ($R\bar{3}c$) и придает псевдогексагональность ромби-

ческой структуре арагонита (*Pnma*). Вообще же симметрия позиции может быть только ниже (диссимметризация), но не выше, чем собственная симметрия атомной частицы.

Правило 3) является следствием соотношения между кратностью и симметрией позиций. Действительно, если атом данного химического элемента занимает только одну позицию, тогда это следствие является очевидным.

Действие правила 4) в неорганических кристаллах, как было подчеркнуто в [46], имеет существенные кристаллохимические причины. Важнейшие среди них следующие: средняя валентность анионов обычно меньше, чем средняя валентность катионов; ближайшее окружение анионов обычно неоднородное, в отличие от катионного (это связано с тем, что число различных анионов около десятка, тогда как различных катионов, включая разновалентные состояния одного и того же элемента, — сотни); размеры и, следовательно, поляризуемость анионов значительно выше, чем катионов, а образование анионного диполя в низкосимметричном (без центра симметрии) положении существенно стабилизирует структуру. Широкое действие этого правила подтверждено недавно в работе [49] на примере статистического анализа очень большого числа (более 12 млн) позиций атомов в структурах различных соединений. Было найдено, что симметрия позиций анионов (O, F, Cl, N, S и др.) чаще всего 1 (более 95 % случаев), т.е. они находятся в общих положениях структуры, тогда как симметрия позиций типичных катионов существенно выше.

Иллюстрацию всех этих правил дает структурный тип граната $A_3B_2(TX_4)_3$ (пр. гр. *Ia3d*), в которой двухвалентные катионы А (Mg, Ca, Fe, Mn и др.) занимают частные позиции $24d$ (222 , $g = 4$), трехвалентные катионы В (Al, Fe, Ga, Cr, Mn и др.) — $16a$ ($\bar{3}$, $g = 6$), четырех-, пяти- и трехвалентные катионы Т (Si, Ge, V, Fe, Ga и др.) — $24d$ ($\bar{4}$, $g = 4$), а анионы Х (O, OH, F) — общие позиции $96h$ (1 , $g = 1$). Наиболее высокую позиционную симметрию проявляют атомы В с наименьшим стехиометрическим индексом (2), атомы А и Т с несколько большим индексом (3) имеют более низкую и одинаковую величину симметрии. Самую низкую локальную симметрию обнаруживают анионы Х с наибольшим стехиометрическим индексом (12), находящиеся в смешанном тетраэдрическом катионном окружении 2А, 1В, 1Т. В результате свободы сдвига координат хуз анионов оказывается возможной кристаллизация в этой структуре самых различных соединений: силикатов (собственно минералов группы граната), синтетических германатов, ванадатов, галлатов, ферритов и др. Известны также гидрогранат $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, криолитионит $Na_3Al_2Li_3F_{12}$ и еще более экзотические яфсоанит $Ca_3Te_2Zn_3O_{12}$ и Hg_3TeO_6 . Значения координат анионов зависят от размеров окружающих их катионов, особенно сильно от размера катиона Т, и связаны между собой эмпирической зависимостью: $y \approx x + 0,083$ ($z = 0,15$).

Многочисленные примеры такого рода не должны ввести в заблуждение относительно нестрогости таких правил. Имеется значительное число исключений из этих правил, которые, тем не менее, не находятся с ними в непримиримом противоречии. Например, в структурном типе фенакита Be_2SiO_4 — виллемита Zn_2SiO_4 ($R\bar{3}$) все атомы, и катионы с КЧ 4, и анионы с КЧ 3, находятся в общих положениях $18f$ (симметрия 1). Диссимметризация тетраэдрических позиций катионов, которая сопровождается их небольшими искажениями, объясняется тем, что в этой структуре каждый атом О является общим для трех тетраэдров, двух $Be(Zn)O_4$ и одного SiO_4 , что весьма трудно осуществить в случае правильных координационных полиэдров. С другой стороны, в структуре тортвейтита $ScSi_2O_7$ ($C2/m$), в которой впервые был обнаружен линейный радикал Si_2O_7 (диортогруппа), наиболее высокой симметрией $2/m$ обладает мостиковый атом кислорода O2, наиболее низкой (1) — $2/3$ концевых атомов O3. Остальные атомы имеют промежуточную и одинаковую по величине позиционную симметрию (O1, Si — m , Sc — 2). В этом случае противоречие с правилом 4) является кажущимся, ибо мостиковый атом O2 можно рассматривать как "центр тяжести" диортогруппы, который в соответствии с правилом 1) должен занимать наиболее симметричное положение.

РЕШЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ЧАСТОТА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

Как известно, несколько позиций Уайкоффа могут принадлежать к одному и тому же типу точечных конфигураций с общей пространственной симметрией, который называется решеточным комплексом (*gitter-komplex*, *lattice complex*). Эти позиции имеют различную собственную пространственную симметрию, например, в пр. гр. *Pmna* серия позиций *a, b, c, d, e, f* имеет симметрию *Cmmm*, *g — Pmna*, *h, i — Pmna*. Они принадлежат к пяти различным решеточным комплексам, поскольку кратность позиций *a, b, c, d* (2) отличается от кратности *e, f* (4), а кратность *h* (4) от кратности *i* (8).

С другой стороны, одинаковые решеточные комплексы могут находиться в разных пространственных группах. Например, решеточный комплекс с пространственной симметрией $Fm\bar{3}m$ (*a*), отвечающий позициям Уайкоффа с точечной симметрией $m\bar{3}m$, присутствует в пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, $F432$, $P4_232$, $Pa\bar{3}$, $F23$. Это отвечает определению решеточного комплекса как множества всех точечных конфигураций, которые могут быть получены в пределах данного типа позиций Уайкоффа.

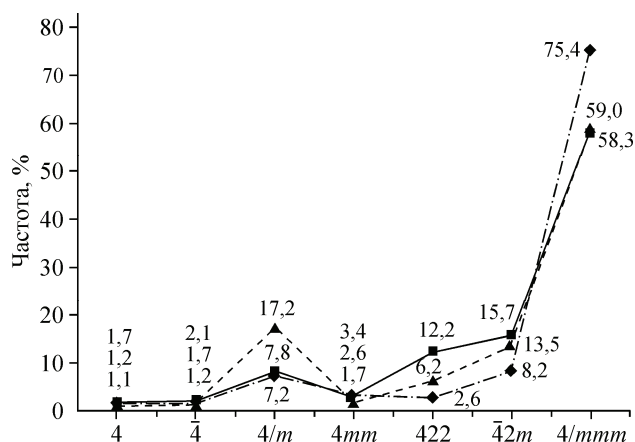
Общее число решеточных комплексов во всех пространственных группах составляет 402, что значительно меньше числа всех позиций Уайкоффа (1731) и различных серий этих позиций (1128).

Пространственная симметрия некоторого решеточного комплекса может совпадать или не совпадать с симметрией самой пространственной группы. Решеточные комплексы, которые имеют ту же симметрию, что и пространственная группа, называются характеристическими (или автосимметрическими, по [43]). Например, в пространственной группе *Pmna* позиции *h, i* с той же пространственной симметрией, что и сама группа, являются характеристическими по отношению к ней. Все пространственные группы могут быть разделены на категории, или роды, в соответствии с типами присутствующих в них решеточных комплексов. Так, в работе [43] все пространственные группы были разделены на 4 рода: I — ни один из решеточных комплексов группы не является характеристическим; II — только один из них, отвечающий системе точек общего положения, характеристический; III — несколько решеточных комплексов являются характеристическими, но присутствует еще по крайней мере один нехарактеристический решеточный комплекс; IV — все возможные решеточные комплексы являются характеристическими. К роду I относятся 53 пространственные группы, к роду II — 69, к роду III — 83, к роду IV — 25. Такие энантиоморфные пары, как $P3_1$ и $P3_2$, $P6_1$ и $P6_5$, могут быть отнесены одновременно к родам II и IV, поскольку они содержат только один единственный характеристический решеточный комплекс для точек общего положения.

Существенно отметить, что в пространственных группах, отнесенных к роду I, все решеточные комплексы имеют более высокую симметрию, чем сама пространственная группа. Это означает, что заселение атомами таких решеточных комплексов может привести к повышению симметрии кристаллической структуры относительно "исходной" геометрии. Действительно, среди пустых групп (см. табл. 3) велика доля относящихся к I роду, тогда как среди распространенных (см. табл. 1) преобладают группы III и IV родов. Интересно, однако, отметить, что обе наиболее распространенные пространственные группы в табл. 1 принадлежат к роду II.

Еще в 1985 г. при анализе распространенности кубических пространственных групп на примере 2500 неорганических соединений различных структурных типов авторы [50] отметили, что в том случае, если пространственная группа характеристична относительно различных решеточных комплексов, то она содержит большое число представителей многих структурных типов. Таковы пространственные группы $Pm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$ и $Fd\bar{3}m$. Все они занимают места в первой десятке среди самых распространенных групп (см. табл. 1). Но если пространственная группа характеристична только относительно одного решеточного комплекса, принадлежащего к общей позиции (род II), то число соединений и структурных типов в ней мало. Таковы пространственные группы $P432$ и $F432$, которые относятся к пустым (или почти пустым) группам (см. табл. 3). Поскольку все другие решеточные комплексы в этих двух группах уже присут-

Рис. 1. Частота встречаемости тетрагональных пространственных групп по данным [51] (пунктир) и по уточненным данным (штрихпунктир). Относительная доля характеристических решеточных комплексов — сплошная линия



вуют в пространственных группах $Pm\bar{3}m$ и $Fm\bar{3}m$ соответственно, заселение соответствующих позиций автоматически повышает пространственную симметрию.

Однако авторы [50] обратили внимание на ряд трудно объяснимых противоречий с этой простой картиной. Например,

имеется относительно большое число структурных типов пр. гр. $P\bar{4}3n$, хотя она характеристична только относительно одного решеточного комплекса, соответствующего точкам общего положения (род II). Авторы [50] объяснили это тем, что в этом случае возникает комбинация моновариантного решеточного комплекса $I4xxx$ и комплекса W , которая невозможна ни в одной из сверхгрупп $Pn3n$, $Pm3n$ или $I\bar{4}3m$. Большое число соединений с пр. гр. $P\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $F\bar{4}3m$ связывалось этими авторами с комплексами $P4xxx$, $I4xxx$ и $F4xxx$ соответственно, которые разрешают тетраэдрическую симметрию. Их комбинация с другими решеточными комплексами обеспечивает существование многих структурных типов.

При прочих равных условиях кубическая гранецентрированная решетка Браве F кажется более предпочтительной по сравнению с объемно-центрированной I и примитивной P . В свою очередь, голоэдрические структуры значительно превышают по распространенности гемиедрические: $Fm\bar{3}m > F\bar{4}3m > F432$, $Pm\bar{3}m > P\bar{4}3m > P432$, $Im\bar{3}m > I\bar{4}3m > I432$. В последних (за исключением пр. гр. $I432$) содержится только один характеристический решеточный комплекс (в общих позициях), и эти группы остаются практически незаселенными. Однако примитивные ячейки в гемиедрической пр. гр. $Pa\bar{3}$ и даже тетартоэдрической $P2_13$, содержащие уникальные решеточные комплексы с соответствующей симметрией, обладают довольно большой популярностью среди кубических структур неорганических кристаллов и минералов. В частности, ко второй из этих групп принадлежат структурные типы пирита FeS_2 и твердой углекислоты CO_2 .

В работах [43, 51] была последовательно проверена идея о связи между числом (или долей) характеристических решеточных комплексов и частотой встречаемости пространственных групп в структурной минералогии. В частности, это утверждение иллюстрирует рис. 1, на котором показано соотношение между долей характеристических комплексов в тетрагональных структурных классах и относительной частотой встречаемости кристаллических структур. К данным автора работы [51] на рис. 1 добавлены сведения о частоте встречаемости структур неорганических кристаллов с соответствующей симметрией, которые в целом подтверждают эту мысль, как и соображения, высказанные раньше относительно кубических структур.

Более подробный анализ, сделанный нами на примере отдельных моноклинных пространственных групп (рис. 2), вносит существенные коррективы в этот вывод, который поясняется с помощью табл. 4, где приведены сведения о позициях Уайкоффа, их точечной симметрии и решеточных комплексах во всех этих группах (№ 3—15). Группы 3—9, принадлежащие к кристаллическим классам 2 и m , не имеют характеристических решеточных комплексов, все их решеточные комплексы принадлежат к более высокой симметрии $2/m$ (род I).

На этом основании можно ожидать, что распространенность структур с такими пространственными группами должна быть низкой. Действительно, как видно из рис. 2, их относительная частота не превышает 3 %, в сумме они составляют чуть более 11 % всех моноклинных структур неорганических кристаллов. На остальные группы 10—15, принадлежащие к голоэд-

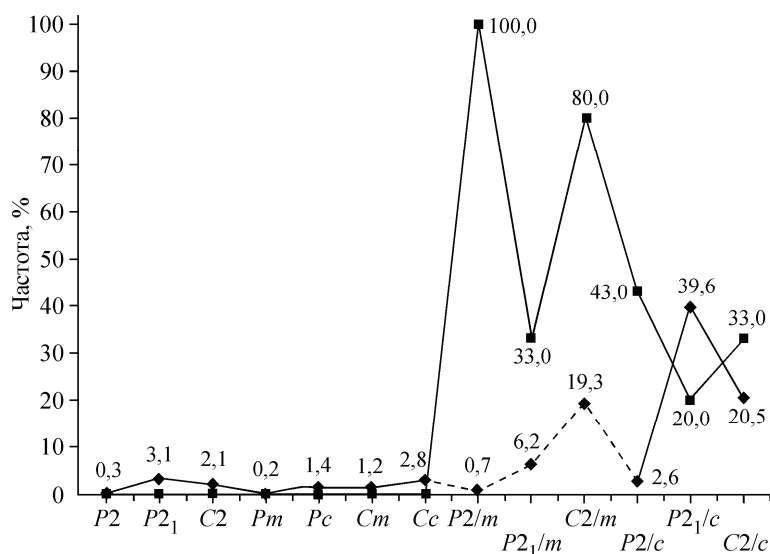


Рис. 2. Частота встречаемости моноклинных пространственных групп — пунктир. Относительная доля характеристических решеточных комплексов — сплошная линия

рическому классу $2/m$ и содержащие много характеристических решеточных комплексов, приходится около 90 % моноклинных структур. Но из рис. 2 видно, что не существует строгой корреляции между долей характеристических решеточных комплексов и частотой встречаемости кристаллических структур. Так, пространственная группа

$P2/m$, в которой все решеточные комплексы являются характеристическими, относится к наименее распространенным (частота встречаемости 0,7 %), а в самой распространенной пространственной группе $P2_1/c$ (около 40 % моноклинных структур) всего 20 % позиций Уайкоффа принадлежат к характеристическим комплексам. Однако доля позиций с центром инверсии $\bar{1}$ в этой пространственной группе самая высокая — 80 %, тогда как в пространственной группе $P2/m$ совсем нет таких позиций. Присутствие позиций с точечной симметрией 2 или m , которые оставляют для атома в таких позициях свободу сдвига из центра тяжести, понижает долю centrosymmetrical позиций до 67 % ($C2/c$, $P2_1/m$) и 57 % ($P2/c$) и снижает относительную распространенность кристаллических структур.

Т а б л и ц а 4

Позиции Уайкоффа и решеточные комплексы в моноклинных пространственных группах

№ пр. гр.	Пр. гр.	Позиции Уайкоффа	Точечная симметрия	Решеточный комплекс	№ пр. гр.	Пр. гр.	Позиции Уайкоффа	Точечная симметрия	Решеточный комплекс
3	$P2$	$2e$	1	$P2/m$	11	$P2_1/m$	$4f$	1	* $P2_1/m$
		$1d-a$	2	$P2/m$			$2e$	m	* $P2_1/m$
4	$P2_1$	$2a$	1	$P2_1/m$	12	$C2/m$	$2d-a$	$\bar{1}$	$P2/m$
5	$C2$	$4c$	1	$C2/m$			$8j$	1	* $C2/m$
		$2b-a$	2	$C2/m$	$4i$	m	* $C2/m$		
6	Pm	$2c$	1	$P2/m$	13	$P2/c$	$4h-g$	2	* $C2/m$
		$1b-a$	m	$P2/m$			$4f-e$	$\bar{1}$	$P2/m$
7	Pc	$2a$	1	$P2/c$	14	$P2_1/c$	$2d-a$	$2/m$	* $C2/m$
8	Cm	$4b$	1	$C2/m$			$4g$	1	* $P2/c$
		$2a$	m	$C2/m$	$2f-e$	2	* $P2/c$		
9	Cc	$4a$	1	$C2/c$	15	$C2/c$	$2d-a$	$\bar{1}$	$P2/m$
10	$P2/m$	$4o$	1	* $P2/m$			$4e$	$\frac{1}{2}$	* $P2_1/c$
		$2h-m$	m	* $P2/m$	$2d-a$	$\bar{1}$	$C2/m$		
		$2l-i$	2	* $P2/m$	$8f$	1	* $C2/c$		
		$1h-a$	$2/m$	* $P2/m$		$4e$	2	* $C2/c$	
					$4d-a$	$\bar{1}$	$C2/m$		

* Характеристические решеточные комплексы.

Однако в пространственной группе $C2/m$, занимающей второе место по распространенности среди моноклинных структур, 5 из 11 позиций имеет высшую точечную симметрию $2/m$ и еще две позиции с симметрией $\bar{1}$, в целом более 60 % позиций обладают центром инверсии, что обеспечивает ей хорошие "шансы на выживание", и поэтому ее заселенность составляет почти 20 % всех моноклинных структур.

Таким образом, только совместное действие двух факторов — обилие характеристических решеточных комплексов и высокая доля позиций с центром симметрии — являются гарантией высокой заселенности пространственных групп кристаллическими структурами.

КОНКУРЕНЦИЯ ГРУПП С ОБЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СИММЕТРИИ

В анализе распространенности пространственных групп можно отметить одну особенность, на которую, кажется, еще не обращали внимание и которую можно назвать "конкуренцией" близких по симметрии групп, отличающихся друг от друга только разным относительным расположением элементов симметрии. Рассмотрим несколько таких примеров.

Наиболее характерную пару представляют ромбические пр. гр. $Pnma$ и $Pmna$. Первая из них является самой распространенной среди неорганических структур (7,6 %), а вторая отличается весьма невысокой встречаемостью (0,08 %). В первой имеется всего 4 сорта и 3 серии позиций Уайкоффа, но серия позиций $4a$ и $4b$ с центром инверсии $\bar{1}$ имеет относительно высокую кратность. В этой группе 50 % позиций связаны с характеристическими решеточными комплексами. В пр. гр. $Pmna$ гораздо больше сортов позиций: 9 позиций, которые делятся на 4 серии. Однако centrosymmetric позиции $2a$, $2b$, $2c$ и $2d$ имеют моноклинную симметрию $2/m$, а доля характеристических решеточных комплексов составляет лишь около 20 %. Таким образом, сочетание отсутствия позиций с симметрией $\bar{1}$ и невысокой доли характеристических решеточных комплексов резко снижает заселенность пр. гр. $Pmna$ в пользу пр. гр. $Pnma$.

Другая пара "близнецов" — гексагональные пр. гр. $P6_3/mmc$ и $P6_3/mcm$. В первой из них кристаллизуется 3,4 %, во второй — лишь около 0,5 %, т.е. она принадлежит к группам средне-статистической заселенности. В обеих группах по 12 позиций Уайкоффа, которые делятся на 5 и 6 серий соответственно. В пр. гр. $P6_3/mmc$ кратность позиций с высшей симметрией $\bar{6}2m$ в 3 раза выше, чем в $P6_3/mcm$, в которой присутствуют позиции с "неудобной" точечной симметрией $\bar{6}$ и 3 и которых нет в первой группе. Кроме того, доля характеристических решеточных комплексов в первой пространственной группе составляет 67 % против 33 % во второй. Эти отличия приводят к резкому предпочтению кристаллическими структурами первой из этой пары пространственных групп по сравнению со второй. Именно в ней кристаллизуется распространенный и устойчивый минерал берилл.

Две пары близнецов-энантиоморфов среди тригональных групп — $P3_112—P3_212$ и $P3_121—P3_221$ — имеют весьма неодинаковую распространенность: первая пара в 10 раз более распространена, чем вторая, именно в ней кристаллизуется один из наиболее распространенных минералов — кварц с типичной каркасной структурой. Во второй паре групп достоверно фиксируются только слоистые структуры тригональных политипов 3Т слюд разного состава (мусковит, парагонит, фенгит, флогопит, циннвальдит) и двух изоструктурных алюмохлоридов $Y(AlCl_4)_3$, $Du(AlCl_4)_3$. Последняя структура построена из гофрированных слоев, в которых восьмивершинники вокруг редкоземельного атома связаны между собой тетраэдрами $AlCl_4$. Слои, по-видимому, слабо связаны между собой остаточными электростатическими силами (типа ион-диполь) и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Таким образом, пространственные группы $P3_112—P3_212$ удобны для каркасных структур, а $P3_121—P3_221$ — для слоистых. Тем не менее обе пары групп по многим признакам подобны друг другу: в обеих имеются трехкратные позиции $3a$ и $3b$ с симметрией 2 и шестикратные позиции $6c$ с симметрией 1. Кроме того, все решеточные комплексы для этих позиций являются характеристическими во всех четырех группах. Однако координаты позиций базовых атомов (позиций Уайкоффа) существенно различаются, что приводит к разным мотивам тригональных кристаллических структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объяснение резкой неравноценности пространственных групп в отношении их распространенности оказывается сложной и комплексной проблемой. Вероятно, оно не может быть окончательным только в рамках геометрического подхода. Более полное решение требует анализа условий устойчивости кристаллической структуры с позиций минимума потенциальной энергии межатомных взаимодействий. Достижение такого минимума одновременно приводит к попаданию атомов или "центров тяжести" атомных групп и молекул в равновесные позиции, в которых градиент потенциала равен нулю, т.е. симметрия сил, действующих на атомную позицию, описывается одной из точечных групп, содержащих центр симметрии. В таком случае становится понятным то правило заселения позиций Уайкоффа, которое требует, чтобы занятыми были, в первую очередь, позиции с наиболее высокой точечной симметрией, прежде всего инвариантные позиции, в которых условие минимума потенциала достигается наиболее естественным образом. В этом состоит одно из объяснений высокой распространенности голоэдрических пространственных групп, в которых содержится большое число неполярных особых точек [48]. Если позиция не обладает центром симметрии, т.е. попадает на ось, или на плоскость симметрии, или находится в общем положении, то атом (или атомная группа) сдвигаются вдоль оси в плоскости или в пространстве таким образом, чтобы оказаться в особой точке, где потенциал достигает минимума, а его градиент равен нулю.

Более подробный анализ симметрии потенциального поля был проведен до сих пор только для органических кристаллов. В частности, метод симметрии потенциальных функций [52] позволил дать объяснение распространенности тех пространственных групп и структурных классов, которые содержат молекулярные агрегаты со вполне определенной симметрией. В работе [53] с помощью расчетов энергии межмолекулярных контактов для более 1000 органических кристаллов был сделан вывод, что наиболее важным элементом симметрии является центр инверсии, за которым следуют ось 2 и плоскость скольжения. Эти заключения подтверждают правила Китайгородского, сделанные намного ранее. Успех, достигнутый в таком подходе для органических кристаллов, позволяет надеяться, что аналогичный анализ для более сложного случая неорганических кристаллов может привести к более глубокому пониманию поставленной в настоящей работе проблемы.

Авторы благодарят за помощь в подготовке этой работы своих коллег Л.Е. Терентьеву и Н.Н. Еремина, а также за финансовую помощь от Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-1880.2008.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Современная кристаллография*. Т. 2. / Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом // Структура кристаллов. – М.: Наука, 1979.
2. *Новацкий В.* Приложение к переводу книги П. Ниггли "Стереохимия". – М.: ИЛ, 1949.
3. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. – М.: АН СССР, 1955.
4. *Maskay A.* // Acta Crystallogr. – 1967. – **22**, N 3. – P. 29.
5. *Бельский В.К., Зоркий П.М.* // Кристаллография. – 1970. – **15**, № 4. – С. 704.
6. *Belsky V.K., Zorkii P.M.* // Acta Crystallogr. – 1977. – **A33**, N 6. – P. 1004.
7. *Черникова Н.Ю., Зоркий П.М.* // Журн. структур. химии. – 1977. – **20**, № 3. – С. 456.
8. *Черникова Н.Ю., Бельский В.К., Зоркий П.М.* // Там же. – 1990. – **31**, № 4. – С. 148.
9. *Зоркий П.М., Черникова Н.Ю.* / Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1985. – **19**. – С. 237 – 279.
10. *Wilson W.Y.C.* // Acta Crystallogr. – 1988. – **A44**, N 5. – P. 715.
11. *Wilson W.Y.C.* // Ibid. – 1990. – **A46**, N 9. – P. 742.
12. *Padmaja N., Ramakumar S., Visvamisra M.A.* // Ibid. – P. 725.
13. *Кулешова Л.Н., Антипин М.Ю.* // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 1. – С. 3.
14. *Подберезская Н.В.* Химия, симметрия, геометрия кристаллов / В сб.: Вестник Нижегородского ун-та, сер. Физика тв. тела. – 2006. – вып.1(9). – С. 24.
15. *Урусов В.С., Надежина Т.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. – 2006. – № 5. – С. 52.
16. *Mighell A.D., Rodgers J.R.* // Acta Crystallogr. – 1980. – **A36**, N 2. – P. 321.

17. *Baur W.H., Kassner D.* // *Ibid.* – 1992. – **B48**, N 4. – P. 356.
18. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.С.* // *Кристаллография.* – 1993. – **38**, № 6. – С. 149.
19. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.С.* // Там же. – 1997. – **42**, № 5. – С. 773.
20. *Marsh R.E.* // *Acta Crystallogr.* – 1999. – **B55**, N 6. – P. 931.
21. *Marsh R.E.* // *Ibid.* – 2005. – **B61**, N 3. – P. 359.
22. *Spek A.L.* // *J. Appl. Cryst.* – 2003. – **36**, N 1. – P. 7.
23. *Marsh R.E.* // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **B42**, N 2. – P. 193.
24. *Marsh R.E., Herbstein F.H.* // *Ibid.* – 1988. – **B44**, N 1. – P. 77.
25. *Marsh R.E., Bernal I.* // *Ibid.* – 1995. – **B51**, N 3. – P. 300.
26. *Marsh R.E.* // *Ibid.* – 1997. – **B53**, N 2. – P. 317.
27. *Herbstein F.H., Marsh R.E.* // *Ibid.* – 1998. – **B54**, N 5. – P. 677.
28. *Herbstein F.H.* // *Ibid.* – 2000. – **B56**, N 4. – P. 547.
29. *Marsh R.E., Spek A.L.* // *Ibid.* – 2001. – **B57**, N 6. – P. 800.
30. *Baur W.H., Tillmanns E.* // *Ibid.* – 1986. – **B46**, N 1. – P. 95.
31. *Clemente D.A., Marzotto A.* // *Ibid.* – 2004. – **B60**, N 3. – P. 287.
32. *Якубович О.В., Стилл Я.М., Гавриленко, Урусов В.С.* // *Кристаллография.* – 2004. – **50**, № 2. – С. 226.
33. *Cenzual K., Celato L.M., Penzo M., Parthe E.* // *Acta Crystallogr.* – 1991. – **B47**, N 4. – P. 433.
34. *Donohue J.* // *Ibid.* – 1985. – **A41**, N 2. – P. 203.
35. *Srinivastan R.* // *Ibid.* – 1992. – **A48**, N 6. – P. 917.
36. *Brock P., Dunitz J.D.* // *Ibid.* – 1991. – **A47**, N 6. – P. 854.
37. *Дэна Дж., Дэна Э.С., Фрондель К.* *Минералы кремнезема.* – М.: Мир, 1966.
38. *Урусов В.С.* / В сб.: *Смирновский сборник-2007.* – М.: ВИНТИ РАН, 2007. – С. 11 – 40.
39. *Mason S.F.* // *Nature.* – 1984. – **311**. – P. 19.
40. *Урусов В.С.* // *Докл. АН.* – 2002. – **386**, № 3. – С. 379.
41. *Вернадский В.И.* *Избранные труды. Кристаллография / Отв. ред. В.С. Урусов.* – М.: Наука, 1988.
42. *Шубников А.В.* // *Изв. РАН. Сер. 6.* – 1922. – **16**, № 1—18. – С. 515.
43. *Доливо-Добровольский В.В.* // *Записки ВМО.* – 1987. – **116**, № 1. – С. 7.
44. *Филатов С.К.* *Высокотемпературная кристаллохимия.* – Л.: Наука, 1990.
45. *Пятенко Ю.А.* // *Записки ВМО.* – 1965. – **94**, № 6. – С. 655.
46. *Урусов В.С.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. Геол.* – 1991. – № 5. – С. 3.
47. *Niggli P.* *Von der Symmetrie und den Baugesetzen der Kristalle.* – Leipzig, 1941.
48. *Галиулин Р.В., Сигалев С.Е.* // *Докл. АН СС.* – 1987. – **293**, № 1. – С. 99.
49. *Серезжин В.Н., Пушкин Д.В., Серезжина Л.Б.* // Там же. – 2007. – **413**, № 1. – С. 60.
50. *Helner E., Sowa H.* *Physics Data.* 1985. Nr. 16 – 3. ISSN 0344 – 8401. – Karlsruhe.
51. *Доливо-Добровольский В.В.* // *Записки ВМО.* – 2002. – **131**, № 1. – С. 3.
52. *Зоркий П.М.* *Симметрия молекул и кристаллических структур.* – М.: МГУ, 1986.
53. *Filippini G., Gavezzotti A.* // *Acta Crystallogr.* – 1992. – **B48**, N 2. – P. 230.