

ОБЗОРЫ

УДК 548.0

**ПРАВИЛА ЧЕТНОСТИ И ДИСТОРСИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ
В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ****В.С. Урусов**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
кафедра кристаллографии и кристаллохимии
E-mail: urusov@geol.msu.ru*

Статья поступила 17 марта 2014 г.

Формулируется "закон четности координационных чисел": координационные полиэдры (КП) с нечетным числом вершин, за исключением 3 (КП — треугольник), встречаются гораздо реже, чем полиэдры с четным числом вершин. КП с нечетным числом вершин, за исключением треугольника, не могут быть правильными и имеют, по крайней мере, два разных сорта вершин и два набора межатомных расстояний. Главное и первое КЧ всегда сохраняет четность. Искажение КП за счет кристаллохимических причин стремится быть минимальным, подчиняясь правилам псевдосимметрии. Искажение КП приводит, при прочих равных условиях, к увеличению средней длины связи по сравнению с правильным полиэдром (теорема дисторсии). Величина удлинения среднего межатомного расстояния связана со степенью дисторсии линейной или, в случае очень сильного искажения, квадратичной зависимостью. Гистограммы частот распределений межатомных расстояний имеют положительное отклонение от закона нормального распределения Гаусса. Свободная молекула или комплексный ион, имеющие искажение, связанное с направленной конфигурацией химических связей или электронным эффектом типа Яна—Теллера для переходных металлов, сохраняют его и в кристаллической структуре. При полимеризации радикалов возникают специфические эффекты искажения, связанные с различным координационным окружением мостиковых и апикальных лигандов. Одно из наиболее общих правил искажения КП связано с менее симметричным и менее однородным окружением анионов по сравнению с катионами и большей поляризуемостью анионов. Важное исключение из этого правила образует группа соединений с так называемыми анион-центрированными тетраэдрами, в которых более симметричные позиции занимают, как правило, анионы в центре тетраэдров.

Ключевые слова: четные и нечетные координационные числа (КЧ) и полиэдры (КП), их сравнительная устойчивость и распространенность, правило четности первого КЧ, теорема дисторсии КП, зависимость среднего межатомного расстояния от степени дисторсии КП, рост дисперсии распределения с ростом расстояния при полимодальном распределении частот межатомных расстояний.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач кристаллохимии, стоящая перед ней с самого начала и не имеющая окончательного решения до сих пор, — предсказание вероятного образования тех или иных кристаллических структур для соединения заданного химического состава, или, иначе, установление правил запрета подобной возможности. Современные методы предсказания и моделирования кристаллических структур неорганических веществ могут быть выстроены в иерархическую схему [1], которая нуждается в постоянном совершенствовании и детализации.

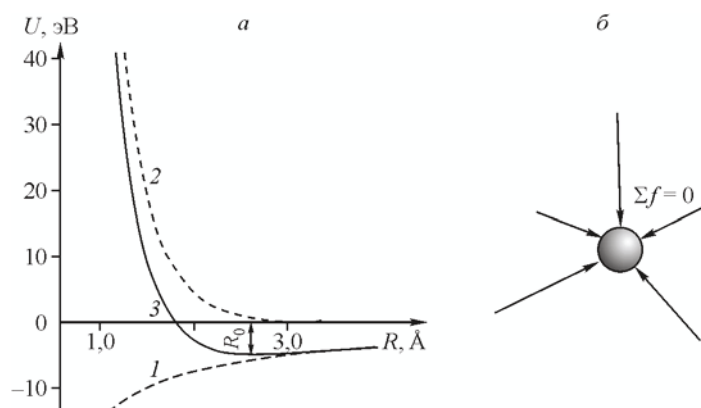


Рис. 1. Общий вид кривой потенциальной энергии межатомного взаимодействия (на примере кристалла KCl): 1 — притяжение; 2 — отталкивание; 3 — суммарная кривая взаимодействия с минимумом на расстоянии R_0 (а); схема действия и противодействия равных по величине и противоположно направленных сил в позиции атома; сумма сил в точке равновесия равна 0 (б)

Оценка относительной вероятности для ряда выявленных альтернативных структурных решений является другой стороной этой задачи. Поиск наиболее стабильной атомной конфигурации требует использования количественных методов расчета энергии межатомного взаимодействия в структуре кристалла данного химического состава: чем больше энергия таких взаимодействий, тем больше устойчивость, а максимум энергии сцепления атомов соответствует наиболее стабильной структуре [2].

Общей теоретической основой для всех типов взаимодействий в стабильном состоянии кристалла (или молекулы) является равенство нулю суммы сил притяжения и отталкивания f_i в позициях всех атомов структуры, занимающих положения локальных минимумов полной энергии взаимодействия: $\sum_i^n f_i = 0$, где $f_i = -(\partial U / \partial R_i)_{R_0}$, U — потенциал взаимодействия "центрального" (произвольно выбранного) атома с его соседями, в первом (и грубом) приближении с n его ближайшими соседями, составляющими его КЧ (рис. 1)*. Это требование означает, что в равновесной позиции атома, обозначенной R_0 , сходятся равные и противоположно направленные друг к другу силы взаимодействия f_i его со всеми соседями. С этой точки зрения равновесное положение атома всегда является центром симметрии, точнее, антисимметрии для сил, удерживающих его в соответствующей потенциальной яме. Таким образом, можно сказать, что именно силовые поля вокруг атомных центров, их симметрия и их взаимодействие между собой являются причиной образования и сохранения дальнего порядка в кристаллах. Эта точка зрения совпадает с интуитивно широко принятым и распространенным эмпирическим обобщением (правилом П. Ниггли, см. ниже), согласно которому в первую очередь в существенно ионной кристаллической структуре заполняются высокозаряженными атомами (ионами) те позиции, которые имеют наименьшие кратности и наиболее высокую точечную симметрию, а также в наибольшей степени соответствуют собственной симметрии самих атомных частиц. Остальные позиции "достаются" менее заряженным атомам, которые вынуждены подчиняться симметрии более сильных центров (более глубоких потенциальных ям).

В последнее время подобная точка зрения отстаивается С.В. Борисовым и его сотрудниками [3, 4]. Частной, но достаточно важной стороной этой задачи является установление и по возможности объяснение тех эмпирических наблюдений и правил, которые описывают поведение и геометрические свойства основных структурных единиц любого кристалла — координа-

* На самом деле здесь в явном виде участвуют только короткодействующие силы. Если же речь идет об электростатических зарядах на атомах (ионах), то по существу их кулоновские взаимодействия захватывают всю бесконечную кристаллическую решетку, и суммирование не ограничивается n ближайшими соседями.

ционных полиэдров (КП), в которые помещаются атомы (ионы) в кристаллических структурах, — и их главных характеристик — чисел вершин, или координационных чисел (КЧ), т.е. чисел ближайших соседей, окружающих данный (центральный) атом [5]. Традиционно принято считать, что в центре КП находится катион (вообще положительно заряженный атом), а в вершинах — анионы (или вообще отрицательно заряженные лиганды). Такая классическая картина обладает большой долей условности, но общепризнано, что она является наиболее удобной и понятной большинству современных исследователей [6]. Отдельные отступления от этой схемы будут упомянуты ниже.

Помимо эмпирически установленного факта преобладания четности КЧ, проблема искажения (дисторсии) КП вызвала к себе интерес исследователей неоднократно, однако систематизации правил и закономерностей этих наблюдений, насколько известно автору, еще не было сделано. Задача настоящей работы — сформулировать в форме нескольких обобщений и теорем основные правила и тенденции распространенности и дисторсии КП.

ПРАВИЛО ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПОЛНОСИММЕТРИЧНЫХ (ГОЛОЭДРИЧЕСКИХ) ГРУПП СИММЕТРИИ

Сейчас уже нет сомнений в том, что различные системы симметрии (сингонии) и пространственные группы симметрии далеко не все одинаково пригодны для кристаллизации химических соединений и, следовательно, имеют очень разные распространенности в сообществе кристаллов [7—9]. Общим и вполне доказанным правилом (законом) является преимущественное распространение голоэдрических (полносимметричных) видов симметрии и пространственных групп во всех сингониях — от кубической до триклинной. Так, при практически полном отсутствии кристаллических структур, описываемых несколькими пространственными группами симметрии, имеется около 10 % всех групп, в которых кристаллизуется почти 2/3 всех известных и собранных в современные банки данных неорганических структур.

Как следует со всей определенностью в результате анализа подобных и постоянно обновляемых статистических данных по кристаллическим структурам неорганических веществ и минералов, наиболее распространенные пространственные группы, а именно 20 из 230, с частотой встречаемости больше 1 %, почти все, за несколькими исключениями, относятся к семи голоэдрическим классам симметрии во всех семи сингониях, т.е. все они обладают центром симметрии (табл. 1). Эти группы описывают почти 64 % всех изученных кристаллических структур. В общей сложности менее четверти из 230 (219)* пространственных групп достаточны для описания более 80% структур неорганических кристаллов.

ПРАВИЛА И ТЕОРЕМЫ ЧЕТНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ

Теорема 1. *КП с четным числом вершин встречаются гораздо чаще, чем полиэдры с нечетным числом вершин, за исключением относительной распространенности трех вершин (КП — треугольник).*

Объяснение этому эмпирическому факту частично уже было дано раньше: существование центра симметрии ведет к четному числу вершин КП. При этом условии атом помещается в позицию центра симметрии, где на него действуют антисимметричные пары сил (противоположно направленных векторов), и закон сложения сил автоматически обеспечивает равенство нулю суммарной силы, действующей на него со стороны соседей. Это отвечает условию равновесия (минимума энергии взаимодействия атома в центре КП с его соседями). Отсутствие центра симметрии не всегда запрещает выполнение этого условия. Например, в любом (в том числе неправильном) треугольнике эту роль играет центр тяжести, который совпадает с точкой пересечения медиан треугольника (рис. 2). Доказательство равенства противоположных сил в центре тяжести дано в подписи к рис. 2.

* 219 пространственных групп не включают 11 энантиоморфных "двойников". Есть разумные основания думать, что среди неорганических соединений распространенность каждого из "двойников" одинакова.

Т а б л и ц а 1

Наиболее заселенные (частота встречаемости > 1 %) пространственные группы симметрии в неорганической кристаллохимии*

№ пр. гр.	Пр. гр.	Частота, %	Ранг	№ пр. гр.	Пр. гр.	Частота, %	Ранг
2	$P\bar{1}$	4,1(3,5)	6	136	$P4_2/mnm$	1,0 (1,2)	21
11	$P2_1/m$	1,2 (1,1)	16—18	139	$I4/mmm$	4,0 (4,5)	5
12	$C2/m$	3,4 (3,1)	7—8	148	$R\bar{3}$	1,4 (1,3 ₃)	15
14	$P2_1/c$	7,3 (6,4)	2	164	$P\bar{3}m1$	1,0 (1,0)	20
15	$C2/c$	3,8 (3,4)	9—10	166	$R\bar{3}m$	2,5 (2,8)	12
47	$Pmmm$	1,0 (0,7)	22	167	$R\bar{3}c$	1,7 (1,6 ₃)	14
61	$Pbca$	1,0 (0,8)	21	176	$P6_3/m$	1,2 (1,1 ₃)	16—18
62	$Pnma$	7,4 (7,4)	1	194	$P6_3/mmc$	3,4 (3,9)	9—10
63	$Cmcm$	1,9 (2,2)	14	221	$Pm\bar{3}m$	3,0 (3,1)	11
123	$P4/mmm$	2,0 (1,6)	13	225	$Fm\bar{3}m$	5,6 (6,0)	3
129	$P4/nmm$	1,2 (1,4)	16—18	227	$Fd\bar{3}m$	5,0 (5,6)	4

*Таблица обновлена по сравнению с работой [9] благодаря новой коллекции данных ICSD-2014, любезно сообщенных автору проф. В.Н. Сережкиным (Самарский государственный университет). В ней находится более 157000 структурных данных, т.е. значительно больше, чем в ICSD-2006, в котором было немногим более 100000 данных [9]. Новые частоты встречаемости пр. гр. даны в скобках. Подтверждается отмеченная в [9] тенденция роста частот высокосимметричных пр. гр. по сравнению с низкосимметричными с ходом времени.

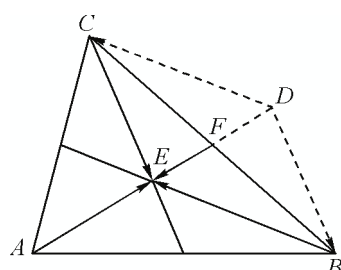


Рис. 2. Точка пересечения E медиан (центр тяжести) неправильного треугольника совпадает с точкой равновесия противоположно направленных и равных сил (отрезки $AE:EF = 2:1$, $AE = -ED$)

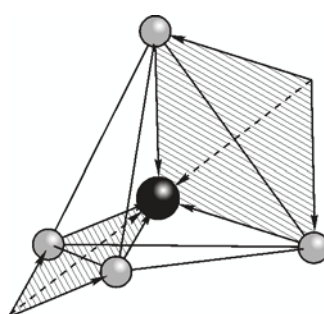


Рис. 3. Построение (по правилу параллелограмма) равновесия пар силовых векторов в центре тяжести тетраэдра. Для двух других пар силовых векторов (в перпендикулярных симметрически эквивалентных плоскостях) построение аналогично

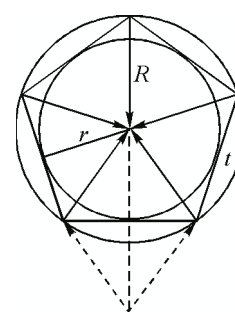


Рис. 4. Отсутствие равновесия сил в центре тяжести правильного пятиугольника: $R \neq 2r$

Подобное пересечение четных осей или осей 3 и плоскостей, помещающее атом в специальную позицию (центр тяжести), приводит к (анти)симметрической эквивалентности силовых векторов, действующих на центр КП, как в случае правильного тетраэдра (рис. 3). Это справедливо для любого прямоугольника, шестиугольника и других простых полигонов, кроме правильного

пятиугольника, семиугольника и других плоских фигур с нечетными осями симметрии. Так, в пятиугольнике коллинеарные и противоположно направленные к центру (выходу оси 5-го порядка) силовые векторы не равны друг другу: $R \neq 2r$, где R — радиус описанной и r — радиус вписанной окружности (см. рис. 4). Отношение $R/2r = (\sqrt{5} - 1)/2 = \tau - 1 \approx 0,618\dots$, где τ — так называемое "золотое число". Поскольку число τ — иррациональное, то в центре тяжести пятиугольника не может существовать полного равновесия сил. В некоторой области вокруг центра пятиугольника радиусом $\leq 0,382R$ может находиться точка равновесия сил, действующих на него со стороны всех (ближайших) соседей. Этот факт несовпадения геометрического центра и центра тяжести (центра действия сил) является дополнительным основанием для запрета поворотных осей 5, 7 и т.д. в классической кристаллографии.

Давно известно, что законы и правила четности играют большую роль в кристаллографии и кристаллохимии. Еще в 1891 г. Е.С. Фёдоров показал, что только пять топологически различных типов выпуклых многогранников, грани которых попарно равны и параллельны, могут заполнять без промежутков все трехмерное пространство. Он назвал их три-, тетра-, гекса- и гептапараллелоэдрами: в наиболее симметричных формах это куб (3 пары параллельных граней, 8 вершин, 12 ребер), гексагональная призма (4 пары граней, 12 вершин, 18 ребер), ромбододекаэдр (6 пар граней, 14 вершин, 24 ребра), кубооктаэдр или усеченный октаэдр (7 пар граней, 12 вершин, 24 ребра) и удлиненный (растянутый) гексапараллелоэдр с четырьмя шестиугольными и восемью ромбическими гранями (6 пар граней, 18 вершин, 28 ребер). Путем аффинных преобразований, т.е. однородных растяжений и сжатий или сдвигов, а также путем удлинения или укорочения параллельных ребер, можно заполнить все пространство с геометрией более низкой симметрии, чем кубическая или гексагональная. По этой причине "Мир кристаллов", по Фёдорову, делится на кубическое (тетрагональное) и гексагональное "царства", которые ведут свое происхождение от многогранников высшей симметрии — трипараллелоэдра (куба) и тетрапараллелоэдра (гексагональной призмы): "все кристаллы псевдотетрагональны или псевдогексагональны" (так называемый закон "кристаллографических пределов Фёдорова" [10]). Понижение симметрии (диссимметризация) производных от наиболее симметричных прототипов структур может быть описано как псевдосимметрия [11]. Соотношения симметрии прототипа и псевдоструктуры обычно описываются как связи между группой и подгруппой, ограничивающие возможные атомные смещения в соответствии с кратностями позиций правильных систем точек (ПСТ). Ясно, что подобные геометрические преобразования не нарушают правил четности, хотя они могут приводить к потерям centrosимметричности.

Эмпирические факты четности КЧ были отмечены очень давно, еще в начале прошлого века при создании А. Вернером стереохимии комплексных соединений [12] и чуть позже, на заре кристаллохимии, когда, по-видимому, впервые в 1916 г. В. Коссель [13] отметил преобладание четных КЧ и связал этот факт с максимумом энергии решетки. Так, он предполагал, что ионы типа $[M^{3+}X_5]^{2-}$ с симметрией $5m$ должны быть нестабильны и переходить в сочетание ионов $[M^{3+}X_4]^{1-}$ (тетраэдр или плоский квадрат) и $[M^{3+}X_6]^{3-}$ (октаэдр). Правда, при этом предполагалось, что главный вклад в различие геометрии комплексов дает отталкивание между собой отрицательных ионов. По подобным причинам возможность появления КЧ 5 или 7 вообще отрицалась. Позднее эти выводы были развиты и детализированы в работах А.Ф. Капустинского [14, 15], Р. Мензиса [16], А. Ван Аркеля, де-Бура [17] и Ю.В. Ходакова [18] и подхвачены А.Е. Ферсманом в его крупных обобщениях по кристаллохимии и геохимии [19]. Он сделал следующий общий вывод: "Четность и вытекающие из нее явления симметрии являются геометрическим выражением стойкости системы и, следовательно, ее энергетики".

КП представляет собой, как правило, выпуклый многогранник. Известно, что все выпуклые многогранники, не обязательно правильные, подчиняются формуле Л. Эйлера:

$$F - E + V = 2, \quad (1)$$

где F — число граней; E — число ребер; V — число вершин. В другой форме

$$V - 2 = E - F. \quad (2)$$

Из равенства (2) следует, что если число вершин V — четное, как во всех параллелоэдрах Фёдорова, то разность $(E - F)$ есть также четное число, т.е. либо и число ребер, и число вершин — оба четные, либо они оба нечетные. Для всех параллелоэдров выполняется первое условие. Можно дополнить формулу Эйлера (1) рядом простых условий. В частности, для полиэдров с треугольными гранями существует следующее соотношение между числом граней и ребер:

$$3F = 2E. \quad (3)$$

Отсюда следует, что

$$F = 2(V - 2) \quad (4)$$

и

$$E = 3(V - 2). \quad (5)$$

Из условий (4) и (5) следует, что при четном числе вершин ($V \geq 4$) триангулированного многогранника число его граней и ребер также четное. Из этих условий на первый взгляд выпадают такие полиэдры, как куб (тетрагональная призма) и тригональная призма, которые имеют прямоугольные грани (квадратные — для куба): все грани для первого и три из пяти — для второго. Кроме того, им не подчиняется и ромбододекаэдр, все грани которого — ромбы. Однако прямоугольные грани и ромбы мысленно легко можно превратить в удвоенное число треугольных граней рассечением каждого прямоугольника по диагонали и ромба — по медиане. Проверим это на примере куба (или тетрагональной призмы) с $V = 8$. Триангуляция его граней требует мысленного добавления шести диагональных ребер на каждой грани. Из уравнений (4) и (5) получаем, что удвоенное число граней равно 12, а число ребер — 18. Переход к правильному числу граней вычитанием "мнимых перегородок" дает $F = 6$ и к правильному числу ребер $E = 12$, как и следовало ожидать из условия для полиэдра с квадратными (прямоугольными) гранями: $2F = E$.

Подобная операция для тригональной призмы с $V = 6$ требует мысленного рассечения каждой из трех вертикальных прямоугольных граней на два треугольника. Тогда мы получаем 8 треугольных граней и 12 ребер, что вполне соответствует условиям (4) и (5). Правильные числа граней ($F = 5$) и ребер ($E = 9$) получаются после вычитания трех "мнимых" граней и трех "мнимых" ребер. Этот результат соответствует требованию (2), чтобы оба числа — граней и ребер — при четном числе вершин были одновременно четными или нечетными. Тригональная призма является единственным примером для полиэдров с четным числом вершин и нечетными числами граней и ребер.

Кубооктаэдр связан непрерывными переходами через серию усеченных по вершинам плоскостями (100) октаэдров с правильным октаэдром, с одной стороны, и усеченных по вершинам кубов плоскостями (111) с правильным кубом, с другой стороны, как двумя предельными случаями этих преобразований. Обе усеченные формы многогранников имеют $V = 24$, $F = 14$ и $E = 36$, однако в усеченном октаэдре 6 квадратных граней и 8 шестиугольных, а в усеченном кубе — 8 треугольных граней и 6 восьмиугольных. Длины ребер в шестиугольных и восьмиугольных гранях в общем случае не одинаковы (они равны друг другу попарно) и только, когда шестиугольная грань вырождается в правильный треугольник, а восьмиугольная грань — в квадрат, тогда возникает правильный кубооктаэдр. Его можно представить себе как такой гибрид куба и октаэдра, в котором обе простые формы полностью сохраняют геометрию и число граней. (При другом сочетании тех же двух полиэдров, когда грань куба (100) срезается гранью октаэдра (111), возникает другой распространенный "гибридный" КП — ромбододекаэдр (рис. 5), в котором при 12 ромбических гранях имеется 14 вершин, из которых 8 происходят от вершин исходного куба, а 6 остаются от октаэдра.)

Напомним также о симметричной связанности гранных, реберных и вершинных форм [20]. В каждом виде симметрии произведение числа граней (ребер, вершин) любой простой формы на максимальную величину симметрии n соответствующей грани (ребра, вершины) есть

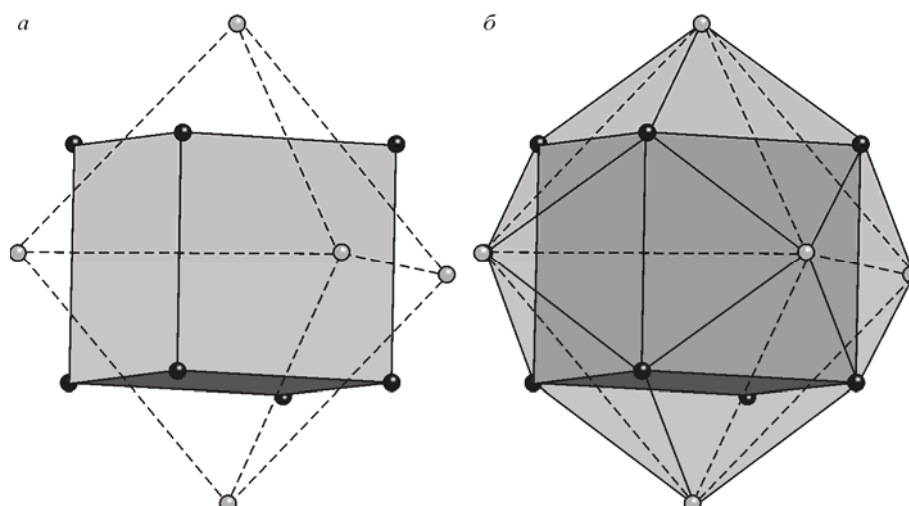


Рис. 5. Построение ромбододекаэдра как комбинации куба и октаэдра. Выделены два типа вершин: 8 — происходящих от куба и 6 — происходящих от октаэдра

Т а б л и ц а 2

Характеристика связей между симметрией элементов куба и порядком его симметрии

Элемент куба	Симметрия элемента и ее порядок n_i	Число граней, ребер, вершин F, E, V	Порядок симметрии вида $m\bar{3}m (N)$
Грань (100)	$4mm; n_F = 8$	6	$8 \times 6 = 48$
Ребро $[001]$	$2mm; n_E = 4$	12	$4 \times 12 = 48$
Вершина $\cdot 111$	$3m; n_V = 6$	8	$6 \times 8 = 48$

константа, равная порядку симметрии G данного вида*:

$$Fn_F = En_E = Vn_V = G. \quad (6)$$

Табл. 2 иллюстрирует это правило на примере куба. Плоскости отражения, поворотная ось 2-го порядка и центр симметрии (инверсия) имеют порядок 2, т.е. размножают некоторую точку (позицию структуры) вдвое. Сочетание этих элементов симметрии дает другие числа порядков, но снова четные (см. табл. 2). В итоге во всех 32 классах симметрии внешних форм кристаллов, относящихся к семи кристаллическим системам (сингониям), наиболее распространенными для неорганических кристаллов и минералов являются так называемые голоэдрические, максимально симметричные классы, обладающие центрами симметрии наряду с полным набором разрешенных для данного класса других элементов симметрии. Именно эти обстоятельства приводят к преобладанию среди структурных элементов, в частности среди КЧ, четных значений и являются обоснованием правила четности КЧ.

В табл. 3 приводится список основных полиэдров с четным числом вершин, среди которых все правильные тела Платона (рис. 7) и некоторые полуправильные тела Архимеда, а также те основные КП, которые имеют кристаллохимическое значение. Во всех этих примерах КП имеют высшую (идеальную симметрию) и все вершины эквивалентны друг другу, за исключением двух случаев — тригонального додекаэдра (называемого также додекаэдром Сиамеса, или плосконосим дисфеноидом) с $КЧ = 8 = 4 + 4$ (см. рис. 6) и ромбододекаэдра с $КЧ = 14 = 8 + 6$ (см. рис. 5). Кроме того, все эти фигуры, за исключением тригональной призмы, имеют четное число граней и четное число ребер, как показано в табл. 3.

* Это позволяет нам переписать уравнение Эйлера (1) в форме, содержащей только симметричные характеристики отдельных элементов полиэдра и его собственный полный порядок симметрии:

$$(n_F)^{-1} - (n_E)^{-1} + (n_V)^{-1} = 2/G. \quad (7)$$

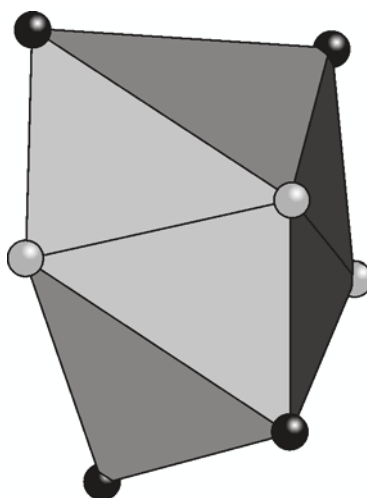


Рис. 6. Додекаэдр Сиамеса с двумя типами 8 вершин: 4 из них связывают между собой 4 треугольных грани, а 4 другие связывают 3 треугольных грани

Т а б л и ц а 3

Наиболее распространенные координационные полиэдры с четным числом вершин V

V, F, E	Координационный полиэдр	Идеальная симметрия
2	Гантель	$2m$
4, 4, 6	Тетраэдр	$\bar{4}3m$
4	Квадрат	$4mm$
6, 8, 12	Октаэдр	$m\bar{3}m$
6, 5, 9	Тригональная призма	$\bar{6}m2$
8, 6, 12	Куб (тетрагональная призма)	$m\bar{3}m, 4mm/m$
8, 12, 18	Додекаэдр Сиамеса	$\bar{4}2m$
8, 10, 16	Квадратная антипризма	$\bar{4}2m$
12, 14, 24	Гексагональная антипризма	$\bar{6}m2$
12, 14, 24	Икосаэдр	$m\bar{5}m$
12, 12, 24	Усеченный тетраэдр	$\bar{4}3m$
12, 18, 28	Кубооктаэдр	$m\bar{3}m$
12, 18, 28	Гексагональный кубооктаэдр	$\bar{6}m2$
14, 12, 24	Ромбододекаэдр	$m\bar{3}m$

Теорема 2. КП с нечетным числом вершин, за исключением треугольника, и с четным числом вершин, кратным числам 5 и 7, не могут быть правильными многогранниками (за одним кажущимся исключением) и имеют, по крайней мере, два разных сорта вершин и два набора межатомных расстояний.

Объяснение: кратности эквивалентных позиций (ЭП) образуют последовательный ряд четных чисел $s_i = (1), 2, (3), 4, 6, 8, 12, 16, 18, 24, 48, 96, 192$, которые в каждой группе обратно пропорциональны порядкам n_i точечной симметрии ЭП: $s_i n_i = g = \text{const}$, где g — порядок соответственной точечной группы. Отсюда $n_i = g/s_i$. Поэтому из факта, что s_i и g — два набора в основном четных чисел, следует, что позиционная симметрия n_i — в идеальном случае также четное число из того же набора чисел. Отсюда также следует, что число эквивалентных соседей (связанных симметрией центра) в вершинах КП, т.е. КЧ, должно быть равным или кратным n_i ЭП, т.е. четным (но обычно не больше 16). Нечетными исключениями в этом ряду являются

КП с составными нечетными или четными КЧ

КЧ	КП	Идеальная симметрия
$3 = 2 + 1 = 1 + 1 + 1$	Треугольник	$3m$
$5 = 3 + 2$	Тригональная бипирамида	$\bar{3}m$
$7 = 6 + 1$	Одношапочный октаэдр	$3m$
$7 = 8 - 1$	Усеченная квадратная антипризма	1
$7 = 6 + 1$	Одношапочная тригональная призма	$mm2$
$8 = 6 + 2$	Двухшапочная тригональная призма	$mm2$
$8 = 4 + 4$	Додекаэдр Сиамеса	$\bar{4}2m$
$9 = 6 + 3$	Трехшапочная тригональная призма	$\bar{6}m2$
$9 = 8 + 1$	Одношапочная квадратная антипризма	$\bar{4}$
$10 = 8 + 2$	Удлиненная четырехугольная бипирамида	$4mm/m$
$10 = 12 - 2$	Дважды косо усеченный икосаэдр	1
$11 = 12 - 1$	Усеченный икосаэдр	1
$13 = 12 + 1$	Добавление вершины к искаженному икосаэдру	1
$14 = 12 + 2$	Пятиугольная призма с двумя дополнительными "полярными" атомами	$5mm$
$14 = 8 + 6$	Ромбододекаэдр	$m\bar{3}m$

только числа 1 и 3, и из него выпадают также все простые нечетные числа и все четные числа, имеющие в качестве делителей нечетные числа 5, 7, 11, 13 и др. (но не $9 = 3^2$). Поэтому нечетные КЧ = 5, 7, 9, $10 = 2 \times 5$, 11, 13, $14 = 2 \times 7 = 2 \times 5 + 4$ и т.д. могут быть только сложными (или составными), т.е. состоящими из двух или более отдельных групп КЧ = КЧ₁ + КЧ₂ + Соответствующие им КП представляют собой сложные фигуры, образованные из простых путем усечения (или добавления) отдельных вершин, обычно с понижением позиционной симметрии.

Перечень наиболее распространенных КП с нечетными и четными составными КЧ приведен в табл. 4. Можно видеть, что, за немногими исключениями, эти КП не имеют центров симметрии. В эту таблицу добавлены два четных КП из табл. 3 — тригональный додекаэдр (додекаэдр Сиамеса) (см. рис. 6) и ромбододекаэдр (см. рис. 5, б), поскольку в них имеются два сорта неэквивалентных между собой вершин: в первом случае в четырех вершинах сходится 5, а в других четырех — 4 ребра (см. рис. 6), во втором случае (см. рис. 5, б) в восьми вершинах сходится 4 ребра (4 острых угла ромбов), а в остальных шести — 3 ребра (три тупых угла ромбов). Заметим, что во всех составных КЧ либо обе их составляющие четные, либо второе из слагаемых КЧ₂ равно 1 или 3, т.е. разрешенным симметрией нечетным числам. Во всех случаях главной составляющей составного КЧ является первое и всегда четное КЧ₁. Это является еще одним подтверждением "правила четности КЧ", которое может рассматриваться как общее проявление стремления кристаллической структуры к достижению равновесия (баланса сил притяжения и отталкивания). Соответствующие им КП имеют, как правило, более низкую симметрию, чем приведенные в табл. 2, и не имеют центров симметрии, за исключением ромбододекаэдра, который представляет из себя сочетание куба (КЧ₁ = 8) и октаэдра (КЧ₂ = 6) (см. рис. 5, б). Оба исходных полиэдра имеют высшую кубическую симметрию $m\bar{3}m$, которую они передают составному КП (см. рис. 5, б).

Среди этих многогранников есть икосаэдр с "запрещенными" в кристаллографии осями 5-го порядка (см. рис. 7, з). В отличие от идеального кубооктаэдра, где центральный атом того же размера, что и атомы в вершинах, в икосаэдре расстояние до центра составляет $0,951a$ (a — диаметр атома в вершине), т.е. если все атомы одинакового размера, это неизбежно приводит к

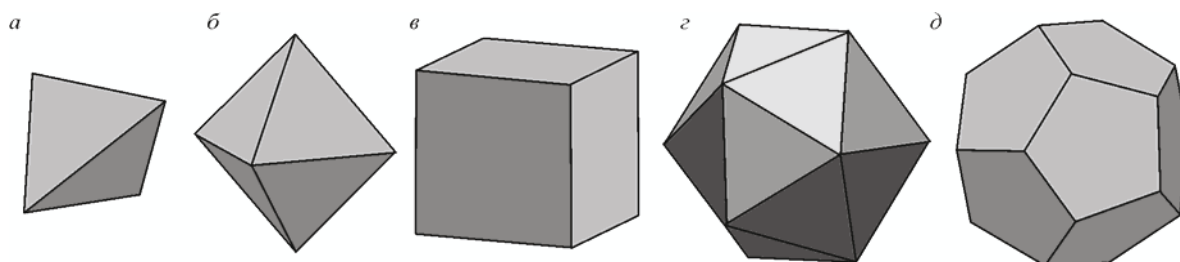


Рис. 7. Пять правильных тел Платона: тетраэдр (а), октаэдр (б), куб (в), икосаэдр (г) и пентагон-додекаэдр (д).

Две последние фигуры имеют поворотные оси 5-го порядка, "запрещенные" в классической кристаллографии

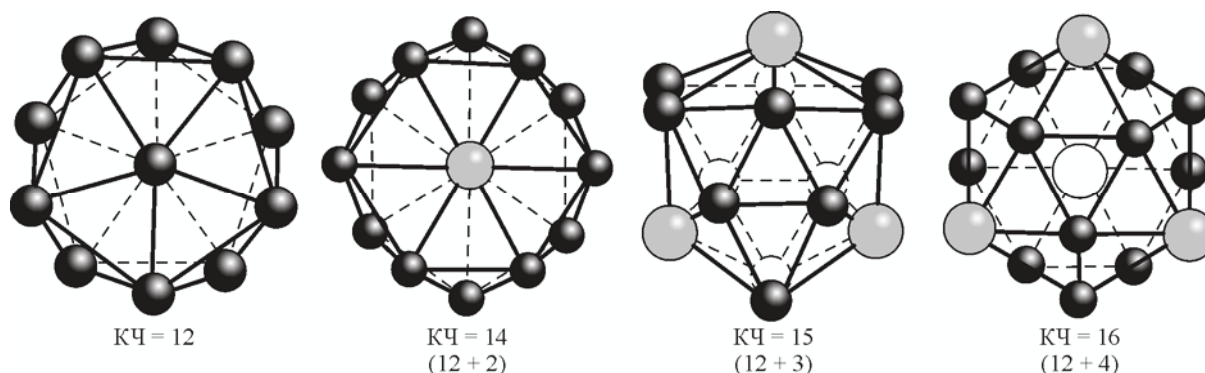


Рис. 8. Производные от икосаэдра полиэдры с большим числом вершин (полиэдры Франка—Каспера). Крупные шары обозначают центры шестиугольных граней

деформации центрального атома (сокращению его размера). Хотя в результате такой деформации икосаэдр занимает меньший объем (более компактный, чем кубооктаэдр), он не образует в пространстве однородной плотнейшей укладки без промежутков и не может играть той же роли в теории плотнейших упаковок одинаковых сфер, как кубооктаэдр. Именно поэтому этот двенадцативершинник с 20 треугольными гранями, которые сходятся по пять на поверхности КП, встречается в сложных кристаллических структурах, например, в структурах интерметаллидов [21] или квазикристаллов [20], в качестве отдельных структурных элементов в комбинации с другими КП с треугольными гранями и КЧ = 14, 15 и 16 (многогранники Франка—Каспера [21] (см. табл. 4 и рис. 8).

16-Вершинник называется также фриауэровским многогранником. Вершины в этих многогранниках не эквивалентны друг другу, поскольку в них имеются как 5-кратно-, так и 6-кратно-координированные вершины, и поэтому их КЧ во всех этих случаях является составным: КЧ = 14 (12 + 2), КЧ = 15 (12 + 3), КЧ = 16 (12 + 4); здесь в скобках на втором месте стоит число вершин, окруженных шестью треугольными гранями. "Отбрасывание" шестисвязных вершин приводит к усеченным многогранникам с КЧ = 12: из 16-вершинника получается усеченный тетраэдр, из 15-вершинника — усеченная тригональная призма (с 12 вершинами, 3 гексагональными боковыми гранями и по 4 треугольные грани сверху и снизу, 2 из которых торцевые), из 14-вершинника — гексагональная антипризма. Многогранники с КЧ = 13 и КЧ > 16 и с треугольными гранями не существуют [21].

Столь характерный для объемно-центрированной упаковки ромбододекаэдр с КЧ = 14 (8 + 6), который, будучи "дважды четным", играет важную роль в качестве второго КЧ числа в большинстве неорганических структур: это так называемое "правило 14 соседей" [22]. Приведенные в табл. 4 данные являются еще одним подтверждением "правила четности КЧ", которое может рассматриваться как общее проявление стремления кристаллической структуры к достижению равновесия (баланса сил притяжения и отталкивания), ибо главной составляющей составного КЧ во всех случаях является первое и всегда четное КЧ₁.

ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ СИММЕТРИЙ КЮРИ И ФАКТОР ТОЛЕРАНТНОСТИ ГОЛЬДШМИДА

Теорема 3 (правило Ниггли о псевдосимметрии). В соответствии с известным принципом суперпозиции симметрий (принципом Кюри) ближайшее окружение некоторой частицы (структурной единицы) с симметрией G "выбирает" из набора ЭП те, которые имеют соответствующие кратности, и взаимодействует с полем кристалла таким образом, что симметрия положения частицы стремится быть максимально близкой к ее исходной симметрии, но в большинстве случаев является подгруппой J группы G (принцип минимальной диссимметризации) [23—25].

Общее объяснение таково: сосуществование в одной кристаллической структуре разных КП требует приспособления их элементов (ребер, граней) друг к другу, которое часто происходит с искажением правильности КП. Впервые, вероятно, характер такого приспособления был выражен *принципом толерантности* В.М. Гольдшмидта [26]. Он показал на примере структуры типа перовскита для многочисленных соединений состава ABX_3 , что идеальная кубическая структура существует при значении фактора толерантности $t = \sqrt{2}R_{BX}/R_{AX} = 1$, где R_{BX} — межатомное расстояние В—Х в октаэдре; R_{AX} — межатомное расстояние А—Х в кубооктаэдре, имеющих общие ребра*. Если значение t существенно отклоняется от 1, то возникает искажение структуры перовскита, приводящее к понижению симметрии (появлению тетрагональной, ромбической, моноклинной и других модификаций). При еще большем отклонении t от 1 в большую или меньшую стороны структурный тип перовскита сменяется другими структурными типами (кальцита, арагонита, ильменита и др.), образуя серию морфотропных переходов. Концепция толерантности может быть легко распространена на другие стехиометрические типы соединений, например, A_2BX_4 (структурные типы шпинели, оливина, фенакита) [27]. Как было показано на многих примерах в книге [28], природа так называемой "Второй главы" кристаллохимии силикатов Н.В. Белова для крупных катионов с радиусом больше 1 Å легко объясняется на основе принципа толерантности: ребро октаэдра или иного полиэдра с $KЧ \geq 6$ для крупного катиона совместимо с парой связанных вершинами тетраэдров Si_2O_7 , в отличие от классической "брэгговской" кристаллохимии, в которой ребра мелких октаэдров легко совмещаются с ребрами одиночных SiO_4 -тетраэдров. В более общем смысле концепция Белова сводилась к тому, что упорядоченная симметрией система "жестких" катионных полиэдров подчиняет себе геометрию более гибких, часто полимеризованных, с подвижными мостиковыми связями анионных радикалов. Сейчас мы можем связать в единую логическую цепь эти теоретические построения Н.В. Белова и его учеников с представлениями о сферах действия СД П. Ниггли (см. выше) и модель периодических цепей катионных полиэдров С.В. Борисова [3, 4], в которой та или иная плотная упаковка катионов играет основную роль в организации остального мотива структуры.

В результате всеобщего действия принципа толерантности подавляющая часть встречающихся в реальных кристаллических структурах КП является теми или иными псевдосимметричными производными тех идеальных фигур, которые собраны в табл. 2 и 3. Например, реальная симметрия тетраэдра SiO_4 в структурах силикатов и кремнезёмов почти никогда не отвечает идеальной симметрии $\bar{4}3m$ (за исключением кубической структуры β -кristобалита SiO_2); в большинстве случаев реальная симметрия отвечает одной из подгрупп этой точечной группы ($32, 2, m, 1$), хотя среднее отклонение индивидуальных расстояний Si—O от среднего составляет всего около 0,05 Å, что соответствует *принципу минимальной диссимметризации* [1].

То же относится и к октаэдрическому окружению Si в силикатах: симметрия SiO_6 -групп ниже симметрии идеального октаэдра ($m\bar{3}m$) и отвечает одной из ее подгрупп ($\bar{3}m, \bar{3}, 3, mmm, \bar{1}, 1$), а угол O—Si—O изменяется в интервале 81—99° вокруг идеального значения 90° [30].

* Если межатомные расстояния заменяются на суммы стандартных (октаэдрических) радиусов, то фактор толерантности $t = \sqrt{2}(r_B + r_X)/(r_A + r_X)$ для кубической структуры становится близким к значению 0,9.

Число примеров псевдосимметрии структурных единиц в кристаллах может быть продолжено почти без ограничений. Существует большая научная литература, в той или иной степени затрагивающая этот вопрос и ведущая свое начало от работ классиков кристаллохимии и кристаллографии (Фёдорова, Гольдшмидта, Полинга, Вернадского и др.). Приведем для примера следующее забытое высказывание П. Ниггли [27]: *"Можно построить ряды замещения и деформации, показывающие, что некоторые низкосимметричные конфигурации представляют только видоизменение более высокосимметричных, образовавшихся за счет небольших изменений идеального случая с максимальной симметрией"*.

Следствие из правила Ниггли: *В кристаллических структурах в первую очередь заселяются те позиции (позиции Уайкова), которые обладают малой кратностью и высокой точечной симметрией, и лишь после их заселения начинается заполнение позиций с более высокой кратностью и более низкой симметрией.*

Это важное следствие долгое время остававшееся без должного внимания, по всей вероятности, до работы автора [31], объясняет много эмпирических фактов: 1) наиболее симметричные позиции любой пространственной группы не остаются "пустыми", они всегда заселены атомами того кристаллического вещества, которое "выбирает" данную пространственную группу; 2) если в данном веществе есть разные атомы (ионы), то в более симметричных позициях обычно располагаются те атомы, которые несут более высокие заряды (большую валентность); 3) во вторую (и следующие) очереди попадают атомы с меньшими валентностями (зарядами). Если привлечь представления о размерах атомов (ионов), то можно заметить, что более мелкие атомы (обычно катионы) имеют преимущество в заселении более симметричных позиций.

Можно также напомнить, что П. Ниггли [25—27] в своих работах давно и настойчиво проводил идею о *сферах действия* (обобщенных областях Вороного, или специальных фундаментальных областях), исходя из следующего определения: *"сфера действия (СД), построенная вокруг точки А, охватывает все точки, которые ближе к данному А, чем к какой-либо другой точке, эквивалентной А. СД должны заполнять все пространство, занимаемое данной конфигурацией, без каких-либо свободных промежутков. Поэтому распределение точек по СД в наиболее общем случае будет представлять собой разделение пространства на эквивалентные выпуклые многогранники с конечными плоскими поверхностями"*. Ниггли указал, что "уже Делоне, Фёдоров, Вороной, Вульф и др. показали, что в трехмерных кристаллических точечных конфигурациях СД только эквивалентных точек (А образуют одну обыкновенную пространственную решетку) представляют собой либо кубооктаэдры, кубы (гексаэдры), ромбододекаэдры, удлинненные ромбододекаэдры, гексагональные призмы с пинакоидом, либо те же тела, полученные из вышеуказанных путем аффинной деформации". Очевидно, эти выводы с точностью повторяют более ранние идеи Фёдорова о параллелоэдрах, заполняющих в параллельном положении все пространство.

Теорема 4 (теорема А.В. Шубникова о связи химической формулы и кристаллической структуры [33—35]). *Если в стехиометрическом индексе соединения хотя бы для одного из химических элементов появляется "кристаллографически запрещенное" число (5, 7, 9, 10, 11, 13 и т.д.), то этот химический элемент занимает в кристаллической структуре две или более неэквивалентные кристаллографические позиции.*

Опираясь на тот факт, что кратности ПСТ в пространственных группах — всегда четные числа (за исключением 1 и 3) и произведение кратности ПСТ n_i на величину их симметрии s_i равно максимальной симметрии сходственной точечной группы: $s_i n_i = g$ (7), А.В. Шубников [33] сформулировал правило, согласно которому наличие в стехиометрической формуле соединения хотя бы одного нечетного числа означает, что этот элемент (элементы) занимает (занимают) более чем одну кристаллографическую позицию. Он повторил свой первоначальный вывод 1922 г. [33] в дополнении к русскому переводу "Кристаллохимии" О. Гасселя под названием "Закон симметрии в кристаллохимии" [34], а затем использовал его в известной книге [35] в параграфе "Закон кратных отношений в структурной кристаллографии и химии". В качестве примера он приводил фосфорный ангидрид P_2O_5 , формулу которого предлагал записы-

вать в виде $P_2O_2O_3$ как "кристаллохимически" тройное соединение. Действительно, как показали дальнейшие рентгеноструктурные исследования, в различных кристаллических модификациях этого соединения атомы кислорода занимают несколько кристаллографически неэквивалентных положений, вплоть до четырех, но кратности их всегда меньше пяти. В другом примере, приведенном в работе [31], рассматривается структура кристалла PCl_5 с запрещенным индексом 5. Действительно, в этой структуре имеется два комплекса в отношении 1:1 — тетраэдрический катион и октаэдрический анион: $2PCl_5 = (PCl_4)^+ + (PCl_6)^-$, расположение которых повторяет структурный тип $CsCl$, где каждый катион имеет в ближайшем окружении 8 анионов. В более сложных случаях большинство или даже все атомы с "неудобным" индексом 5 располагаются по различным позициям, кратность которых не превышает 2. Таковы полиморфные модификации силиката алюминия Al_2SiO_5 : ромбический силлиманит $Al_2SiO_1O_2O_3O_4$, ромбический андалузит $Al_2SiO_1O_2O_3O_4$ и триклинный кианит $Al_4Si_2O_1O_2O_3O_4O_5O_6O_7O_8O_9O_{10}$. В минералах и многочисленных соединениях со структурной пироклора $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ атомы кислорода имеют "неудобный" индекс 7. Поэтому в структурной формуле пироклоров всегда обособляется "особый" атом O' , который окружен по тетраэдру только атомами типа A^{2+} : $A_2B_2O_6O'$. Это резко отличает его от остальных шести атомов O , в окружении которых находятся 2 атома B^{5+} и 2 атома A^{2+} .

Кристаллохимические формулы, в которых указаны все неэквивалентные позиции атомов*, автор предложил называть "шубниковскими формулами" [36], чтобы подчеркнуть тот фундаментальный и пионерский вклад, который внес А.В. Шубников в понимание непосредственной связи между химической формулой вещества и его кристаллической структурой. Позже другие ученые приходили к подобным выводам, но не делали ссылок на приоритет Шубникова. Так, Ниггли [25] писал: "Отношения (кратностей ПСТ — В.У.) могут быть выражены только какими-либо цифрами из следующего ряда: 1:2:3:4:6:8:12:16:24:48. Отсюда можно вывести как следствие для (пространственных) групп симметрии, что частицы, состоящие в другом каком-либо отношении (например, 1:5:7), не могут принадлежать к геометрически вполне эквивалентным точечным положениям".

Теорема 5 ("теорема дисторсии"). *Искажение КП приводит, при прочих равных условиях, к увеличению средней длины связи по сравнению с правильным полиэдром.*

Объяснение состоит в асимметричной форме кривой потенциальной энергии межатомной связи (см. рис. 1). Благодаря этой фундаментальной и общей для всех типов черте межатомного взаимодействия существует экспоненциальная зависимость между длиной связи между некоторой парой атомов А—В и ее валентностью s , которая определяется как доля валентной пары электронов, приходящейся на данную связь:

$$R_i = R_1 + b \ln s_i \quad (8)$$

Здесь R_i — длина связи А—В; R_1 — длина единичной связи ($s = 1$); b — эмпирический параметр, часто принимаемый равным "универсальному" значению $0,37 \text{ \AA}$. Сумма s_i по всем ближайшим связям атома А с его соседями должна быть равна валентности V_A (современное представление знаменитого второго правила Полинга, метод валентностей связей МВС):

$$\sum s_i = V_A. \quad (9)$$

Графическое доказательство теоремы дисторсии для двухатомной связи впервые было дано Д. Брауном [37] (рис. 9). Аналитическое доказательство найдено с помощью МВС (в разных формах) в работах Р. Алльманна [38] и В. Урусова [39].

* Например, в шубниковской формуле андалузита $Al1Al2SiO1O2O3O4$ указаны не только четыре разные позиции O , но и две различные позиции $Al1$ и $Al2$.

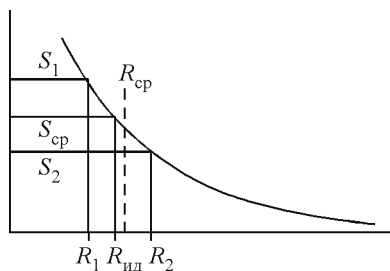


Рис. 9. Графическое доказательство теоремы дисторсии. При $s_{cp} = (s_1 + s_2)/2$, $R_{ид}(s_{cp}) < R_{cp} = (R_1 + R_2)/2$

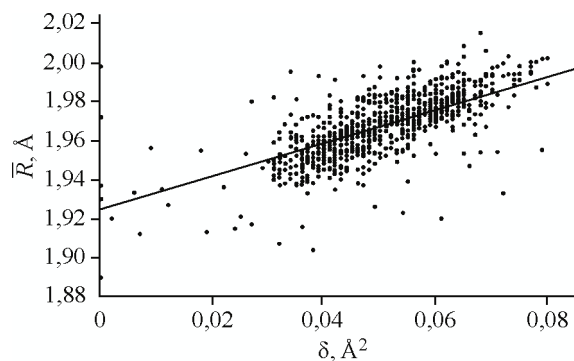


Рис. 10. Зависимость среднего расстояния $\text{Mo}^{6+}\text{—O}_6$ в октаэдрах от среднеквадратичного отклонения δ^2 индивидуальных длин связи Mo—O от среднего значения (от степени дисторсии)

Теорема 6. Величина удлинения среднего межатомного расстояния связана со степенью дисторсии (среднеквадратичным отклонением от средней длины связи) линейной, а в случае очень сильных искажений — квадратичной зависимостью.

Доказательство этого утверждения было дано в рамках МВС Урусовым [39]. В первом приближении (относительно небольшие искажения) удлинение средней связи равно:

$$\Delta R = (1/2b)\delta^2. \quad (10)$$

На рис. 10 показано удлинение средней межатомной связи $\text{Mo}^{6+}\text{—O}$ в октаэдрической координации в зависимости от величины среднеквадратичного отклонения индивидуального расстояния δ^2 (эта величина характеризует степень дисторсии) от средней длины связи в октаэдре [40]. Угол наклона линии $\Delta R(\delta^2/2b)$ сильно зависит как от индивидуальных особенностей химической связи (отклонения величины b от "среднего" значения $0,37 \text{ \AA}$), так и от конкретной геометрии координационного окружения, в частности от типа нарушения идеальной симметрии КП.

Если величина дисторсии превышает некоторую критическую величину ($\delta^2 > 0,05 \text{ \AA}^2$), то зависимость ΔR от δ^2 лучше описывается квадратичной зависимостью. На рис. 11 это показано на примере зависимости ΔR ($\text{V}^{5+}\text{—O}$)₆ в октаэдрической координации от степени дисторсии [40, 41]. Для ($\text{V}^{4+}\text{—O}$)₆ искажение полиэдров относительно невелико ($\delta^2 \leq 0,06 \text{ \AA}^2$) и линейное приближение вполне достаточно. Но для ($\text{V}^{5+}\text{—O}$)₆ отклонение от линейности весьма заметно ($\delta^2 \leq 0,15 \text{ \AA}^2$) и вносило бы большие ошибки в оценку идеального (неискаженного) значения расстояния $\text{V}^{5+}\text{—O}$, поэтому квадратичное приближение точнее [42].

Теорема 7. Гистограммы частот распределений межатомных расстояний имеют положительное отклонение от закона нормального распределения Гаусса и значительно лучше описываются логнормальным законом распределения.

Объяснение заключается как в форме кривой потенциальной энергии, благодаря которой отклонения от равновесных расстояний в сторону удлинения требуют гораздо меньших затрат энергии, чем укорочение межатомных расстояний, так и в том, что среднеарифметическое значение расстояний в каждом полиэдре больше среднегеометрического (наиболее вероятного) значения. На рис. 12—14 хорошо видно, что частоты распределения длин связей Ba—O , K—O и Ca—O в различных кислородных соединениях имеют четко выраженные "хвосты" в сторону более длинных связей от наиболее распространенных длин (основного максимума), которые при желании могут быть отнесены к различным КЧ: в рассматриваемых случаях три (четыре) основных максимума могут быть отнесены к наложению пиков от $\text{КЧ} = 6 + 8 + (9) + 10 + (11) 12$.

Теорема 8. В случае полимодального распределения частот расстояний максимумы, отвечающие большим межатомным расстояниям и большим координационным числам, имеют большую дисперсию, так как они отвечают меньшим энергиям межатомной связи. Указанный эффект может быть подтвержден многими примерами (см. рис. 12—15).

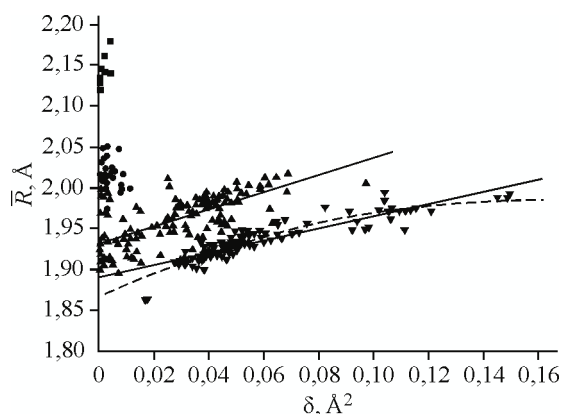


Рис. 11. Зависимость среднего расстояния в полиэдрах $V^{z+}-O_n$ от среднеквадратичного отклонения δ^2 индивидуальных длин связи $V-O$ от среднего значения. Верхнее множество квадратных точек относится к V^{2+} , ниже (кружки) — к V^{3+} . Линейная зависимость хорошо описывает данные для V^{4+} . Нижняя кривая относится к наиболее сильной зависимости для V^{5+} . Видно, что квадратичная зависимость более точно описывает набор экспериментальных данных, чем линейная

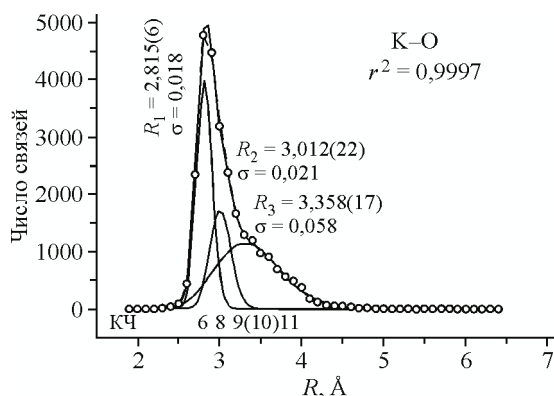


Рис. 13. Разложение гистограммы частот распределений расстояний $K-O$ на вклады от координационных полиэдров с КЧ = 6—11

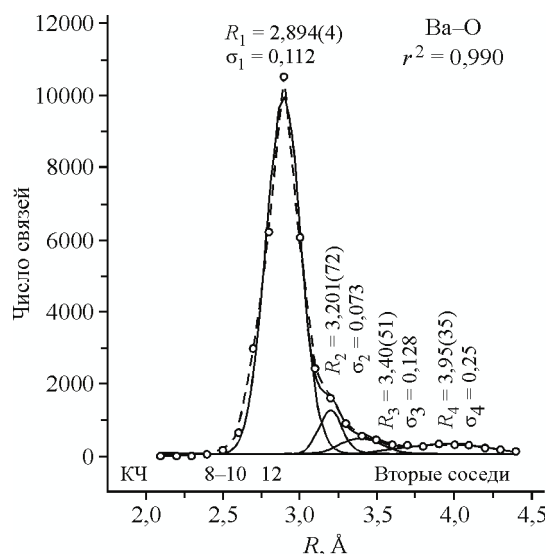


Рис. 12. Положительное отклонение гистограммы частот распределений расстояний $Ba-O$ связано с расстояниями до вторых и более далеких соседей ($R > 3 \text{ \AA}$)

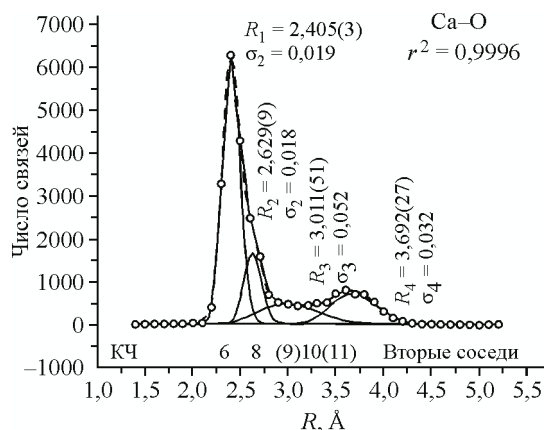


Рис. 14. Разложение гистограммы частот распределений расстояний $Ca-O$ на вклады от координационных полиэдров с КЧ = 6—11 и вторых соседей ($R > 3,5 \text{ \AA}$)

Теорема 9. Если свободная молекула или комплексный ион имеют искажение, обязанное направленной конфигурации химических связей или электронным эффектам типа Яна—Теллера для переходных металлов, то оно сохраняется в значительной степени и в кристаллической структуре.

Этот эффект иллюстрируется примерами, приведенными на рис. 15 и 16.

Теорема 10. При полимеризации радикалов возникают специфические эффекты искажения, связанные с различным координационным окружением мостиковых и апикальных лигандов.

Этот эффект происходит из-за более произвольного угла мостиковой связи по сравнению с "закрепленными" углами внутри КП, так и меньшими КЧ мостиковых атомов, ведущими к увеличению их валентности связи и уменьшению длины. Одно из полезных уравнений регрессии,

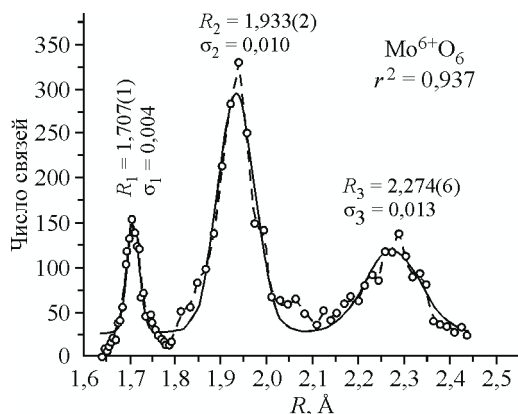


Рис. 15. Тримодальное распределение частот связей $\text{Mo}^{6+}\text{—O}_6$ в октаэдрах. Наиболее узкий пик (дисперсия $\sigma_1 = 0,004 \text{ \AA}$) относится к самым коротким двойным молибдильным связям Mo=O ($R \approx 1,7 \text{ \AA}$). Оба других пика с более длинными связями имеют гораздо большую дисперсию: $\sigma_2 = 0,010$ и $\sigma_3 = 0,013$ по сравнению с $\sigma_1 = 0,004 \text{ \AA}$

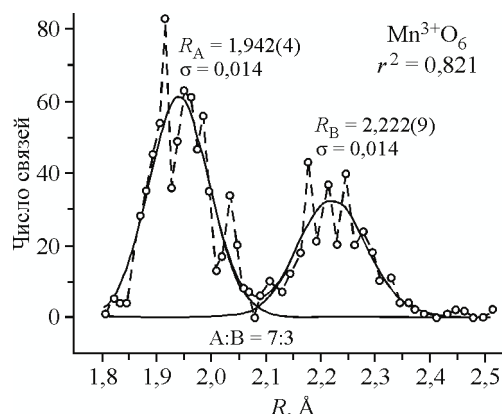


Рис. 16. Два пика соответствуют Ян-Теллеровскому расщеплению валентных уровней в комплексах $(\text{Mn}^{3+}\text{—O}_6)^{9-}$. Отношение интенсивностей пиков приблизительно соответствует $7:3 \approx 2,3$ по сравнению с ожидаемым из простой электростатической модели расщепления $3d$ -уровней в октаэдрическом поле лигандов 3:1

полученных В. Бауром [43], связывает среднюю длину связи в тетраэдре $[\text{SiO}_4]$ с числом мостиковых связей на тетраэдр (NC) и средним КЧ всех атомов О внутри тетраэдра (CNM): $(\text{Si—O})_{\text{cp}} = 1,615 - 0,0047 \text{ NC} + 0,0054 \text{ CNM}$. Это уравнение объясняет около 60 % всех вариаций в Si—O со стандартным отклонением $0,007 \text{ \AA}$. Однако оно не включает еще ряд эффектов влияния кристаллической среды на искусственно выделенную связь, что оставляет много возможностей для дальнейшей разработки этой сложной проблемы.

Теорема 11. При прочих равных условиях симметрия координационных окружений анионов (например, кислорода) ниже, чем катионов.

Это предположение в качестве одного из наиболее общих правил искажения КП выдвинуто автором в работе [32] и было основано на следующих соображениях: 1) число типичных анионов (10—15 видов) гораздо меньше, чем число типичных катионов (несколько сотен); 2) этот факт связан, в свою очередь, с менее однородным и менее симметричным ближайшим окружением анионов по сравнению с катионами; 3) намного большая (в десятки и сотни раз) поляризуемость анионов способствует их облегченному встраиванию в менее симметричные позиции. Это правило дисторсии было вскоре подтверждено подробным статистическим анализом [44]. Один из основных выводов этой работы состоял в том, что одноатомные анионы обычно располагаются в менее симметричных позициях, чем катионы. Например, галогены с частотой 85—97 % располагаются в позициях с симметрией C_1 , тогда как щелочные металлы — 52—78 %, халькогены — с вероятностью 74—95 %, а металлы второй группы — с вероятностью 33—58 %.

Важное исключение из этого правила образует группа соединений с так называемыми анион-центрированными тетраэдрами, в которых более симметричные позиции занимают, как правило, анионы (кислород) в центре металлических тетраэдров [45]. Роль последних, чаще всего, выполняют такие низзарядные и легкополяризуемые катионы, как Cu^+ , Pb^+ , $(\text{UO}_2)^{2+}$ и целый ряд других металлов. Эта область кристаллохимии имеет свои правила топологии сложных кристаллических структур.

Автор благодарит за финансовую поддержку во время выполнения этой многолетней работы гранты ведущих научных школ РФ, а также в последние годы отдельные гранты РФФИ. Автору приятно отметить помощь и советы, которые он получил от проф. В.Н. Серезкина (Самарский университет) и проф. Н.Н. Ерёмину (Московский университет), а также выразить свою

признательность за большую помощь в накоплении и математической обработке статистических данных, которые ему оказали Р.З. Деянов и Л.Е. Терентьева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С. // Кристаллография. – 2004. – № 4. – С. 634 – 648.
2. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов, их дефектов и твердых растворов. – М.: ГЕОС, 2012.
3. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 2000. – **45**, № 5. – С. 779 – 783.
4. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. – Новосибирск: Наука, 1984.
5. Асланов Л.А. Строение атомов, молекул, кристаллов. – М.: Изд-во МГУ, 1985.
6. *Landmark Papers. Structure Topology. N 2 (Selected by F.C.Hawthorne).* – 2006. – Published by the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
7. Современная кристаллография. Структура кристаллов. – **Т.2**. – М.: Наука, 1979.
8. Vaur W.H., Kassner D. // Acta Crystallogr. – 1992. – **B48**, N 4. – P. 356 – 369.
9. Урусов В.С., Надежина Т.Н. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50** Прилож. – S26 – S43.
10. Федоров Е.С. // Зап. АН по физ.-мат. отд. – 1903. – **14**, № 2. – С. 1 – 148.
11. Чупрунов Е.В. // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 1. – С. 5 – 16.
12. Werner A. Neerere Anschauungen auf dem Gebeite der anorganischen Chemie. – Braunschweig, 1905.
13. Kossel W. // Ann. Phys. – 1916. – **42**. – S. 229. (*В. Коссель. О физической природе сил сродства.* – М., 1925).
14. Kapustinsky A. // Z. Phys. Chemie. B. – 1930. – **8**. – S. 72 – 80.
15. Капустинский А.Ф. // Журн. физ. химии. – 1934. – **5**. – С. 73 – 76.
16. Menzies R.C. // J. Chem. Soc. – 1934. – P. 1755 – 1758.
17. Ван Аркель А. де-Бур. Химическая связь с электростатической точки зрения. – Л.: ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1935.
18. Ходаков Ю.В. Элементы электростатической химии. – М.: Госхимтехиздат, 1934.
19. Ферсман А. Е. Геохимия. Т.3. – Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937.
20. Шафрановский И.И. Новые идеи в генетической минералогии. – Л.: Наука, 1983. – С. 113 – 117.
21. Frank F.C., Kasper J.C. // Acta Cryst. – 1958. – **11**. – P. 184 – 190.
22. Кривякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977.
23. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: Физматлит, 2010.
24. Blatov V.A., Serezhkin V.V. // Acta Cryst. – 1997. – **A53**. – P. 144 – 160.
25. Niggli P. // Z. Kristallogr. – 1921. – **56**, N 12. – S. 167.
26. Niggli P. Von der Symmetry und von den Baugesetzen der Kristalle. – Leipzig, 1941.
27. Ниггли П. Стереохимия. – М.: ИЛ, 1949.
28. Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия. – Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ, 1937.
29. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987.
30. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. – М.: Наука, 1984.
31. Либав Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988.
32. Урусов В.С. // Вестн. МГУ. Сер. геол. № 4. – С. 3 – 19.
33. Шубников А.В. Изв. Рос. АН. Сер.6. – 1991. – Т. 16, № 1-18. – С. 515 – 524.
34. Шубников А.В. Закон симметрии и кристаллохимия. В кн.: О. Гассель "Кристаллохимия". – Л.: ОНТИ, 1922. – С. 190 – 197.
35. Шубников А.В., Копчик В.А. Симметрия в науке и искусстве. – М.: Наука, 1936.
36. Urusov V.S., Smirnova N.L. // Comput. Math. Applicat. – 1988. – № 5-8. – P. 563 – 567.
37. Brown D.I. // Chem. Soc. Rev. – 1978. – **7**. – P. 359 – 376.
38. Allmann R. // Monatsh.Chem. – 1975. – **106**. – P. 779-793.
39. Urusov V.S. // Z. Krystallogr. – 2003. – **218**. – P. 70 – 719.
40. Урусов В.С. // Докл. АН. – 2008. – **419**, № 3. – С. 358 – 362.
41. Урусов В.С., Сerezькин В.Н. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 2. – С. 218 – 222.
42. Сerezькин В.Н., Урусов В.С. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 898 – 904.
43. Vaur W. // Acta Cryst. – 1978. – **B34**. – P. 1751 – 1756.
44. Сerezькин В.Н., Пушкин Д.В., Сerezькина Л.Б. // Докл. АН. – 2007. – **413**. № 1. – С. 60 – 65.
45. Krivovichev S.V., Filatov S.K. Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered metal octahedral. – St.Peterburg: Univ. Press, 2001.