Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

СОМОВ НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

Разработка и применение новых структурных дескрипторов для описания кристаллического пространства

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Евгений Владимирович Чупрунов

Нижний Новгород – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. Количественные методы описания атомных структур кристаллов (литературный обзор) **13**

1.1 Симметрийный подход к описанию атомных структур кристаллов . 13
1.2 Псевдосимметрия в кристаллах и методы ее описания 19
1.3 Запрещённые области в кристаллическом пространстве 25
1.4 Кристаллохимические методы количественного описания координационных полиэдров 30
1.5 Описание структурных фазовых переходов второго рода 39
1.6 Комплексы органофосфоновых кислот 43

ГЛАВА 2. Запрещённые области в симметричном кристаллическом пространстве **49**

2.1 О количественном подходе описания симметрии в кристаллическом пространстве 49
2.2 Запрещённый объём в кристаллическом пространстве 50
2.3 Симметрия запрещённых областей в одномерном и двухмерном кристаллическом пространстве 58
2.4 Вывод групп симметрии запрещённых областей триклинной и моноклинной сингонии 60
2.5 Вывод групп симметрии запрещённых областей ромбической сингонии 61
2.6 Вывод групп симметрии запрещённых областей тетрагональной сингонии 66
2.7 Вывод групп симметрии запрещённых областей гексагональной сингонии 71
2.8 Вывод групп симметрии запрещённых областей кубической сингонии 77
2.9 Количественная оценка доли запрещённого объёма в кристаллическом пространстве 85

2.10 Симметрийные особенности молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений, кристаллизующихся в «редких» пространственных группах симметрии 89

ГЛАВА 3. Количественные методы анализа координационных полиэдров 97

3.1 Метод количественной оценки степени подобия координационных полиэдров 97
3.2 Свойства степени подобия координационных полиэдров 100
3.3 Примеры описания простых электростатических систем точечных зарядов при помощи степени подобия координационных полиэдров 107
3.4 Расчёт степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы 113
3.5 Алгоритмы вычисления степени подобия координационных полиэдров и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы 116
3.6 Анализ координационных полиэдров комплексных соединений сурьмы и висмута 122

ГЛАВА 4. Развитие количественных методов описания псевдосимметричных кристаллов 128

4.1 Быстрый алгоритм поиска псевдосимметрии атомной структуры кристалла 128
4.2 Применение параллельных вычислений при расчёте степени инвариантности электронной плотности 132
4.3 Проверка корректности выбора пространственной группы симметрии методом степени инвариантности электронной плотности кристалла 136
4.4 Иллюстрация метода: описание структурных перестроек при фазовых переходах второго рода в кристалле метилпреднизолона ацепоната 137
4.5 Количественная оценка псевдосимметрии трёхмерного объекта . . 145
4.6 Программное обеспечение для исследования псевдосимметрии кристаллов и конечных физических и геометрических систем . . . 151

ГЛАВА 5. Применение методов анализа координационных полиэдров в кристаллохимическом анализе некоторых комплексных соединений NTP 155

5.1 Хелатные комплексы свинца(II) с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой 156

5.2 Структура бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-додекааква-тригидро-гексанатрий-европия(III) 166

5.3 Кристаллическая структура тетра- и пентанатриевых солей нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты 174

5.4 Особенности атомного строения тетрагидрата бис-(нитрило-трис-метиленфосфонато)декааква-моногидрогексанатрийгадолината бис-гексаакванатрия 183

5.5 Структура нитрило-трис-метиленфосфонатных комплексов празеодима и неодима 188

5.6 Структурные особенности нитрило-трис-метиленфосфонато-манганат(II) тетранатрия 196

5.7 Структура и анализ координационных полиэдров 3*d*-металлов в гетерометаллических комплексах $Na_4[Cu_x Co_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ и $Na_4[Cu_x Zn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ $(x = 1\ldots0)$ в сравнении с изодиморфным рядом $Na_4[Cu_x Ni_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot n\,H_2O$ 201

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 219

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 222

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 223

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ 256

СПИСОК ТАБЛИЦ 264

ПРИЛОЖЕНИЕ 269

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В настоящее время в мире накоплен огромный массив данных об атомной структуре кристаллов. На 2020 г. по данным Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) известна структура более одного миллиона кристаллов органических и металлоорганических соединений. По данным Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) структурная информация известна для более чем 210 000 неорганических кристаллов, примерно 80% которых описываются 9 000 структурными типами.

Однако, в настоящее время лишь сравнительно небольшая часть этой гигантской информации систематически используется для решения актуальных вопросов физики конденсированного состояния. Дело в том, что традиционное представление атомной структуры кристаллов мало подходит для использования в конкретных физических моделях. Исключение составляют лишь данные о пространственной группе конкретных кристаллов, которые по существу являются общими интегральными характеристиками больших множеств кристаллических веществ.

Все большую актуальность приобретает поиск количественных характеристик, которые характеризовали бы отдельные интегральные особенности атомного строения кристаллических тел, но, в то же время, учитывали особенности строения отдельных кристаллов или небольших множеств, сходных по химическому составу и атомному строению кристаллических материалов.

В последние годы некоторое число авторов для описания и сравнения некоторых характеристик кристаллов, которые так или иначе определяются атомной структурой кристаллов, используют понятие дескрипторов (*анг.* descriptors), имея в виду различные количественные характеристики атомных, химических и других свойств кристаллов. Условно, используемые сегодня дескрипторы, можно разделить на *физико-химические*, которые описывают особенности физических и (или) химических свойств кристаллов [1—3] и *структурные* [4—6].

В качестве примера структурного дескриптора можно привести степень инвариантности атомной структуры кристалла относительно некоторой надгруппы пространственной группы симметрии кристаллов при описании явления псевдосимметрии [7—9].

В настоящей работе под структурными дескрипторами мы понимаем множество количественно определяемых величин, которые вычисляются с использованием структурной информации (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, симметрия), которые могут быть вычислены для любой атомной структу-

ры, применены для описания и интерпретации особенностей физических и химических свойств данного кристалла или класса кристаллов. Поиск, актуализация и доступность вычисления структурных дескрипторов, является в настоящее время весьма актуальной задачей физики конденсированного состояния.

Важнейшей особенностью инструментария, основанного на введении и использовании структурных дескрипторов является возможность их вычисления непосредственно с использованием современных банков структурных данных. Учитывая объём этих данных, отдельной актуальной задачей является возможность использования современной техники параллельных вычислений и суперкомпьютерной техники при вычислении и анализе структурных дескрипторов.

Настоящая работа посвящена определению, исследованию свойств и разработке программных продуктов для свободного использования уже известных и новых структурных дескрипторов. В частности, предложен дескриптор симметричного кристаллического пространства, основанный на оценке доли запрещённых для заселения областей, возникающих в этом пространстве за счёт наличия симметрии. Также предложены два новых дескриптора для описания координационных полиэдров в реальных атомных структурах. Вычисление предложенных дескрипторов основано на информации о координатах атомов, составляющих координационный полиэдр, и на функции распределения электронной плотности координационного полиэдра. Разработан и реализован в виде ПО ЭВМ алгоритм быстрого вычисления степени инвариантности электронной плотности кристалла.

Цели и задачи

- Разработка методов описания запрещённых областей в кристаллических пространствах разной размерности.
- Анализ симметрии запрещённых областей, возникающих в кристаллических пространствах разной размерности.
- Разработка методов количественной оценки степени подобия координационных полиэдров с произвольным числом вершин.
- Апробация методов количественной оценки степени подобия координационных полиэдров на атомных структурах металлоорганических комплексов с разными комплексообразователями.

- Развитие метода степени инвариантности электронной плотности. Применение метода степени инвариантности электронной плотности для описания структурных фазовых переходов.

Научная новизна. Предложены два оригинальных расчётных метода анализа геометрических характеристик координационных полиэдров в атомных структурах кристаллов. Структурные дескрипторы, лежащие в основе предложенных методов, являются численными характеристиками, позволяющими количественно сравнивать степени искажения координационных полиэдров в ряду родственных псевдоизоструктурных кристаллов на основе анализа координат атомов или функций распределения электронных плотностей.

Впервые проведён анализ симметрии запрещённых областей в одномерном, двухмерном и трёхмерном кристаллическом пространствах. Выполнен вывод групп симметрии запрещённых областей в одномерном, двухмерном и трёхмерном симметричных кристаллических пространствах. Предложено характеризовать пространственные группы симметрии по доле запрещённых областей в описываемом этими группами кристаллическом пространстве. На примере молекулярных кристаллов, структура которых содержит только асимметричные молекулы в общих положениях, показано, что большая доля запрещённых областей в кристаллическом пространстве позволяет образовываться кристаллам только с большими параметрами ячейки или делает данную группу симметрии «редкой».

Разработан численный алгоритм быстрого поиска псевдосимметрии в кристалле (метод степени инвариантности электронной плотности). Методом расчёта степени инвариантности электронной плотности исследован фазовый переход второго рода в кристалле метилпреднизолона ацепоната, структура которого также была впервые определена методами рентгеноструктурного анализа в рамках данной работы.

Предложен метод количественной оценки степени инвариантности трёхмерных объектов, позволяющий исследовать псевдосимметрию конечных объектов, заданных вокселями.

Методами рентгеноструктурного анализа установлена атомная структура ряда новых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты, координационное окружение металлов-комплексообразовтелей которых исследовано методами степени подобия координационных полиэдров и методом степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследования запрещённых областей в кристаллическом пространстве являются фундаментом для нового взгляда на упаковку молекулярных кристаллов. Показано, что предложенные дескрипторы кристаллического пространства позволяют ответить на фундаментальный вопрос: почему некоторые группы симметрии редко реализуются в виде молекулярных кристаллов. Кроме того, расширение представления об упаковке кристаллов может оказаться полезным при решении ряда практических задач, например, позволит заранее исключить некоторые способы упаковки молекул в кристалле при проектировании новых кристаллических материалов с заданной атомной структурой. В любых задачах моделирования кристаллических структур невозможно обойти стороной ограничения, которые накладывают запрещённые области на расположение атомов и молекул в кристалле.

Предложенные дескрипторы количественной оценки искажений координационных полиэдров позволяют унифицировать процедуру кристаллохимического анализа. Количественный подход в совокупности с автоматизацией процедуры определения вида координационного полиэдра позволяет существенно расширить возможности современного кристаллохимического анализа. Так появляется возможность сравнивать искажения координационного полиэдра как с «правильным» полиэдром, так и с любым другим координационным полиэдром, принятым в качестве эталона в данном случае.

Развитие метода анализа псевдосимметрических особенностей атомных структур, основанное на вычислении функционала степени инвариантности электронной плотности, позволяет применять этот метод как для анализа отдельных кристаллов, так и для статистического анализа больших выборок кристаллов. В частности, показано, что данный метод может быть полезен при анализе атомных структур, подверженных структурным фазовым переходам второго рода.

Предложенный метод описания псевдосимметрии трёхмерных объектов может быть полезен при систематическом исследовании огранки кристаллов. В настоящее время этот метод, а также разработанное ПО ЭВМ, активно используется в биологии при исследовании псевдосимметрии живых организмов и экологии при оценке состояния окружающей среды.

Описанные расчётные методы реализованы с применением алгоритмов параллельных вычислений (*OpenMP*, *MPI*, *CUDA*) в виде программных комплексов для компьютеров, в том числе и для суперкомпьютеров, находятся в общем доступе и активно используются специалистами в нашей стране и за рубежом.

Результаты рентгеноструктурного анализа ряда новых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты представляют как фундаментальный так и практический интерес. Информация об атомной структуре данных соединений дополняет общую картину структурного многообразия комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты. Кроме того, комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты обладают рядом полезных физико-химических свойств, в частности, способностью ингибировать коррозию стали.

Частично материал, представленный в диссертации, используется в образовательном процессе: лекции и практические занятия по курсу «Рентгенография кристаллов» (физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, бакалавриат), в рамках подготовки магистров и аспирантов физического и химического факультетов ННГУ им. Н.И. Лобачевского, а также при подготовке магистров геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Методы анализа координационных полиэдров изучаются в иностранных высших учебных заведениях, например, в Рейнско-Вестфальском техническом университете Ахена (Die Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Германия) на факультете георесурсов и материаловедения (Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik) в рамках курса кристаллохимии.

Методология и методы исследования. При выполнении работы использовались современное оборудование и методы обработки результатов. Рентгеноструктурные эксперименты проводились на современных автоматических рентгеновских дифрактометрах, оснащённых температурными приставками и двухкоординатными плоскими детекторами (Sapphire III, Pilatus 200K). Обработка дифракционных данных проводилась по стандартной методике в широко апробированных программах и программных комплексах. Результаты рентгеноструктурного анализа подвергались тщательной верификации, были депонированы в Кембриджский банк структурных данных и опубликованы в рецензируемых международных научных журналах.

Структурная информация для статистических исследований была получена из международных баз данных таких как Кембриджский банк структурных данных (CCDC), База данных неорганических кристаллов (ICSD). При обработке статистических данных использовались стандартные методики.

Положения, выносимые на защиту

1. Определение и методы вычисления структурного дескриптора – удельного запрещённого объёма кристаллического пространства.

2. Определение, метод вычисления и результаты расчётов структурного дескриптора – характеристического объёма для 230 федоровских групп симметрии.

3. Группы симметрии запрещённых областей в кристаллическом пространстве: 6 в двухмерном и 34 в трёхмерном.

4. «Редкие» пространственные группы симметрии молекулярных кристаллов характеризуются более высокой долей характеристического и удельного запрещённого объёмов по сравнению с «распространёнными» группами.

5. Определение структурного дескриптора – степени подобия координационных полиэдров в кристалле и методы его вычисления.

6. Определение структурного дескриптора – степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы и методы его вычисления.

7. Расширенный рентгеноструктурный анализ метилпреднизолона ацепоната и 9 новых комплексов Pb, Eu, Na, Gd, Pr, Nd и Mn нитрилотрис-метиленфосфоновой кислоты, включающий применение новых количественных оценок степени геометрического совершенства атомной структуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты, полученные в рамках данной работы подвергались тщательной многоступенчатой проверке. Достоверность полученных результатов также подтверждается их воспроизводимостью и хорошим согласованием с ранее опубликованными данными. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых международных научных журналах.

По тематике, связанной с темой диссертационного исследования в соавторстве опубликовано более 210 работ, в том числе более 154 статей, среди них непосредственно по материалам диссертации 46 статей, в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований и входящих в

международные базы цитирования *Web of Science* и *Scopus*. Кроме того, по материалам диссертации в соавторстве опубликована одна монография и получено 2 патента.

Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на 15 международных и всероссийских научных конференциях, в том числе: Международный научно-практический форум «100-летие государственности Удмуртии: исторические вехи и перспективы развития». Ижевск, (2020), XIX International meeting on crystal chemistry, x-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Apatity. (2019), III Всероссийская конференция и школа ТРРН-2018. Екатеринбург. (2018), Национальная кристаллохимическая конференция. г. Суздаль. (2018), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds. Nizhny Novgorod. (2017), Первый российский кристаллографический конгресс. Москва. (2016), XXXIII научные чтения имени академика Н.В. Белова. г. Нижний Новгород. (2014), Менделеев-2013. Органическая химия. Санкт-Петербург. (2013), 7th International Seminar on Ferroelastics Physics. Voronezh. (2012), Лауэ-100. Рентгеноструктурные исследования. г. Нижний Новгород. (2012), VI Национальная кристаллохимическая конференция. г. Суздаль, (2011).

Указанные исследования были поддержаны грантами Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания 2014–2016 гг. №2014/134 (Код проекта 2312), 2017–2019 гг. (№3.6502.2017/БЧ), 2020–2022 гг. (№ 0729-2020-0058).

Личный вклад автора. Автор работы самостоятельно ставил научные задачи и выбирал методы их решения. Вычислительные методы, представленные в рамках данной работы, были предложены и реализованы в виде программного обеспечения ЭВМ автором работы. Группы симметрии запрещённых областей и разработка вопросов, связанных с анализом ”редких групп” симметрии молекулярных кристаллов, были получены совместно с профессором Е.В. Чупруновым.

Значительное число структурных публикаций было в соавторстве с Ф.Ф. Чаусовым и другими соавторами, при этом структурная часть всех этих работ выполнена автором единолично, включая подготовку образцов, проведение рентгеноструктурного эксперимента, определение атомной структуры кристалла, исследование кристалла на наличие псевдосимметрии и анализ особенностей координационных полиэдров.

Автор выражает особую благодарность консультанту диссертационной работы и соавтору ряда публикаций профессору Е.В. Чупрунову. Отдельную благодарность автор выражает с.н.с. к.х.н. Ф.Ф. Чаусову (Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск) за предоставленные кристаллы комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты и обсуждение результатов, а также всему коллективу соавторов, работавшим по данной теме. Также автор выражает благодарность профессору химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского А.В. Князеву за предоставленные кристаллы метилпреднизолона ацепоната, проведение рентгеновских экспериментов на порошковых образцах и обсуждение результатов, к.ф.-м.н. П.В. Андрееву, принимавшему под руководством автора диссертации активное участие в апробации и обсуждении методов анализа координационных полиэдров. Автор благодарит к.ф.-м.н. М.А. Фаддеева и коллектив кафедры кристаллографии и экспериментальной физики за обсуждение результатов диссертационной работы и моральную поддержку.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка литературы, приложения, изложенных на 339 страницах. Диссертация содержит 62 рисунка, 54 таблицы и список литературы из 298 наименований.

ГЛАВА 1. Количественные методы описания атомных структур кристаллов (литературный обзор)

1.1 Симметрийный подход к описанию атомных структур кристаллов

Симметрия – это свойство системы геометрических или физических объектов быть инвариантной относительно некоторой группы преобразований пространства [10; 11]. Симметрия является наиболее обобщённой геометрической характеристикой кристалла.

На заре становления кристаллографии и петрографии точечной симметрией кристаллических многогранников (полиэдров) пользовались для определения принадлежности кристалла к тому или иному классу минералов. Хорошо известен метод Е.С. Федорова для анализа вещества, который применяется и в настоящее время. Суть метода Е.С. Федорова заключается в точном измерении углов между гранями кристалла на специальных гониометрах. Затем, пользуясь особыми правилами, разработанными Е.С. Федоровым, измеренные углы сопоставляются с данными, приведёнными в определителе веществ [12; 13].

Для проведения кристаллохимического анализа необходима информация, как минимум, о пространственной симметрии кристалла и координатах атомов. Одним из классических кристаллохимических подходов к описанию структуры кристалла является теория плотнейших и плотных упаковок [13], большой вклад в развитие которой внёс Н.В. Белов [14]. В частности Н.В. Беловым было показано, что большинство минералов может быть описано в терминах плотных или плотнейших упаковок. Шары выполняют роль анионов, катионы заполняют пустоты [13; 14]. Для каждой атомной структуры кристалла, в общем случае, будет характерна своя плотная упаковка и свой собственный способ заполнения позиций шаров и пустот.

Наличие двух вариантов размещения плотных слоёв шаров друг над другом приводит к возможности образования бесконечного числа плотнейших упаковок [14]. Любая последовательность букв A, B и C, в которой не встречаются подряд две одинаковые буквы будет описывать плотнейшую упаковку со степень заполнения шарами примерно 74%. Симметрия одного плотного слоя C_{6v}, симметрия двух плотных слоёв B и C – C_{3v}. Следовательно, минимальная симметрия произвольной плотневшей упаковки одинаковых шаров не может быть ниже $P3m1$. Как было показано Н.В. Беловым, всё бесконечное многообразие плотнейших упако-

вок описывается восьмью пространственными группами симметрии [14], семь из которых гексагональные и одна кубическая с симметрией – $Fm\bar{3}m$.

Вопросы термодинамической стабильности органических кристаллов, построенных на базе плотных упаковок, обсуждается в работе А.И. Китайгородского [15].

Описание атомной структуры кристалла в терминах плотнейших и плотных упаковок стало одной из причин развития полиэдрического подхода к описанию кристаллической структуры.

Фёдоровская симметрия позволяет описать геометрические свойства кристаллического пространства. Однако для решения ряда задач в рамках проблемы «структура–свойства» требуются более совершенные методы описания симметрии. Идею о расширении понятия симметрии предложил в 1929 г. Г. Хееш [16]. В частности, им был предложена идея *антисимметрии*. Независимо от него этой же проблемой занимался знаменитый советский кристаллограф А.В. Шубников [17; 18]. Наряду с термином антисимметрия в литературе можно встретить термин *черно-белая*, или *двухцветная* симметрия, все эти термины равнозначны. Группы чёрно-белой симметрии часто называют *шубниковскими группами*.

Группы чёрно-белой симметрии нашли своё применение для описания законов двойникования кристаллов [19—22], электрических и магнитных свойств [23; 24]. Так, например, шубниковскими группами симметрии удобно описывать расположение электрических и магнитных моментов в упорядоченных структурах [25; 26]. Симметрия обратного пространства – Фурье, также может быть описана при помощи шубниковских групп симметрии [27]

В середине XX века, как продолжение теории черно-белой симметрии, предложенной А.В. Шубниковым, Н.В. Беловым и Т.Н. Тарховой была выдвинута идея *цветной симметрии* [28—30]. Впервые были выведены 15 двумерных цветных циклических групп симметрии. В дальнейшем были получены остальные группы цветной симметрии [31—34]. Цветная симметрия, как это было показано Р. Лифшицом (*анг.* R. Lifshitz), может применяться для описания и классификации периодических и квазипериодических цветных кристаллов [35]. Под разными цветами в цветной симметрии могут пониматься различные вещества (фазы, включения и т.д.), разные ориентации магнитного момента и т.д. Другими словами, цветная симметрия позволяет в рамках одной группы симметрии описать как геометрическую симметрию расположения атомов в кристаллическом пространстве, так и некоторый набор химических или физических свойств кристалла [36].

Зачастую одной только информации о федоровской симметрии атомной структуры кристалла может оказаться недостаточно для глубокого анализа связи «структура–свойства» [11]. Атомная структура некоторых кристаллов требует более сложного описания их атомно-молекулярного строения. К таким кристаллам можно отнести, например, кристаллы, атомная структура которых бóльшей частью инвариантна относительно некоторой надгруппы группы симметрии кристалла как целого. Кристаллы с такими особенностями атомного строения принято называть *псевдосимметричными*, а само свойство – *псевдосимметрией* [11].

Псевдосимметрию, в общем случае, можно определить как свойство системы геометрических или физических объектов, большая часть которых инвариантна относительно надгруппы преобразований T группы симметрии системы в целом G. Если группа G и ее надгруппа T являются федоровскими группами симметрии, то такую псевдосимметрию называют *федоровской* [11].

Количественные методы описания псевдосимметрии атомных структур и её влияние на физические свойства кристаллов более подробно описаны ниже в п. 1.2.

Одним из подходов для решения задачи «структура–свойства» является введение, так называемых, структурных *дескрипторов* [1—6]. Условно, используемые сегодня дескрипторы, можно разделить на физико-химические, которые описывают особенности физических и (или) химических свойств кристаллов и структурные [4]. Под дескрипторами принято понимать некоторые количественные характеристики, вычисляемые на основе структурных данных. Такой подход позволяет заменить множество геометрических параметров атомной структуры кристалла одним или несколькими числовыми значениями. Применение дескриптов позволяет сделать оценку выбранных особенностей атомной структуры кристалла и сопоставить их со структурнозависимыми физическими и химическими свойствами.

К настоящему моменту времени накоплен большой массив структурных данных об органических, металлорганических, комплексных, неорганических кристаллах [37; 38]. К сожалению, многие из приведённых в кристаллографических базах данных кристаллы мало изучены с точки зрения их физических свойств. Одной из целей введения дескрипторов является автоматизированная обработка имеющихся массивов структурных данных с целью поиска кристаллов с заданными свойствами.

В качестве дескриптора для молекулярных кристаллов, например, может быть использована величина: Z' – число молекул в асимметричной элементарной

ячейке кристалла. Авторы [39] предлагают расширить это понятие и добавить в него информацию о симметрично эквивалентных молекулах ($Z' = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$). Расширение дескриптора Z' позволяет сопоставить его с символами структурного класса, предложенными В.К. Бельским и П.М. Зорким [40]. Например, для описание триклинного структурного класса предлагается использовать запись вида $P\bar{1}$, $Z = 2(\bar{1}, \bar{1})$.

Данный дескриптор был применён для анализа данных в Кембриджском банке структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) [37]. Была построена статистика наполнения структурных классов кристаллами из CCDC (для 173497 записей). Оказалось, что структурных классов с более чем 1000 кристаллов всего 18.

В работе [41] для описания координат атомов предложен метод, основанный на *мультипликативных конгруэнтных генераторах* (*анг.* multiplicative congruential generator). Автор предлагает ввести для описания координат генератор вида

$$Z_{n+1} \equiv mZ_n \quad (\mod M), \tag{1.1}$$

где Z_n – описывает, например, координаты атомов некоторой подрешётки, $m, M \in \mathbb{Z}$, $m \in (0, M)$ – некоторое целое число. Вычисление Z_n выполняется по модулю M. Выражение (1.1) позволяет описывать структуры с произвольными подрешетками – как с соразмерными, так и несоразмерными базисами.

Топологические представление атомной структуры как системы подрешёток вида (1.1) также является дескриптором кристалла. Метод позволяет генерировать трёхмерные кристаллические структуры с почти равномерным распределением атомов в ячейке, а также слоистые и двухмерные структуры.

В работе [42] рассматриваются органические кристаллы п-*трет*-бутилкаликс[4] и подобные ему соединения, структуры которых получены из баз кристаллографических данных. Для сравнения исследуемых кристаллов в данной работе применено сразу несколько дескрипторов. Например, предлагается рассчитать коэффициенты упаковки по Китайгородскому [43; 44], энергию упаковки кристалла. Ещё одним дескриптором является коэффициент упаковки пустот, определяемый как отношение объёма внедряемого компоненты (атома, иона или молекулы) к объёму пустот в структур.

В работе [45] предложен метод визуализации межмолекулярных сеток. В качестве межмолекулярных сеток могут выступать, например, водородные связи. Анализ структуры производится в автоматическом режиме на основе представле-

ния анализируемой сетки в виде графа. Представление атомной структуры кристалла или её части в виде графа является также дескриптором. Данный подход в последние годы получил широкое распространение [46—49].

Ещё одним подходом к описанию кристаллического пространства и упаковки молекул в кристалле, является метод дискретного разбиения, предложенный в [50] и развитый А.В. Малеевым и В.Г. Рау [51]. В основе метода лежит разбиение пространства по принципу *полимино*. Под полимино понимается геометрические фигуры, получаемые из конечного числа одинаковых квадратиков (клеток) [52]. От плоских фигур полимино легко перейти к трёхмерным, для этого необходимо квадратики заменить кубиками. Авторами были рассмотрены разбиения двухмерного и трёхмерного пространства. Развитие метода позволило применить его для решения таких важных задач как анализ упаковок молекулярных кристаллов и предсказание вероятных способов упаковки известных молекул в кристалл [51; 53—56].

Дескриптор, позволяющий на основе топологической модели кристалла предсказать его механические свойства, был предложен М.Дж. Брайант с соавторами (*анг.* M.J. Bryant) в [57]. Суть метода заключается в поиске атомных плоскостей в кристалле, отвечающих минимальному сопротивлению сдвигу вдоль них. Атомные плоскости для заданных индексов Миллера представляются как два плотноупакованных среза молекул – два слоя атомов, атомы рассматриваются как точки. Для этих слоёв можно определить степень проникновения атомов из одного слоя в другой. Количественная оценка степени проникновения делается на основе величины максимального проникновения атомов одного слоя в другой. Это оценка является дескриптором атомной структуры, описывающей вероятность проскальзывания соответствующей атомной плоскости при сдвиговых деформациях.

Авторами [57] был также разработан простой автоматический метод анализа размерности сетки водородных связей, который в сочетании с анализом плоскостей возможного сдвига позволяет определить, является ли предложенная плоскость перекрытой водородными связями. Эти подходы представляют собой набор дескрипторов кристаллической структуры, которые обеспечивают быстрый, качественный способ описания пластичности кристалла базируясь только на геометрии упаковки.

Предложенный метод был успешно апробирован на нескольких системах лекарственных препаратов, информация об атомных структурах которых была получена из CCDC при помощи интерфейса CSD Python API.

Метод под названием «информатика твёрдого тела» (*анг.* Solid Form Informatics) был предложен в работе [58]. Основой исследования в данной работе стали данные из CCDC, всего было проанализировано около 500 тысяч кристалов. Анализ межатомных и межмолекулярных контактов проводился при помощи программного обеспечения, которое поставляется в комплексе с Кембриджским банком структурных данных. Кроме того, авторы использовали собственное программное обеспечение.

В качестве опорной точки авторами был выбран 500 000-й кристалл из CCDC – ламотриджин (*анг.* lamotrigine). Были проанализированы все предшествующие ему кристаллы, металлоорганические соединения были исключены из анализируемой выборки. Авторами были использованы несколько дескрипторов, описывающих различные характеристики атомных структур.

В частности были рассчитаны дескриптор площади поверхности, дипольные значения (программа Pipeline Pilot), теплота образования, электростатический потенциал и энергия поверхности молекулы (программа MOPAC2009). Анализ взаимодействий проводился в программе IsoStar [59], водородные связи анализировались в программе Mercury.

Авторы заключают, что применение различных дескрипторов в совокупности с экспериментальными данными позволяет более детально исследовать структурные особенности кристаллов лекарственных препаратов. В частности, выявлены потенциальные вещества – сокристаллизаторы, для получения кристаллической формы ламотриджина. Авторы надеются, что преложенный ими подход будет полезен в фармакологической индустрии.

Резюмируя сказанное, можно заключить, что симметрийный подход к описанию атомных структур кристалов, зародившийся на заре кристаллографии, актуален по сей день. Широкое распространение получили различные дескрипторы атомных структур кристаллов. Перспективность применения дескрипторов не вызывает сомнения, однако их узкая специализированность обуславливает необходимость тщательного подбора корректного дескриптора. При решении задачи «структура–свойства» необходимо не забывать о физической обоснованности связи анализируемых структурных характеристик и свойств кристалла. Потеря этой связи грозит торжеством *нулевой гипотезы*.

Разработка новых дескрипторов и адаптирование уже известных к анализу различных структурнозависимых свойств кристаллов является перспективным направлением современной кристаллографии. Собранный массив экспериментальных структурных данных нуждается в обработке. Гигантский объём

структурной информации обуславливает развитие автоматизированных методов обработки. Обработку содержимого современных баз структурных данных условно можно разделить на два больших направления. Первое, необходима ревизия опубликованных структурных данных. Давно известна проблема публикации в базах данных ошибочной структурной информации. Второе: поиск различных закономерностей в мире кристаллов и поиск кристаллов с заданным набором физико-химических свойств.

1.2 Псевдосимметрия в кристаллах и методы ее описания

Симметрия является одним из фундаментальных свойств кристаллов. Информация о симметрии атомной структуры существенно упрощает анализ многих физических и химических свойств кристаллов [60—70]. Кристаллографическая симметрия предполагает полную инвариантность атомной структуры кристалла относительно некоторой группы изометрических преобразований. Однако в некоторых кристаллах наблюдается повышение симметрии бóльшей части атомной структуры по отношению к группе симметрии, описывающей кристалл в целом. Такие кристаллы принято называть *псевдосимметричными* [11; 71]. Псевдосимметрия, как и симметрия, влияет на многие физические свойства кристаллов [72—88].

В рентгеноструктурных экспериментах псевдосимметрия кристалла зачастую проявляется в повышении симметрии обратного пространства, закономерном ослаблении некоторых групп рефлексов [11; 89]. Псевдосимметрия зачастую осложняет проведение рентгеноструктурных исследований кристаллов [90]. Трудности возникают при определении пространственной группы симметрии кристалла и решении фазовой проблемы для слабых сверхструктурных рефлексов, традиционными методами [91—94].

В работе [95] был предложен метод решения фазовой проблемы для псевдотрансляционных кристаллов. Наличие псевдотрансляции в кристалле приводит к систематическому снижению интенсивности рефлексов, соответствующих подсистеме векторов псевдотрансляций. Предлагается раздельная обработка рефлексов, интенсивность которых снижена за счёт псевдосимметрии и рефлексов, на которые псевдосимметрия влияние не оказала – «сильных». На первом этапе фазовая проблема решается только для «сильных» рефлексов, затем с учётом масштабных коэффициентов вычисляются фазы для остальных рефлексов.

К сожалению, предложенный метод позволяет решать фазовую проблему только для кристаллов с трансляционной псевдосимметрией и вероятно, поэтому он не получил широкой известности и практики применения.

Неоднозначность выбора пространственной группы для псевдосимметричного кристалла породила необходимость ревизии рентгеноструктурных данных, представленных в базах структурных данных [96].

Другой проблемой рентгеноструктурного анализа, до сих пор не имеющей однозначного решения, является определение центросимметричности кристалла. Наиболее широкую распространённость в настоящее время получил метод определения центросимметричности кристалла, основанный на E-статистике [92]. Хороший результат даёт использование наиболее современного комплексного подхода, описанного в [97]. Наличие центра псевдоинверсии в атомной структуре значительно усложняет проблему определения центросимметричности кристалла, внося дополнительную неоднозначность выбора группы симметрии. Проблема усугубляется тем, что согласно данным, приведённым в [98], одним из самых распространённых видов псевдосимметрии является именно инверсионная псевдосимметрия.

Псевдосимметрия, в отличие от кристаллографической симметрии, является более сложным свойством, требующим введения некоторой количественной характеристики, описывающей непрерывный переход от симметрии к асимметрии. Характеристика, описывающая псевдосимметрию кристалла, по своей сути должна отражать степень искажения структуры по сравнению с некоторым идеализированным состоянием, описываемым надгруппой группы симметрии кристалла как целого.

В качестве такой характеристики может выступить, например, параметр атомного смещения, предложенный Абрахамсом (*анг.* S.C. Abrahams) [8; 99—102]. Суть метода заключается в том, что псевдосимметрия кристалла оценивается по величине минимального смещения атома Δz в симметричное положение. Пусть кристалл в целом описывается группой симметрии G, при этом большая часть атомной структуры инварианта относительно надгруппы H ($G \subset H$). Тогда величина Δz будет определяться расстоянием, на которое нужно сдвинуть асимметричный атом, так чтобы симметрия кристалла в целом повысилась до H.

Если искажения структуры описывается смещениями сразу нескольких атомов кристаллической структуры, то в качестве общей характеристики искажения

атомной структуры предлагается использовать величину

$$\Delta Z = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} \Delta z_i^2}, \tag{1.2}$$

где N – число атомов, занимающих ассиметричные положения ($\Delta z_i \neq 0$), Δz_i – атомное смещение i-го атома.

Как показано в ряде работ [8; 99—105], параметр атомного смещения может быть использован в качестве *параметра порядка*, введённого Ландау [106]. Это позволило авторами связать температуру фазового перехода второго рода (T_c) и величину Δz

$$T_c = k \cdot \Delta z^2, \tag{1.3}$$

где k – размерный коэффициент, определяемый для некоторой группы кристаллов, подверженных фазовым переходам второго рода. Например, для кристаллов сегнетоэлектриков, в которых фазовый переход происходит из полярной группы симметрии в неполярную составил $k = 2.00(9) \times 10^4\ K \cdot \text{Å}^{-2}$ [8].

Для систематического поиска псевдосимметричных кристаллов Е. Кроумова (*анг.* E. Kroumova) и соавторы представили компьютерную программы *PSEUDO* [107]. В работах [100—105] проведён систематический поиск кристаллов, структура которых предположительно будет испытывать высокотемпературные фазовые переходы второго рода. Авторы полагают, что некоторые из найденных материалов будут проявлять сегнетоэлектрические свойства.

В работе Е.В. Чупрунова [7] был предложен метод оценки симметричности атомной структуры кристалла при помощи функционала степени инвариантности электронной плотности

$$\eta_q[\rho(\vec{r})] = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(q \cdot \vec{r}) dv}{\int_V \rho^2(\vec{r}) dv}, \tag{1.4}$$

где $\rho(\vec{r})$ – функция распределения электронной плотности кристалла, $q = \{m|\vec{t}\}$ – оператор преобразования координат, состоящий из матрицы обобщённого поворота m и вектора переноса $\vec{t}$ [10]. Интегрирование в (1.4) ведётся по объёму элементарной ячейки кристалла V. Поскольку функция электронной плотности неотрицательна, область возможных значений функционала (1.4) ограничивается интервалом $(0, 1]$. Величина $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ характеризует долю электронной плотности кристалла $\rho(\vec{r})$, инвариантную относительно преобразования q.

Если оператор $q \in G$, где G – группа симметрии кристалла, то (1.4) тождественно равняется единице. При $q \in H \wedge q \notin G$ ($G \subset H$) величина $\eta_q[\rho(\vec{r})] \in (0,1)$. Чем ближе, в этом случае, $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ к единице, тем большая доля электронной плотности кристалла инвариантна относительно преобразования q, и, тем выше псевдосимметрия кристалла.

На основе количественной оценки псевдосимметричности кристаллов (1.4) в диссертации М.Р. Катковой описывается подход к классификации атомных структур и структурных типов [108]. В частности, проведена классификация кристаллов, принадлежащих к структурным типам сфалерита, вюрцита и брусита.

Трансляционная псевдосимметрия является довольно распространенным явлением в мире кристаллов [98]. Наличие псевдотрансляции в кристаллическом пространстве порождает возникновение сверхрешётки в кристалле. Поиск таких сверхрешёток в кристаллах структурных типов каменной соли, пирротина, хлорида цезия, халькопирита, перовскита, рутила, пирита, марказита, шпинели был проведён в [109].

В работах [110; 111] рассматриваются вопросы влияния псевдосимметрии на пироэлектрические свойства кристаллов. В частности, показано, что максимальные значения пироэлектрических коэффициентов для кристаллов возможны при наивысшей степени инвариантности электронной плотности относительно операции центра инверсии.

Зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода от степени инвариантности электронной плотности для кристаллов со структурным типом KTP впервые были описаны в работе [112]. Развитие эта тем получила в диссертации А.П. Гажулиной [113] и работах [73; 114; 115]. В частности было показано, что амплитуда второй оптической гармоники для псевдосимметричного кристалла будет определяться выражением

$$\tilde{B} = \tilde{A}\sqrt{\frac{1}{\gamma}\left(1 - \eta_{\bar{1}}\left[U\left(x_i, x_j, x_k\right)\right]\right)}, \tag{1.5}$$

где $\tilde{A}$ – амплитуда первой гармоники, $\eta_{\bar{1}}$ – степень инвариантности электронной плотности кристалла относительно инверсии (1.4), $U\left(x_i, x_j, x_k\right)$ – потенциальная энергия гармонического осциллятора, γ – коэффициент разложения [113].

В работах П.М. Зоркого и соавторов [116—119] предлагается описывать псевдосимметрию молекулярных кристаллов как среднее и максимальное расхож-

дение в координатах атомов молекул. К основным недостаткам этого метода можно отнести ограниченность области его применения.

В работе Н.А. Близнюка и С.В. Борисова [9] описывается ещё один метод количественного сравнения кристаллических структур. В рамках данной работы была разработана компьютерная программа, реализующая предложенный метод и приведены примеры исследования атомных структур кристаллов. Основой метода является величина степени сходства двух атомных структур G

$$G = \left[1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} w_i \left(\vec{r}_i - f(\vec{r}_i') \right)^2 \right]^{-1}, \tag{1.6}$$

где $\vec{r}_i$ и $\vec{r}_i'$ – радиус-векторы пар изоморфных атомов сравниваемых структур, n – число сравниваемых пар атомов (число атомов в структурах должно совпадать), w_i – весовой множитель, f – функция трансформации координат атомов. Трансформацию атомов предлагается применять в случае необходимости описывать деформацию атомной структуры кристалла. Величина G положительно определена $G \in (0,1]$, $G = 1$ если сравниваемые структуры эквивалентны друг другу.

При анализе полиморфизма оксивольфроматов TR_2WO_6 А.В. Тюлиным и В.А. Ефремовым было предложено использовать выражение [120]

$$G = \left(1 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(\sqrt{(\Delta_x a_i)^2 + (\Delta_y b_i)^2 + (\Delta_z c_i)^2} \right)^2}{a_0} \right)^{-1}, \tag{1.7}$$

где n – число базисных катионов в структуре, a_0 – параметр флюоритовой субячейки, $\Delta_x a_i$, $\Delta_y b_i$ и $\Delta_z c_i$ – смещения атомов вдоль соответствующих координатных осей.

Нетрудно заметить, что (1.7) по своей сути является частным случаем (1.6). В литературе можно найти и другие методы оценки псевдосимметрии кристаллических структур, однако в основной массе эти методы имеют узкую область применения.

Наибольшую распространённость в настоящее время получили два первых метода количественной оценки псевдосимметрии атомной структуры кристалла: метод функционала электронной плотности (1.4) [7] и метод атомных смещений [99; 105]. Оба метода имеют как свои преимущества так и недостатки.

Основными недостатками метода атомных смещений является учёт только геометрических параметров атомной структуры анализируемого кристалла. Применение данного метода осложняется в случае, когда искажение структуры обусловлено смещением достаточно большого числа атомов из симметричных позиций. В этом случае возникает неоднозначность оценки степени искажения атомной структуры.

К недостаткам метода функционала электронной плотности можно отнести высокое влияние «тяжёлого» атома на величину степени инвариантности электронной плотности кристалла. Псевдосимметричное расположение подрешетки «тяжёлых» атомов нивелирует вклад «лёгких» атомов в асимметричную часть электронной плотности. Это осложняет анализ псевдосимметричных структур, в которых псевдосимметрия обусловлена относительно малой группировкой «лёгких» атомов.

Для эффективного использования метода функционала электронной плотности необходима разработка автоматического метода поиска операторов, относительно которых псевдоинвариантна атомная структура. В рамках данной работы был предложен такой метод автоматического поиска повышения симметрии для заданной матрицы обобщённого поворота (см. п. 4.1). Метод функционала электронной плотности (1.4) реализован в авторской программе *PseudoSymmetry* [121].

Другой важный вопрос, который возникает при оценке псевдосимметричности атомной структуры, заключается в определении критерия псевдосимметричности кристалла. Необходимо провести некоторую границу, отделяющую псевдосимметричные кристаллы от остальных атомных структур. Физическим признаком такой границы должно служить влияние псевдосимметрии кристалла на некоторые структурнозависимые свойства. К сожалению, однозначно определить такой критерий невозможно. Очевидно, что разные методы количественной оценки псевдосимметрии базируются на разных физических и кристаллографических характеристиках кристалла. С другой стороны, псевдосимметрия по-разному влияет на разные структурнозависимые физические свойства кристаллов.

Несмотря на эти сложности, в ряде работ предлагаются критерии псевдосимметричности кристаллов для некоторых частных случаев. Например, при применении метода атомных смещений в качестве критерия псевдосимметричности предлагалось считать максимальное значение Δz, не превышающее 1.0 Å(иногда 1.25 Å) [8; 99—105]. Систематический поиск псевдосимметричных кристаллов в

перечисленных работах показал, что для большинства исследованных кристаллов $\Delta z \in [0.15, 0.50]$ Å.

В качестве критерия псевдосимметричности в методе функционала электронной плотности зачастую принимается $\eta_q[\rho(\vec{r})] \geq 0.5$ [89; 98; 108]. С другой стороны, при описании структурно зависимых свойств кристаллов наибольшее влияние псевдосимметрии кристалла на исследуемое свойства наблюдается при высоких значениях $\eta_q[\rho(\vec{r})] \to 1.0$ [110; 111; 113; 115].

1.3 Запрещённые области в кристаллическом пространстве

Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объём, сопоставимый с объёмом элементарной ячейки кристалла, то необходимо учитывать геометрические ограничения на взаимные расположения атомов в кристаллическом пространстве. Эти ограничения обусловлены тем, что расстояние между двумя атомами не может быть меньше суммы их кристаллохимических радиусов. Это означает, что при анализе распространённости пространственных групп симметрии необходимо учитывать геометрические особенности возможных правильных систем точек (ПСТ), по которым в принципе могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве с заданной пространственной группой симметрии.

Для каждой из 230 пространственных групп симметрии характерны свои ограничения на расположение атомов в кристаллическом пространстве, которые определяются набором элементов симметрии пространственной группы, а также размерами элементарной ячейки. Это означает, что некоторые ПСТ таких групп не могут реализовываться в природе вследствие чисто геометрических причин.

Множество точек элементарной ячейки, ПСТ которых являются запрещёнными для атомов заданного кристаллохимического радиуса *R*, образуют *запрещённую область*. На существование таких областей в кристаллическом пространстве указывали ещё Г.Б. Бокий и М.А. Порай-Кошиц [93].

Развитие идея запрещённых позиций в кристаллическом пространстве получила в работе Ю.Е. Китаева с соавторами в [122]. Авторы предприняли попытку объяснения кристаллизации биомолекул (белковых кристаллов) в низкосимметричных группах симметрии. Объём элементарной ячейки предлагается разделить на «свободный» и «запрещённый», в качестве количественной характеристики та-

кой элементарной ячейки предлагается использовать величину

$$p = \frac{N_{mol} V_{mol}}{V_{cell}}, \tag{1.8}$$

где N_{mol} – количество биомолекул, приходящееся на одну элементарную ячейку кристалла, V_{mol} – молекулярный объём, V_{cell} – объём элементарной ячейки кристалла. Величину (1.8) предлагается называть коэффициентом упаковки. Чем меньше коэффициент упаковки, тем больше относительный объём свободного пространства ($p \sim \frac{1}{V_{free}}$, где V_{free} – объём элементарной ячейки, в котором могут располагаться биомолекулы). Отсюда можно записать число молекул, приходящееся на одну элементарную ячейку

$$N_{mol} = k \sum_{j=1}^{s} m_j t_{q_j}, \tag{1.9}$$

где k – коэффициент пропорциональности между кристаллографической и примитивной элементарной ячейкой, s – число заселённых ПСТ, m_j – число заселённых ПСТ (q_j), t_{q_j} – кратность j-й ПСТ.

Большинство биомолекул имеют низкую собственную симметрию, зачастую симметрия таких молекул C_1. Биомолекулы не могут располагаться по частным ПСТ, если их собственная симметрия ниже симметрии такой ПСТ. Отсюда возникают запрещённые области в кристаллическом пространстве (элементарной ячейке), которые запрещены для заселения в силу геометрических требований.

В работе подробно разбираются геометрические принципы формирования запрещённого объёма для обычных и винтовых осей второго порядка. Проводится сопоставление статистки встречаемости различных пространственных групп симметрии среди биомолекулярных кристаллов и минимального числа молекул, которые могут кристаллизоваться в данной группе симметрии.

К сожалению, в работе [122] недостаточно подробно описаны запрещённые области кристаллического пространства, сознаваемые инверсионными осями. Отсутствует симметрийный анализ распределения запрещённых областей в кристаллическом пространстве. Расчёт доли запрещённого объёма в элементарной ячейке кристалла выполнен только для нескольких групп моноклинной сингонии.

Независимо от Ю.Е. Китаева с соавторами, нами велась работа по изучению запрещённых позиций в симметричных пространствах разной размерности. Мы

начали заниматься этой темой примерно в то же время [123], но первая публикация в переводном журнале вышла значительно позже [124].

Математическое обоснование «привлекательности» некоторых пространственных групп симметрии для кристаллизации белковых кристаллов было предложено Г. Чирикджиан (*анг.* G. Chirikjian) с соавторами [125]. Авторы предлагают по-новому взглянуть на несимморфные группы как на гибрид симморфных и бибербаховских подгрупп. Напомним, что Л. Зонке (*анг.* L. Sohncke) вывел 65 групп пространственной симметрии, которые описывают хиральные кристаллы [126], Бибербахом было введено понятие n-мерной аффинной пространственной группы симметрии.

Авторы показали, что белковые кристаллы «предпочитают» пространственные группы симметрии, содержащие нетривиальные нормальные подгруппы Бибербаха и редко реализуются в большинстве симморфных групп.

В работе [127] предлагается другой ответ на вопрос: «почему белковые кристаллы предпочитают только определённые группы симметрии?». Авторы выдвигают гипотезу, что предпочтительные, для белковых кристаллов, группы симметрии должны характеризоваться высокой степенью свободы для упаковываемых молекул. Для количественной оценки степени свободы твёрдого тела (молекулы) D авторы предлагают воспользоваться следующим выражением

$$D = S + L - C, \tag{1.10}$$

где S – число значимых степеней свободы отдельной молекулы (вращательных и поступательных), L – число независимых параметров элементарной ячейки, C – минимальное число уникальных контактов, требуемых для создания симметрично связанной трёхмерной сетки молекул. Параметр C может быть рассчитан как минимальное количество независимых контактов, необходимое для свободного перемещения по графу Ван-дер-Ваальсовых связей от одной молекулы к любой другой в элементарной ячейке. Значения C для всех групп симметрии рассчитаны авторами работы [127].

Согласно приведённым в работе данным, наиболее часто белковые кристаллы описываются пространственной группой симметрии $P2_12_12_1$, в этой группе кристаллизуется примерно 36% белковых кристаллов (по данным [127]). Значение D для группы $P2_12_12_1$ максимально и составляет 7. Следующая по распространённости группа симметрии белковых кристаллов – $P2_1$, ей соответствует примерной 11% кристаллов и $D = 6$.

Анализируя симметрию молекулярных кристаллов, А.И. Китайгородский пришел к выводу, что молекулярные кристаллы упаковываются в кристалл при принципу плотной упаковки трёхосных эллипсоидов [43]. Таким образом, наиболее вероятными группами симметрии молекулярных кристаллов являются $P\bar{1}$ и $P\frac{2_1}{c}$. Следует заметить, что по сей день эти пространственные группы симметрии являются самыми распространёнными для молекулярных кристалов.

Вопросы редко реализуемых групп симметрии в виде органических кристаллов ранее обсуждались А.Дж.К. Вильсоном (анг. A.J.C. Wilson) [128—131]. Для оценки «распространённости» пространственной группы симметрии триклинной, моноклинной или ромбической предлагается использовать следующее выражение

$$N_{sg} = A_{cc} \exp\left(-B_{cc}[2]_{sg} - C_{cc}[m]_{sg}\right), \qquad (1.11)$$

где $[2]_{sg}$ – количество осей второго порядка, $[m]_{sg}$ – количество плоскостей симметрии, количество осей и плоскостей рассчитывается на элементарную ячейку, B_{cc} и C_{cc} – параметры, характеризующие кристаллический класс, A_{cc} – нормировочный множитель, для определения числа кристаллов, кристаллизующихся в пространственной группе симметрии.

В частности, было показано, что аппроксимация (1.11) достаточно хорошо описывает число молекулярных кристаллов в группах симметрии моноклинной и ромбической сингонии на основе параметров, определённых для кристаллических классов. Сделать корректную оценку для кристаллов триклинной сингонии не удалось, т.к. эти группы не описываются предложенной моделью.

В работе [132] обсуждается вопрос возможности предсказания атомных структур кристаллов *ab initio* путём минимизации энергии упаковки независимых молекул. Среди прочего, авторы данной работы предлагают метод «упаковочной группы» (*анг.* packing-group method). В качестве примера рассмотрим применение данного метода для кристаллов с $Z = 2$. Если молекула асимметрична и занимает общее положение в элементарной ячейке, то симметрия такого кристалла при $Z = 2$ может быть описана одной из 5-и пространственных групп симметрии. Если молекула симметрична или занимает некоторое частное (симметричное) положение, то необходимо провести более подробный анализ групп симметрии и выбрать те, для которых кратность ПСТ, заселяемой молекулами будет равна двум.

После формирования списка возможных пространственных групп симметрии необходимо провести минимизацию энергии упаковки методом *ab initio*. Начальные положения молекул для заданной симметрии задаются случайным обра-

зом, при этом необходимо учитывать геометрические характеристики молекулы и запрещённые области в элементарной ячейке. Случайный характер начального расположения молекул приводит к необходимости генерации нескольких вариантов положения молекул. Авторы предлагаю ограничиться 20 вариантами для каждой пространственной группы симметрии. Структура, для которой была получена минимальная энергия упаковки, будет соответствовать наиболее вероятной структуре кристалла.

Изучение геометрических аспектов возможных способов упаковки молекул в кристаллическом пространстве играет важную роль при решении задач, так называемого, *молекулярного докинга* (*анг.* molecular docking) [133—136]. При исследовании макромолекул такую процедуру называют *макромолекулярным докингом*. Суть данного метода заключается в поиске оптимальной упаковки молекул или координации лигандов, отвечающей минимуму свободной энергии. При анализе возможных способов докинга молекул или лигандов необходимо учитывать геометрические свойства кристаллического пространства и упаковываемых объектов. Учёт запрещённых для заселения областей кристаллического пространства позволяет сократить число рассматриваемых при докинге вариантов упаковки [137].

В заключение можно отметить, что ответ на фундаментальный вопрос о неравномерности распределения атомных структур кристаллов по пространственным группам симметрии обсуждается давно. Однозначного ответа на этот вопрос дать вряд ли удастся в ближайшее время, однако можно найти и проанализировать некоторые симметрийно и структурно обусловленные свойства кристаллов и кристаллического пространства, позволяющие установить причины неоднородного распределения кристаллов по группам симметрии. Одними из таких подходов может быть анализ геометрии симметричного кристаллического пространства, дополненного физическими и химическими свойствами атомов и молекул. Более глубокое понимание этого вопроса позволит расширить возможности аналитических методов предсказания атомных структур кристаллов, а также расширит возможности методов синтеза кристаллов с заданными физико-химическими свойствами.

1.4 Кристаллохимические методы количественного описания координационных полиэдров

Атомное строение кристаллов удобно описывать с применением координационных полиэдров (КП). Будем считать, что КП состоит из центрального атома (иона) и атомов окружения. С геометрической точки зрения такая система представляет собой *полиэдр с точкой*. В качестве центрального атома зачастую выступает катион, атомы окружения – анионы [138]. Здесь следует сделать уточнение, что модель катион-анионы для КП является наиболее распространённой, но не единственно верной. Таким образом, КП является более крупной структурной единицей нежели атом или ион. Это привело к широкому использованию метода КП для кристаллохимического описания неорганических, комплексных и органических кристаллов [14].

Согласно А.И. Китайгородскому [13], предшественником метода координационных полиэдров был метод *параллелоэдров*, предложенный Е.С. Фёдоровым. Параллелоэдр представляет собой центросимметричный многогранник (полиэдр), имеющий четырёх- или шестиугольные грани. По числу граней различают три-, тетра-, гекса- и гептапараллелоэдры. Куб является наиболее симметричным параллелоэдром. Суть метода заключается в разбиении кристаллического пространства на одинаковые параллелоэдры. Параллелоэдр, таким образом, ограничивает область пространства, приходящуюся на один узел кристаллической решётки.

На основе теории параллелоэдров Е.С. Фёдоров, например, провёл классификацию кристаллических решёток, представляя их как искажённые решётки кубической и гексагональной сингонии.

С физической точки зрения применение метода КП к описанию атомной структуры также является оправданным, т.к. многие физические свойства кристалла определяются ближайшим окружением атома. Например, электронная структура излучающего иона будет зависеть от штарковского расщепления, вызванного, главным образом, электрическим полем ближайших соседей [139].

Применение КП позволяет в некоторых случаях применить блочный подход к описанию свойств атомной структуры кристалла. Анализируемый кристалл разбивается на отдельные блоки, свойства которых можно рассматривать независимо. Зачастую в качестве таких блоков удобно использовать КП [140].

Большая работа в области изучения КП кристаллов была проведена В.С. Урусовым. Так, например, им были сформулированы следующие теоремы и утверждения: «КП с чётным числом вершин встечаются гораздо чаще, чем

полиэдры с нечётным числом вершин, за исключением трёх вершин (КП – треугольник)» [138]; «КП с нечётным числом вершин, за исключением треугольника, и с чётным 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» [138] и т.д.

Отдельно следует упомянуть «теорему дисторсии», гласящую, что «искажение КП приводит, при прочих равных условиях, к увеличению средней длины связи по сравнению с правильным полиэдром» [138; 141]. Было показано, что величина удлинения среднего межатомного расстояния связана со *степенью дисторсии* линейной, а в случае сильных искажений – квадратической зависимостью. Степень дисторсии предлагается определять как среднеквадратическое отклонение длины связи в КП.

К сожалению, геометрически правильные КП реализуются в реальных атомных структурах кристаллов достаточно редко. Зачастую, как центральный атом, так и атомы ближайшего окружения заселяют общие ПСТ. Симметричные КП реализуются, как правило, при заселении атомами КП частных ПСТ. Если, например, центральный атом заселяет частную ПСТ, то группа симметрии КП будет включать группу симметрии позиции центрального атома КП.

В общем случае реальные КП имеют отклонения от идеальной геометрической формы, такие КП принято называть *искажёнными*. В связи со сказанным, возникает необходимость описания геометрических искажений КП по отношению к некоторому эталону. В качестве эталона может быть использован, например, полиэдр с идеализированной геометрией. В отдельных случаях в качестве эталонного полиэдра может быть использован реальный КП из некоторой атомной структуры, геометрические параметры которой принимаются в качестве точки отсчёта – эталона.

Поскольку КП состоит из множества атомов, то в общем случае его геометрия будет описываться набором длин связей и валентных углов. Однако такое описание не всегда удобно, т.к. содержит большое количество размерных параметров. Для более удобного сравнительного анализа КП целесообразно ввести численную характеристику, заменяющую весь набор параметров КП одним числом.

К настоящему моменту времени существует несколько методов, позволяющих характеризовать искажения КП. Например, для КП с координационным числом (КЧ) равным пяти, в [142] был предложен критерий *степени тригональности* τ, которая рассчитывается на основе двух валентных углов КП (рис. 1.1):

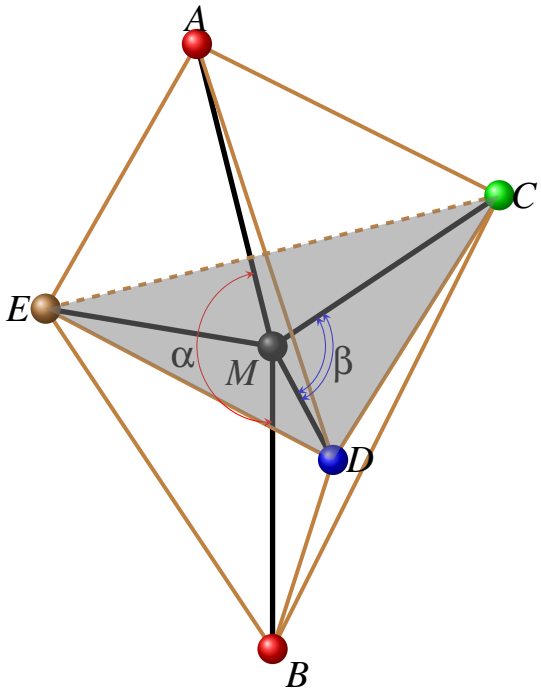


Рисунок 1.1 – Геометрическая схема вычисления параметра τ

$$\tau = \frac{\alpha - \beta}{60}, \tag{1.12}$$

где α и β – два наибольших координационных угла в градусах ($\alpha > \beta$).

Величина τ может преимущественно меняться от 0 до 1. Значение $\tau = 1$ соответствует тригональной бипирамиде, $\tau = 0$ – тетрагональной пирамиде. Впервые данный метод был применён для анализа соединений меди(II) с азотно-серными донорными лигандами А.В. Эдисоном (*анг.* Anthony W. Addison) с соавторами [142]. Главным достоинством этого метода является простота применения. Как уже отмечалось, для расчёта степени тригональности (1.12) достаточно определить два максимальных валентных угла. К сожалению, данный метод является узкоспециализированным и применимым только для пятикоординационных соединений.

В работе Алана Блэкмана (*анг.* Allan G. Blackman) с соавторами проведено детальное исследование параметра τ для пятикоординационных соединений [143]. В частности авторы показали, что для значимого числа кристаллов из CCDC величина параметра τ может превосходить 1. Такая ситуация ($\tau > 1$) возникает для искажённой тригонально бипирамидальной координации иона, в которой центральный ион лежит за пределами экваториальной плоскости КП. Угол α в (1.12) приближённо равен 180°, углы в экваториальной плоскости $\angle CMD$, $\angle DME$ и $\angle EMC$ становятся меньше 120° (рис. 1.1).

Авторы показали, что комплексы, имеющие идеальную координацию тетрагональной пирамиды ($\tau = 0$), являются исключением в природе. В большинстве комплексов с $\tau = 0$ ион металла находится выше плоскости основания пирамиды, образованной донорными атомами. Расчёты на основе теории функционала плотности для ряда таких комплексов показали, что структурные искажения являются внутренними особенностями этих комплексов, а не результатом межмолекулярных взаимодействий.

Авторы [143] отмечают, что τ является полезным параметром для описания геометрии пятикоординированных комплексов переходных металлов, о чем свидетельствует его почти повсеместное использование. Однако при использовании данного параметра необходимо соблюдать некоторую осторожность, т.к. как τ может превосходить 1. Такие структуры предлагается называть «экваториально искажёнными тригональными бипирамидами». Любопытным фактом стало то, что комплексы со значениями $\tau > 1$ чаще встречаются среди кристаллов CCDC, чем те, для которых $\tau = 1$. Идеальная координация тетрагональной пирамиды практически не реализуется среди кристаллов, авторам [143] удалось найти только одну такую структуру.

Более универсальный метод оценки «формы» КП (*ориг.* «shape measure») был предложен в [144; 145]. В качестве меры формы КП предлагается использовать следующую величину

$$S(\delta, \theta) = \min \left[\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} (\delta_i - \theta_i)^2} \right], \tag{1.13}$$

где m – число рёбер (двухгранных углов) в КП, δ_i – двухгранный угол, определяемый как угол между векторами нормалей двух смежных граней исследуемого КП, θ_i – соответствующий δ_i двугранный угол в эталонном полиэдре.

Минимизация (1.13) осуществляется путём перебора всех возможных ориентаций исходной структуры (δ) относительно эталонного полиэдра (θ). Значение $S(\delta, \theta)$ является мерой структурного сходства двух полиэдров, для эквивалентных δ и θ величина $S(\delta, \theta)$ тождественно обращается в ноль.

Вычисление (1.13) производиться в три шага. На первым шаге вычисляются все двугранные углы смежных плоскостей исследуемых многогранников. На втором шаге производится поиск суперпозиции двухгранных углов, при которой отклонения исследуемого и эталонного полиэдра минимальны. На последнем шаге производится вычисление величины (1.13).

Несомненным преимуществом данного метода является универсальность и нечувствительность к масштабу сравниваемых полиэдров. К недостаткам можно отнести нечувствительность метода к положению центрального атома и невозможность отличать энантиомеры.

Применение (1.13) в [144] позволило установить, что геометрия КП плутония и церия значительно отклоняется от идеальной формы. Геометрия церия в соединениях $Ce(L^4)_2 \cdot 2CH_3OH$ и $Ce(L^1)_4 \cdot 2CH_3Cl$ лучше описывается как тригональный додекаэдр, $Ce(L^4)_2 \cdot 4H_2O$ – искажённой квадратной антипризмой.

В работе М. Пински и Д. Анвира (*анг.* Mark Pinsky и David Avnir) был предложен метод *непрерывной симметрии* (*анг.* «Continuous Symmetry Measure») [146]. Данный метод предназначенный для количественной оценки степени симметрии в кристаллах. В частности, метод непрерывной симметрии применим для оценки искажений полиэдров. В основе метода лежит расчёт оценочного параметра

$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^{N} \|\vec{Q}_k - \vec{P}_k\|^2}{\sum_{k=1}^{N} \|\vec{Q}_k - \vec{Q}_0\|^2} \times 100, \qquad (1.14)$$

где $\vec{Q}_k$ – k-й радиус-вектор вершины исследуемого КП, $\vec{Q}_0$ – радиус-вектор центра масс исследуемого КП, $\vec{P}_k$ – k-й радиус-вектор вершины эталонного полиэдра, N – число вершин КП.

Величина $\|\vec{Q}_k - \vec{P}_k\|^2$ является мерой отклонения исследуемого КП от эталона (метрикой), имеет размерность – квадрат длины. Для исключения масштабных эффектов длины векторов в (1.14) нормируются на среднюю длину вершины в полиэдре. Величина S в (1.14) может меняться от 0 до 100. При $S = 0$ эталонный и исследуемый КП эквивалентны, чем выше значение S, тем выше искажён исследуемый КП.

В качестве векторов $\vec{P}_k$ можно использовать любое симметричное множество векторов, описываемых заданной группой симметрии. В этом случае метод непрерывной симметрии может быть применён для оценки отклонений геометрии полиэдра или атомного кластера от заданной группы симметрии.

В [146] метод непрерывной симметрии был апробирован для анализа искажений ряда эталонных полиэдров: тетраэдр, бипирамида, октаэдр, куб, икосаэдр и додекаэдр.

Вычисление (1.14) предлагается выполнять в несколько этапов. На первом этапе рассчитываются декартовы координаты КП и его центр масс. Центр масс

определяется в приближении системы одинаковых точечных масс, соответствующих вершинам КП. Ориентация КП может быть произвольной.

На втором этапе рассчитываются координаты эталонного полиэдра. Длины векторов вершин нормируются на единицу, в качестве центра эталонного полиэдра выбирается точка $\vec{Q}_0 = \vec{0}$. Ориентация эталонного полиэдра может быть произвольной.

На третьем этапе множество $\{\vec{P}_k\}$ подвергается преобразованиям, которые направлены на поиск максимального сходства $\{\vec{P}_k\}$ и $\{\vec{S}_k\}$. Для этого $\{\vec{P}_k\}$ подвергается перестановкам, вращению относительно центра масс и масштабированию. Поиск оптимальных параметров выполняется методом наименьших квадратов для функции

$$J = \sum_{k=1}^{N} \|\vec{Q}_k - \vec{P}_k\|^2 = \sum_{k=1}^{N} \|\vec{Q}_k - (AR\vec{P}_{0k} + \vec{T})\|^2, \qquad (1.15)$$

где A – масштабный множитель, R – матрица вращения, $\vec{P}_{0k}$ – векторы множества $\{\vec{P}_k\}$, подвергнутые перестановкам, $\vec{T}$ – вектор смещения центра КП.

На четвёртом этапе производиться минимизация (1.15) по $\vec{T}$. Если $\vec{T} = \vec{0}$, то это означает, что центры сравниваемых полиэдров совпадают. Ориентация R уточняется на пятом этапе алгоритма.

На шестом этапе осуществляется уточнение масштабного множителя A. Уточнение A производится совместно с уточнением параметров матрицы вращения R.

На заключительном этапе производится минимизация (1.14) относительно перестановок векторов $\vec{P}_{0k}$. Вместе с этим повторяется уточнение параметров, описанных на четвёртом, пятом и шестом этапах.

Авторами [146] был изучен структурный эффект, обусловленный тем, что C_{60}-фуллереновые анионы претерпевают Ян-Теллеровское искажение по сравнению с правильной икосаэдрической формой, наблюдаемой для нейтральной молекулы. Была установлена линейная корреляция между степенью икосаэдричности C_{60}-фуллереновых анионов и их зарядами.

Метод непрерывной симметрии получил развитие в ряде работ, посвящённых исследованию шести-координированных металлов [147], хиральности [148], молекул, комплексов и протеинов с симметрией C_{nv} и D_n [149]. В работах [146; 150] проведена классификация КП по подгруппам симметрии. В качестве приме-

ра приведены количественные уровни симметрии полиэдров ряды O_h, D_{4h} и D_{2h} для гексакоординированных структур, а также отношения между ними.

К сожалению, этот метод не учитывает положение центрального атома КП. Положение центрального атома КП будет существенно влиять на физические и химические свойства кристалла. К другим недостатком данного метода можно отнести относительную сложность его реализации в виде программного обеспечения персонального компьютера и отсутствие готового программного обеспечения.

Авторы работ [151; 152] предлагают использовать для сравнения двух полиэдров величину *несоответствия объёмов*

$$\nu = \frac{V_i - V_r}{V_i} \times 100, \tag{1.16}$$

где V_i – объём эталонного полиэдра, V_r – объём исследуемого КП. В основе метода лежит сравнение объёмов полиэдров с объёмом описанной сферы вокруг исследуемого полиэдра.

Данный метод относительно легко реализовать на практике, однако он имеет ряд существенных недостатков. Например, метод несоответствия объёмов не различает энантиомеры и не учитывает положение центрального атома.

В работе Дэвида Брауна (*анг.* David Brown) предлагается ввести характеристику искажения КП на основе теории информации Шеннона [153]. Искажения КП предлагается оценивать по величине

$$\Delta R = -\frac{B}{N}\sum_{i=1}^{N} \ln\frac{s_i}{s'} = -B\left\langle \ln\frac{s_i}{s'}\right\rangle, \tag{1.17}$$

где N – число вершин КП, B – константа, которая принимается равной 0.37 Å, идеализированное значение s' равно V/N, V – сумма валентных связей в КП,

$$s_i = \exp\left(\frac{R_0 - R_i}{B}\right), \tag{1.18}$$

где R_0 – условная длина связи, приходящаяся на единицу валентности, R_i – длина i-й химической связи.

К недостаткам данного метода можно отнести необходимость определять валентность, что не всегда является однозначно решаемой задачей. При расчёте (1.17) учитываются только длины химических связей, информация о валентных углах теряется.

Отдельно следует остановиться на работе, выполненной Джеймсом Кумби и Полом Этфилдом (*анг.* James Cumby и J. Paul Attfield) [154]. Авторы сообщают, что большинство из опубликованных ранее методов требуют для проведения сравнения некоторый эталон. Однако выбор эталонного полиэдра не всегда является тривиальной задачей. Поэтому они предлагают новый подход к решению задачи оценки степени искажения КП. В основе *эллиптического анализа* КП лежит функция $M-X$ расстояний d вида

$$\Delta = \frac{\sigma^2(d)}{\langle d^2 \rangle}, \tag{1.19}$$

где $\sigma^2(d) = \langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2$, $\langle d \rangle$ – среднее расстояние в КП. В данном методе учитываются только расстояния, угловые параметры игнорируются.

Считается, что неискаженному КП соответствует сфера, на которой располагаются центры масс всех атомов КП. Искажение КП приводит к деформации этой сферы и превращению её в общем случае в трёхосный эллипсоид. Главные оси такого эллипсоида можно записать в виде $R_1 \geq R_2 \geq R_3$, обозначим как $\langle R \rangle$ средний радиус эллипсоида, который связан с размером КП и дисперсией $\sigma^2(R)$. Дисперсия $\sigma(R)$ может выступать в роли характеристики искажения КП. Форма эллипсоида может быть представлена параметром

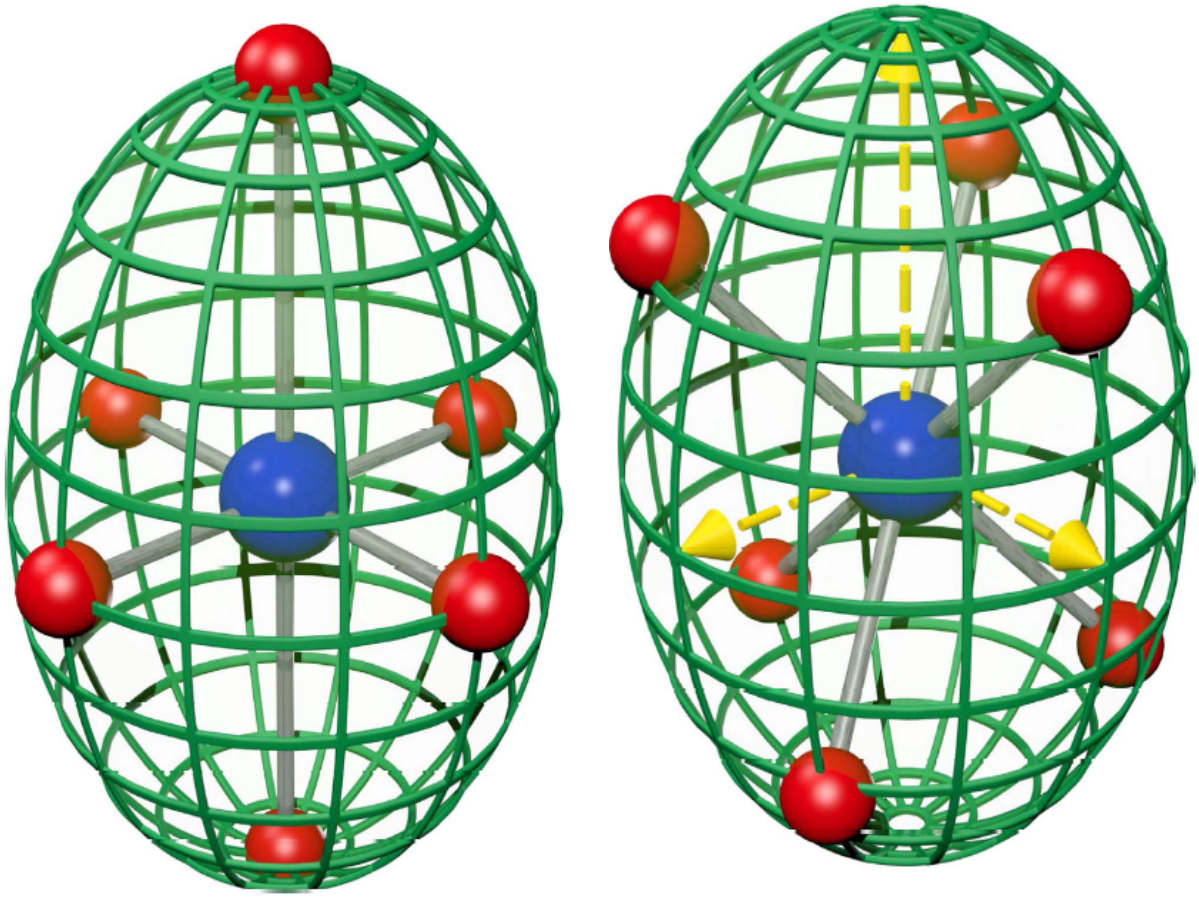
$$S = \frac{R_3}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}, \tag{1.20}$$

где $S \in [-1,1]$, при $|S| \neq 0$ эллипсоид сплюснутый или вытянутый, $S = 0$ соответствует сфере.

Безразмерный параметр S предлагается использовать в качестве характеристики искажения КП. Используя опубликованные данные о кристаллических структурах оксидов металлов в качестве примеров авторы работы показали, что эллиптический анализ даёт новое понимание фазовых переходов в перовскитах, а также сложных искажений в оксидах железа.

На рис. 1.2 представлена иллюстрация эллиптической аппроксимации КП. Приведены два примера подгонки эллиптической поверхности, проходящей через атомы КП в случае вытянутого тетрагонального октаэдра и тригонально искажённого октаэдра (тригональной антипризмы).

К недостаткам данного метода можно отнести нечувствительность к положению центрального атома и невозможность отличать энантиомеры. Кроме того, данный метод предполагает, что искажение КП может быть описано эллиптической поверхностью, однако это возможно только в ряде особо симметричных слу-



а) б)

Рисунок 1.2 – Иллюстрация уточнения, выполненного методом эллиптического анализа: а) минимальный ограничивающий эллипсоид для вытянутого тетрагонального октаэдр MX_6; б) тригонально искажённый октаэдр MX_6 [154]

чаев. Метод имеет ограниченную целевую группу, которая в основном состоит их неорганических кристаллов.

Следует отметить, что для кристаллохимического анализа атомных структуру кристаллов также применяются другие полиэдрические методы. Наибольшую популярность получил метод полиэдров Вороного-Дирихле, подложенный В.Н. Серёжкиным [155—158].

Полиэдр Вороного-Дирихле строится как выпуклый многоугольник, образованный множеством плоскостей, нормально проходящих через середины отрезков, соединяющих два атома или иона. Таким образом, полиэдры Вороного-Дирихле не являются координационными и не будут подробно рассматриваться в рамках данной работы.

Однако следует отметить, что использование полиэдров Вороного-Дирихле позволяет расширить возможности кристаллохимического анализа. Анализировать различные типы межатомного взаимодействия без использования ионных,

ковалентных и прочих радиусов. Изучать влияние природы атомов на их симметрию локальных позиций в атомных структурах кристаллов. Устанавливать количественные зависимости параметров полиэдров Вороного-Дирихле и физико-химических свойства кристаллов.

В рамках проведённого обзора было установлено, что проблема сравнительно анализа КП является актуальной. В литературе опубликовано достаточно много методов, позволяющих сравнивать КП между собой или оценить степень их искажения. Однако все перечисленные методы имеют ряд недостатков, связанных с ограниченной областью применения некоторых методов, невозможностью различать энантиомеры, игнорирование положения центрального атома и т.д. Ещё одним субъективным недостатком многих описанных методов является отсутствие доступного программного обеспечения, позволяющего использовать эти методы в повседневной работе.

В связи с этим, разработка более универсального подхода к определению степени сходства двух КП остаётся актуальной. В рамках данной работы был предложен количественный метод оценки степени подобия двух КП, позволяющий сравнивать любые КП, отличающий энантиомеры, учитывающий положение центрального атома КП и т.д. (п. 3.1). Также было предложено описывать слабые искажения КП при помощи степени подобия электронной плотности (п. 3.4). Все предложенные в данной работе методы реализованы в свободно распространяемом авторском комплексе программ *PseudoSymmetry* [159].

1.5 Описание структурных фазовых переходов второго рода

В теоретической физике для описания структурных фазовых переходов предлагается использовать *параметр порядка* [106]. В качестве параметра порядка используют некоторую термодинамическую величину, характеризующую дальний порядок в кристалле. Симметричное состояние кристалла описывается ненулевым значением параметра порядка, а переход в низкосимметричное состояние соответствует нулевому или почти нулевому значению параметра порядка.

Поскольку однозначного определения параметра порядка не существует, в литературе можно встретить множество предложений в качестве последнего использовать различные структурные дескрипторы, количественно описывающие симметрию и псевдосимметрию кристаллов. Обзор таких дескрипторов был описан ранее в п. 1.2.

В работе [160] приведено подробное описание фазовых переходов в кристаллах диоксида циркония ZrO_2. Данные кристаллы интересны своими физическими свойствами, в промышленности диоксид циркония, в основном, используется в производстве огнеупорных элементов конструкций, керамик, эмалей, стёкол. Известны примеры применения в стоматологии для изготовления зубных коронок. Проводимость этим материалом электрического тока при высоких температурах позволяет применять диоксид циркония при производстве нагревательных элементов. Ионная проводимость при высоких температурах, обусловленная током ионов кислорода, позволяет использовать данный материал в качестве анализаторов кислорода и топливных элементов.

С кристаллографической точки зрения данный материал интересен своими полиморфными модификациями, переход между которыми может быть индуцирован изменением температуры и давления. При комнатной температуре диоксид циркония имеет структурный тип бадделеита ($P^{2_1}_c$). При повышении температуры до $T_{c1} = 1440$ K его структура становиться тетрагональной – $P^{4_2}_n mc$. При дальнейшем повышении температуры до $T_{c2} = 2573$ K структура диоксида циркония становится кубической – $Fm\bar{3}m$, структурный тип флюорита. Моноклинно-тетрагональный переход имеет мартенситный тип, а тетрагонально-кубический является обратимым фазовым переходом второго рода.

На первом этапе теоретико-группового анализа [160] предлагается определить фононную модовую симметрию кубической, тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 в симметричных точках зоны Бриллюэна. Таким образом, рассчитываются матрицы перехода от одной фазы к другой (рис. 1.3).

Для перехода $Fm\bar{3}m \to P^{4_2}_n mc$ существует единственная первичная активная мода X_2^-, которой соответствует атом кислорода $O1$. Используя метод атомных смещений, описанный в п. 1.2, было установлено, что смещение атома кислорода из симметричного положения составляет 0.3086 Å.

Переходу $P^{4_2}_n mc \to P^{2_1}_c$ соответствует 18 изоморфных подгрупп $P^{2_1}_c$ [160]. Эти подгруппы распределены по семи классам сопряженных подгрупп относительно группы $P^{4_2}_n mc$. Из них только один класс соответствует, полученной ранее, матрице трансформации. Подгруппы этого класса не являются изотропными подгруппами группы $P^{4_2}_n mc$. Поэтому не существует единственной первичной моды, ответственной за прямой переход из тетрагональный к моноклинный фазе. В переходе $P^{4_2}_n mc \to P^{2_1}_c$ участвуют два атома: $O1$ и $Zr1$, общее искажение при этом описывается величиной 1.2836 Å.

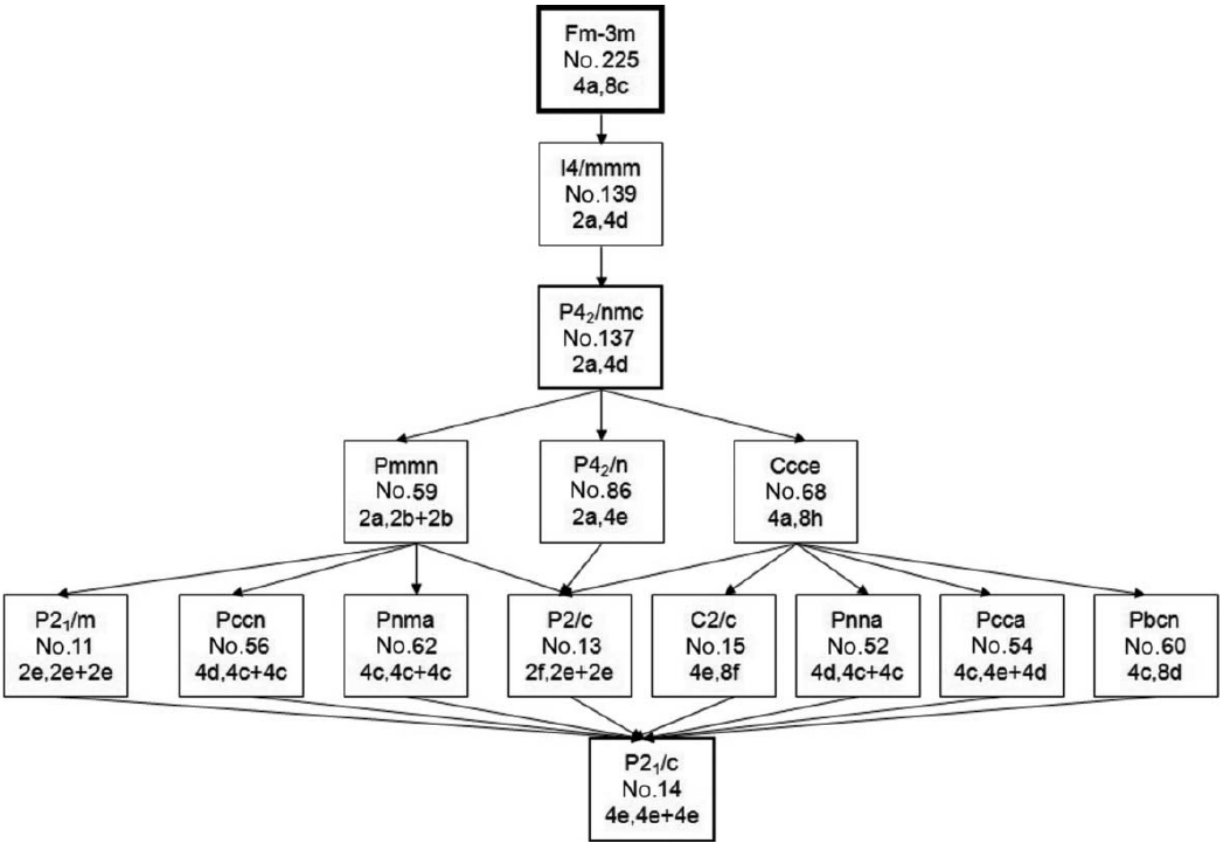


Рисунок 1.3 – Схема отношений группа-подгруппа для возможных путей фазовых переходов $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/nmc \rightarrow P2_1/c$ в кристалле диоксида циркония [160]

Таким образом, в [160] было показано, что фазовые переходы кубическая → тетрагональная и тетрагональная → моноклинная фаза относятся к разным типам. Теоретико-групповой анализ показывает, что переход $Fm\bar{3}m \rightarrow P\frac{4_2}{n}mc$ может быть второго порядка, поскольку активное представление X_2^- удовлетворяет условиям Ландау и Лифшица[106], тогда как переход $P\frac{4_2}{n}mc \rightarrow P\frac{2_1}{c}$ имеет первый порядок, поскольку пространственная группа моноклинной фазы не является изотропной подгруппой пространственной группы тетрагональной фазы.

В работе [161] проводились исследование термодинамических свойств кристаллов метилпреднизолона ацепоната ($C_{27}H_{36}O_7$, CAS: 86401-95-8) в диапазоне температур от 7K до 346K. Метилпреднизолона ацепонат является новым мощным кортикостероидом, нашедшим широкое применение в медицине. Введение в молекулу метилпреднизолона ацепоната двух сложноэфирных групп привело к повышению липофильностьи и увеличило способность препарата проникать в организм через кожу [162]. Препараты на основе метилпреднизолона ацепоната быстро вовлекаются в процесс обмена веществ организма, обладают высокой связываемостью, но не вызывают серьёзных местных или системных побочных эф-

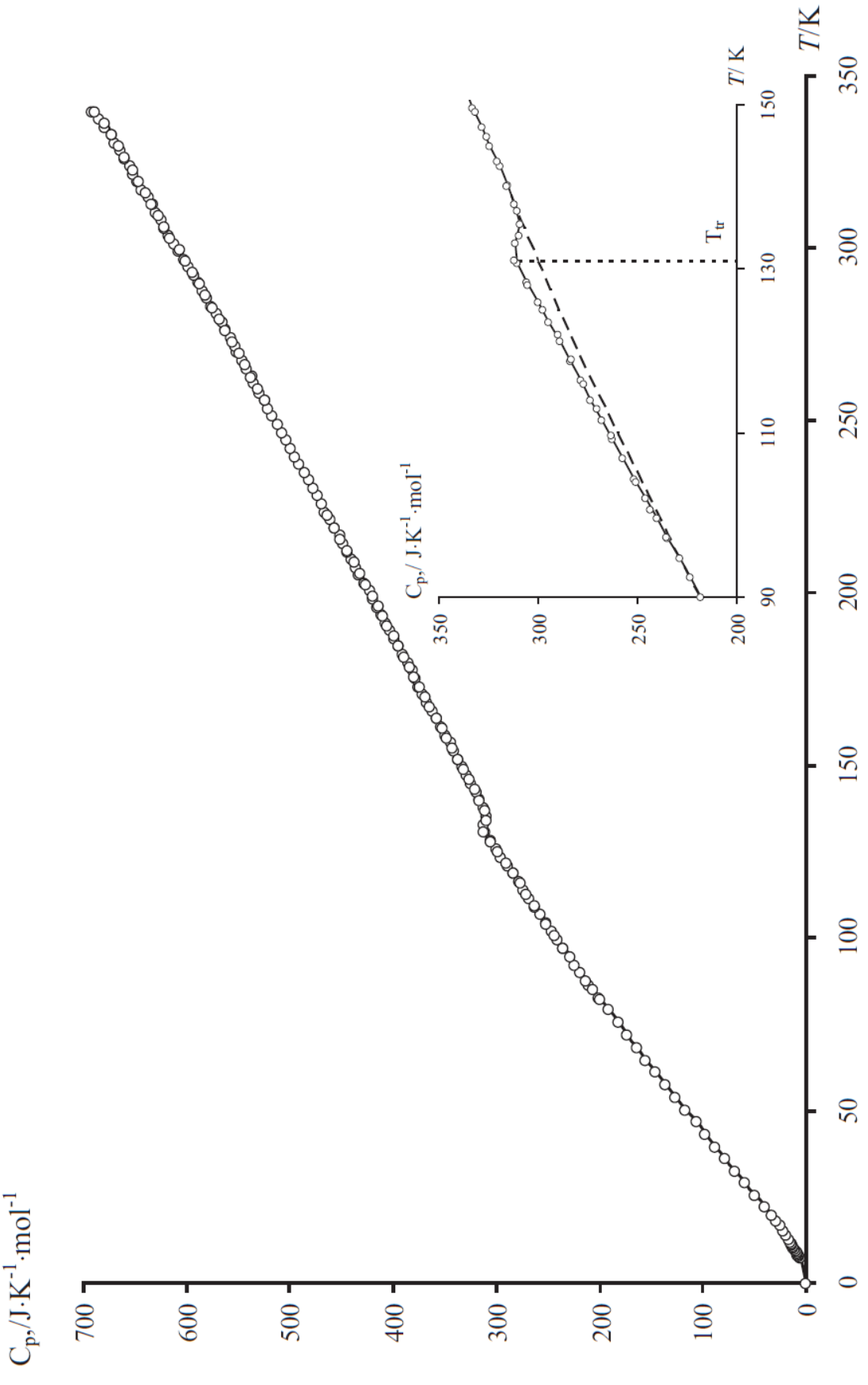


Рисунок 1.4 – Температурная зависимость теплоёмкости для кристалла метилпреднизолона ацепоната [161]

фектов [163]. К основным биоактивным свойствам метилпреднизолона ацепоната можно отнести противовоспалительное и сосудосуживающие действие.

Температурная зависимость теплоёмкости для кристалла метилпреднизолона ацепоната представлена на рис. 1.4. Авторы работы получили полиномиальную аппроксимирующую зависимость теплоёмкости

$$C_p^\circ(T) = A + \sum_{j=1}^{9} B_j \cdot \frac{T}{30^j}, \tag{1.21}$$

где A, B_j – коэффициента полинома, T – температура $[K]$, единицы измерения C_p° – $[\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Температурная зависимость теплоёмкости (рис. 1.4) при аппроксимации полиномом вида (1.21) разбивалась на 4 интервала: первый интервал T от 7K до 40K, второй – от 40K до 80K, третий – от 80K до 346K. Согласно приведённым данным теплоёмкость C_p° метилпреднизолона ацепоната в интервалах от 7K до 102K и от 140K до 346K постепенно увеличивается с ростом температура и никаких особенностей не наблюдается. Однако в интервале температур от 102K до 140K наблюдается аномальное поведение теплоёмкости – *фазовый переход*.

Температура фазового перехода была определена графически и составила $T_{tr}^\circ = (131.0 \pm 0.1)\text{K}$. Стандартная энтальпия фазового перехода $\Delta_{tr}H^\circ = (220 \pm 2)$ $[\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Авторы [161] сделали вывод, что данный переход является фазовым переходом второго рода на основе температурной зависимости теплоёмкости и данных порошковой дифракции при разных температурах $T = 120\text{K}$ и 150K (рис. 1.5). Структурных исследований монокристаллических образцов авторами не проводилось. Подробно структурные перестройки при фазовом переходе в кристалле метилпреднизолона ацепоната были исследованы в рамках данной работы п. 4.4.

1.6 Комплексы органофосфоновых кислот

Нитрилотрисметиленфосфоновая кислота $N(CH_2PO_3)_3H_6$ (NTP) является хелатирующим агентом, промышленно выпускаемым в больших объёмах. Помимо полностью протонированной формы NTP промышленно выпускаются кислые натриевые соли с различной степенью замещения, например, динатриевая соль NTP [164] и тринатриевая – «Корилат». Кроме того хорошо известна протонированная форма NTP, в которой атом азота дополнительно координирован атомом

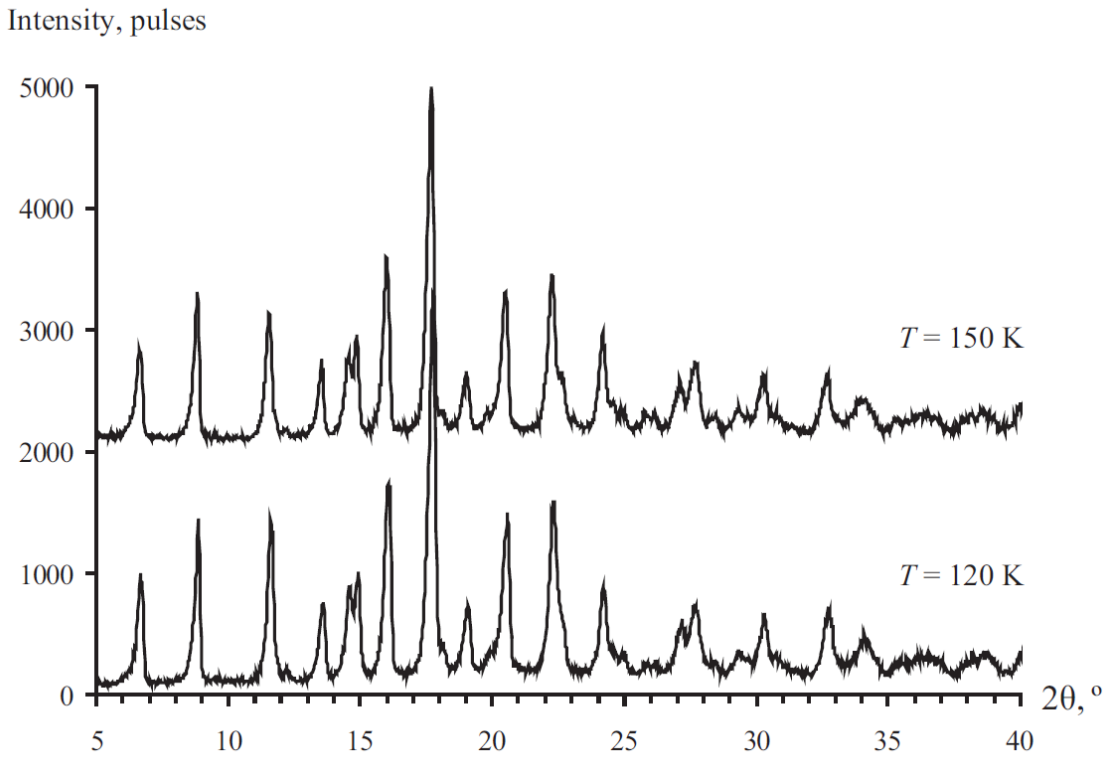


Рисунок 1.5 – Порошковые дифрактограммы метилпреднизолон ацепоната, выполненные при температуре $T = 120$K и 150K [161]

водорода. На рис. 1.6 показана структурная формула протонированной NTP [165; 166].

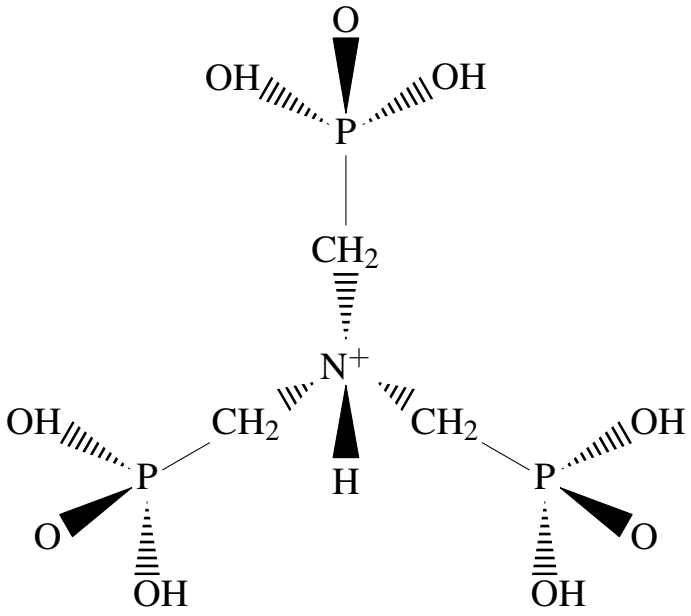


Рисунок 1.6 – Структурная формула протонированной нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты $HN(CH_2PO_3)_3H_6$

NTP является шестиосновной кислотой, способной образовывать соли и комплексы с органическими и неорганическими основаниями. Способна образовывать комплексы в широком интервал pH. В 1% водном растворе при 20°C pH не превышает 2. Согласно [167] молярная масса NTP составляет 299.07 г/моль, плотность 1.33 г/см^2. При нагревании NTP разлагается при 200°C.

Спектр областей применения довольно широк и включает в себя регулирование физико-химических свойств буровых и тампонажных растворов в нефтедобывающей промышленности, ингибирование коррозии, замедление отвердевания бетонных смесей при строительстве, отбелку целлюлозы [167].

Соли NTP являются эффективными ингибиторами коррозии для стальных элементов различных промышленных конструкций [168; 169]. Однако, применение перечисленных солей осложняется кислой реакцией, которую эти соли дают в водных растворах. Это снижает их ингибиторные свойства. Поэтому задача поиска новых комплексов NTP с более высокой степенью замещения является актуальной, т.к. это позволит получить щелочную реакцию в водных растворах.

Кроме непосредственно ингибирования коррозии, производные NTP находят весьма широкое применение в качестве средств отмывки минеральных отложений [170; 171]. Здесь следует пояснить разницу между ингибированием и отмывкой. Если при ингибировании замедляется или полностью предотвращается рост кристаллов минеральных отложений, то при отмывке происходит разрушение уже имеющихся кристаллов минеральных отложений [172].

Комплексные соединения европия и других редкоземельных элементов активно исследуются в первую очередь как потенциальные люминофоры [173; 174]. Положение энергетических уровней иона Eu^{3+} определяется расщеплением $4f$-подуровня в кристаллическом поле [175; 176]. В связи с чем представляет особый интерес исследование координации Eu^{3+} с лигандами различной химической природы.

Принято считать, что $4f$-орбитали не принимают существенного участия в химической связи с лигандом, и комплексы европия характеризуются преимущественно ионной химической связью [177]. В то же время эффекты антисвязывания оказывают заметное влияют на геометрию координационного окружения лантанидов [178]. Например, это проявляется в снижении симметрии окружения иона Eu^{3+} по сравнению с ионами других лантаноидов [179].

Считается, что «за редким исключением, стереохимические требования иона металла играют менее важную роль в циклообразовании, чем стереохимические свойства лиганда» [167]. С точки зрения кристаллохимии представляет

интерес поиск таких комплексов, в которых роль иона металла будет доминирующей.

В работе [180] сообщается о синтезе двух новых комплексов свинца с NTP $Pb[(H_2O_3PCH_2)N(CH_2PO_3H)_2]$ (пр.гр $P\bar{1}$, $a = 8.5077(2)$ Å, $b = 11.2363(3)$ Å, $c = 5.9484(2)$ Å, $\alpha = 98.802(2)°$, $\beta = 104.955(1)°$, $\gamma = 80.911(2)°$, $Z = 2$) и $Pb_2[(O_3PCH_2)N(CH_2PO_3H)_2]\cdot H_2O$ (пр.гр. Pn, $a = 7.3614(2)$ Å, $b = 11.3889(2)$ Å, $c = 7.2541(2)$ Å, $b = 100.389(2)°$, $Z = 2$). Атомные структуры данных кристаллов были установлены по данным порошковой дифракции (*ab initio*). Обе структуры слоистые, в безводном комплексе свинца имеются небольшие пустоты в неорганических слоях, в которых размещаются гидроксильные группы двух гидрофосфонатных групп. Водосодержащий комплекс свинца с NTP также представляет собой слоистую структуры, пространство между слоями содержит молекулы воды. Атомы водорода фосфонатных групп образуют участвуют в образовании водородных связей, объединяющих слои структуры.

В работе [165] приведены результаты исследования двух синтезированных комплексов марганца: $Mn[HN(CH_2PO_3H)_3]$ ($a = 9.283(2)$ Å, $b = 16.027(3)$ Å, $c = 9.7742(2)$ Å, $\beta = 115.209(3)°$, $V = 1315.0(5)$ Å^3, $Z = 4$) и $Mn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ ($a = 9.129(1)$ Å, $b = 8.408(1)$ Å, $c = 13.453(1)$ Å, $\beta = 97.830(2)°$, $V = 1023.0(2)$ Å^3, $Z = 4$). Атомные структуры данных комплексов были установлены методами монокристального рентгеноструктурного анализа. Оба кристалла описываются моноклинной группой симметрии $P\frac{2_1}{c}$, однако для $Mn[HN(CH_2PO_3H)_3]$ данные приведены в нестандартной группе $P\frac{2_1}{n}$. Авторы показали, что комплексы NTP могут образовывать различные структурные упаковки: гексагональные пористые трёхмерные структуры с включениями, слоистые структуры с включениями, линейные полимеры и д.р. Фосфоновые кислоты способны образовывать сильные водородные связи и поэтому могут стать основой для инжиниринга кристаллических структур [165].

В работе [166] сообщается о синтезе и структурном исследовании комплекса протонированной NTP с Zn(II) – $Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$. Атомная структура, исследованного комплекса описывается моноклинной группой симметрии $P\frac{2_1}{c}$. Параметры элементарной ячейки составляют: $a = 9.1908(7)$ Å, $b = 16.0054(12)$ Å, $c = 9.6791(7)$ Å, $\beta = 115.2890(10)°$, $V = 1287.37(17)$ Å^3, $Z = 4$.

Ионы Zn^{2+} образуют зигзагообразные цепи, соединённые двумя из трёх фосфонатных групп. Третья фосфонатная группа не участвует в координации Zn^{2+}, данная группа участвует в образовании водородных связей. Ион Zn^{2+} расположен в слегка искажённом октаэдрическом окружении и координируются тремя моле-

кулами H_2O, двумя фосфонатными кислородами из одного и того же лиганда протонированной NTP, образующего хелат из восьми членов. Смежные цепочки связаны водородной связью друг с другом через доноры P–O–H и H–N. Участие всех водородных атомов молекул воды в образовании водородных связей приводит к образованию гофрированной листообразной структуры.

Кроме того, авторы [166] обнаружили ингибиторные свойства комплекса $Zn[HN(CH_2PO_3H)_3(H_2O)_3]$ для поверхностей из углеродистой стали.

В работе [181] сообщается о успешном синтезе серии кристаллов на основе NTP с общей формулой $[Ln(H_4NMP)(H_2O)_2]Cl{\cdot}2\,H_2O$, где Ln – $\{La^{3+}$, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, $Ho^{3+}\}$. В отличие от рассмотренных ранее комплексов, атомные структуры, полученные авторами, содержат хлор, который входит в комплекс и размещается в пространстве между слоями. Атом хлора взаимодействует с двумя P-OH группами посредством водородных связей.

Кроме этого, в работе также был синтезирован комплекс церия $[Ce_2(H_3NMP)_2(H_2O)_4]{\cdot}4.5H2O$. Атомная структура данного комплекса описывается моноклинной пространственной группой симметрии $P\frac{2_1}{c}$ ($a = 14.3006(5)$ Å, $b = 18.5342(5)$ Å, $c = 12.4660(4)$ Å, $\beta = 115.519(2)°$, $V = 2981.7(2)$ Å^3, $Z = 4$). Структурные данные были получены методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. Структуры комплекса церия является одномерным полимером, изоструктурным La^{3+} [182]. Цепочки формируются общими КП металла, связанными через H_3NMP^{3-} лиганд вдоль направления оси a и взаимодействуют друг с другом через некоординированные молекулы воды посредством водородных связей. Как координированные, так и некоординированные молекулы воды также способствуют созданию водородных связей через взаимодействия с фосфонатными группами.

К настоящему времени хорошо изучены комплексы редкоземельных элементов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами), которые нашли широкое применение в технологии разделения редкоземельных элементов, аналитической химии, в качестве диагностических контрастных средств в медицине, люминофоров [179; 183].

Перспективными металлом-комплексообразователем для NTP, например, является гадолиний. Особая электронная конфигурация иона Gd^{3+} ($8S_{7/2}(4f^7)$) обусловливает уникальные особенности строения и физико-химических свойства соединений этого элемента. Например, «гадолиниевый излом», который является одним из проявлений «тетрад-эффекта» [183—185].

Соединения на основе Gd^{3+} нашли широкое применение в качестве контрастных средств в магниторезонансной томографии, т.к. ион Gd^{3+} обладает достаточно высоким магнитным моментом [173]. При этом известно, что токсичность комплексных соединений Gd значительно ниже, чем свободного иона Gd^{3+}. В связи с этим представляет интерес изучение новых комплексов на основе гадолиния с NTP.

Медные соли и комплексы NTP нашли своё применение в качестве эффективных бактерицидов, ингибиторов солеотложений и коррозии стали в системах оборотного водоснабжения, охлаждения технологического оборудования и теплоснабжения [171; 186—188].

Медь в отличие от многих промышленных бактерицидов обладает сравнительно малой токсичностью для человека [189]. Однако широкое промышленное производство меднофосфонатных бактерицидов и ингибиторов затрудняется технологической сложностью производства данных веществ. Эти проблемы обусловлены, в частности, малой изученностью данных координационных соединений, имеющих богатый набор возможных способов координации атомов переходных металлов.

В различных условиях синтеза могут образовываться мостиковые или хелатные комплексы, а также ионные соединения. Возможно в процессе синтеза образование смеси продуктов с различной структурой.

Несмотря на достаточно высокий интерес к теме структуры комплексов и солей NTP, остаётся ещё много «белых пятен», обусловленных структурным многообразием кристаллов этих соединений. Для анализа структурных особенностей кристаллов комплексов NTP требуется применять современные методы кристаллохимического анализа. В частности, «сложность» кристаллической структуры комплексов NTP, требует для анализа КП применения расчётных методов, позволяющих проводить количественную оценку геометрии атомной структуры.

ГЛАВА 2. Запрещённые области в симметричном кристаллическом пространстве

2.1 О количественном подходе описания симметрии в кристаллическом пространстве

Одним из основных понятий физики твёрдого тела является понятие симметрии. Понятие симметрия, как свойство физической или геометрической системы быть инвариантной относительно некоторой группы преобразований [10], является довольно обширным. Симметрия в классическом понимании, всегда может описывать более тонкие количественные характеристики кристаллических веществ. С одной стороны, это стимулирует развитие и применение методов обобщённой симметрии (цветная симметрия, симметрия подобия и другие), а с другой делает актуальным более глубокое исследование систем, лишь приблизительно симметричных относительно заданных преобразований симметрии. Для такого подхода необходимы методы количественного описания степени симметричности (степени отклонения от идеальной симметрии) физических систем, в частности, атомных структур, которые описывает физика конденсированного состояния.

Как уже отмечалось в п. 1.2 литературного обзора, примером тому может служить тот факт, что идеальная симметрия очень редко встречается в природе. С другой стороны, наблюдается большое количество примеров псевдосимметрии, которые встречаются как среди кристаллов [98], так и в живой природе [190—193]. Как правило, чем более сложна рассматриваемая система, тем меньше у неё возможностей сохранить высокую симметрию. При этом приближенная симметрия (псевдосимметрия) может быть довольно высокой и во многом определять структуру и физические свойства описываемой системы.

Такими образом, одним из актуальных направлений исследования общих свойств атомных систем является описание, учёт и применение более тонких симметрических особенностей атомных структур, а это в свою очередь, требует разработки количественных методов описания (дескрипторов) не совсем симметричных объектов. Симметрия, как свойство системы, в этом случае перестаёт быть просто дискретным параметром, принимающим бинарные значения, описывающие наличие или отсутствие той или иной инвариантности. Это свойство дополняется непрерывно изменяемым параметром, позволяющим количественно описать искажения реальной симметрии системы.

Замена дискретных понятий непрерывными характеристиками позволяет более гибко описывать реальные физические системы. Количественный анализ совершенно необходим также при анализе других геометрических параметров атомных структур, где основой является сравнение геометрических характеристик реальной атомной структуры и идеальной модели.

Например, при описании координационных полиэдров часто используется абстрактный термин «искажённый». При таком определении геометрии координационного полиэдра абсолютно не понятна степень его искажения, нет возможности провести сравнительный анализ со структурой другого соединения, близкого к исходному по тем или иным признакам. Решение данной проблемы также можно найти путём введения некоторой количественной характеристики, описывающей искажения геометрии координационного полиэдра по отношению к некоторому эталону. Предложенные в рамках данной работы методы позволяют, в частности, описать искажение координационного полиэдра по отношению к эталону одним числом, т.е. заменить абстрактный термин «искажённый» – скалярной величиной.

Количественные методы могут также применяться при описания структуры кристаллического пространства с заданной пространственной группой симметрией. Нам удалось разработать метод количественного описания удельного объёма кристаллического пространства, в котором не могут располагаться атомы структуры. Фактически, каждой из 230 пространственных групп симметрии ставится в соответствие некоторая априори вычисленная количественная величина, которая может быть использована для решения различных задач физики конденсированного состояния, в частности, определение «частоты встречаемости» тех или иных пространственных групп симметрии при образовании атомных структур кристаллов. С этой задачи мы и начнём изложение оригинальной части настоящей диссертационной работы.

2.2 Запрещённый объём в кристаллическом пространстве

Симметрия кристаллического пространства накладывает ограничения на возможное расположение атомов в кристаллических структурах. Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объём, то необходимо учитывать геометрические ограничения, обусловленные тем, что расстояние между двумя атомами не может быть меньше некоторого минимального значения, при котором не происходит геометрического перекрытия симметрично эквивалентных атомов.

Рассмотрим упаковку твёрдых шаров с радиусом R. Очевидно, например, что такие шары нельзя разместить вблизи центра инверсии на расстоянии меньшем R. Минимальное расстояние между симметрично эквивалентными шарами, связанными операцией инверсии, равно удвоенному радиусу шара $2R$. Шар, размещённый на расстоянии ближе собственного радиуса от центра инверсии, будет пересекаться с симметрично эквивалентным шаром. Также следует отметить, что позиция самого центра инверсии является разрешённой для заселения, т.к. в этом случае происходит вырождение орбиты и шар преобразуется центром инверсии сам в себя.

При определённых условиях, большинство элементов симметрии создают области кристаллического пространства, запрещённые для заселения атомами. Далее рассмотрим более подробно геометрические особенности запрещённых областей, создаваемых различными элементами симметрии, а также условия, при которых эти запрещённые области возникают. Будем рассматривать симметричную упаковку отрезков длины $2R$ в одномерном, кругов радиуса R в двухмерном и шаров в трёхмерном кристаллическом пространстве [194].

Пусть симметрия некоторого n-мерного кристаллического пространства описывается группой симметрии $H \in \{\hat{h}_i\}$, где $\hat{h}_i$ – некоторый оператор изометрического преобразования пространства. Тогда для произвольного вектора $\vec{r}_0$ можно построить орбиту группы H, элементы которой будут определяться следующим образом

$$\vec{r}_i = \hat{h}_i \cdot \vec{r}_0 \;\text{ или }\; \vec{r}_i \in H \cdot \vec{r}_0. \tag{2.1}$$

В общем случае оператор $\hat{h}_i$ состоит из матрицы обобщённого поворота m_i и вектора трансляции $\vec{t}_i$ [10; 71]. В символьном виде такой оператор симметрии удобно записывать следующим образом

$$\hat{h}_i = \left\{ m_i | \vec{t}_i \right\}. \tag{2.2}$$

Будем считать позицию $\vec{p}_i$ запрещённой, если для неё справедливо следующее неравенство

$$\min \| \vec{p}_j - \vec{p}_k \| < 2R, \tag{2.3}$$

где $\vec{p}_j \in \{H \cdot \vec{p}_i\}$ и $\vec{p}_k \in \{H \cdot \vec{p}_i\}$ – произвольные элементы орбиты группы H, построенной для $\vec{p}_i$. Норма вектора в (2.3) определяется как евклидова ($L2$). Области

пространства, состоящие из запрещённых позиций, в дальнейшем будем называть *запрещёнными областями* [124].

Уравнение границы запрещённой области, отделяющей запрещённую область кристаллического пространства от разрешённой, может быть получено на основе (2.3)

$$\min \|\vec{p}_j - \vec{p}_k\| = 2R. \tag{2.4}$$

Рассмотрим одномерное евклидово пространство E^1. Его элементами симметрии могут быть только трансляции и отражения. Если заданное пространство в качестве элемента симметрии содержит только трансляции, то запрещённые области не возникают. Однако если величина трансляции окажется меньше $2R$, то упаковка элементов в таком случае будет невозможна. Отражения в пространстве E^1 создают запрещённые области в виде отрезков с центром в точке отражения и длиной $2R$. Точка отражения при этом остаётся разрешённой для размещения там элемента упаковки – отрезка с длиной $2R$.

В качестве следующего примера рассмотрим пространство E^2. Элементами упаковки в этом случае будут круги радиуса R. Рассмотрим плоскую группу симметрии $p2$. Наряду с трансляциями данная группа симметрии содержит в качестве элемента симметрии поворотную ось второго порядка. Следует отметить, что операция поворота 2-го порядка и операция инверсии изоморфны для плоских групп симметрии. Получим на основе уравнения (2.4) уравнение кривой, ограничивающий запрещённую область, для операции поворота 2-го порядка

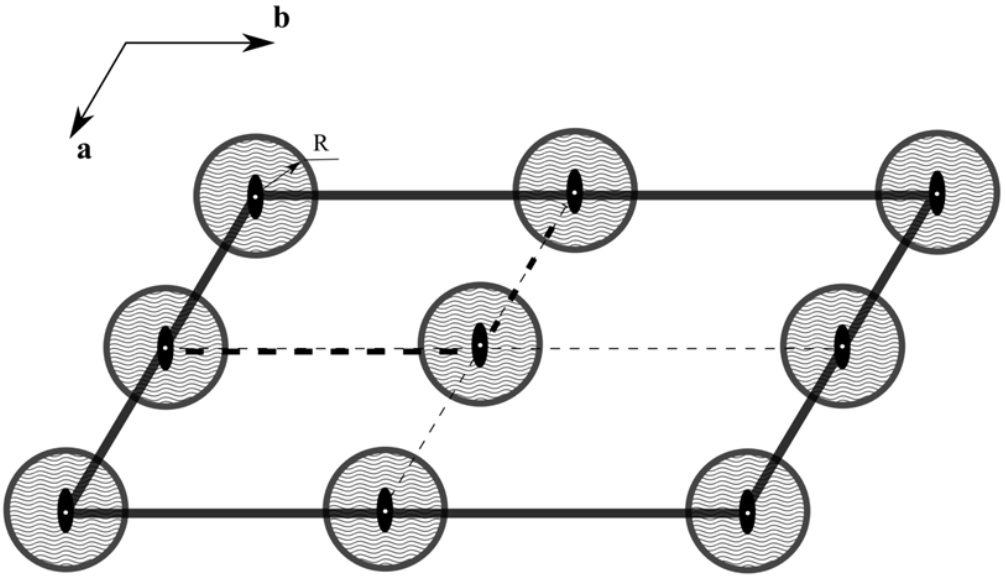
$$\|\vec{p} - \{2|(0,0)\} \cdot \vec{p}\| = 2R \tag{2.5}$$

где $\vec{p} = (x, y)$ – произвольный радис-вектор пространства. Переписав (2.5) в явном виде, получим, что запрещённая область для оси 2-го порядка ограничена окружностью радиуса R (рис. 2.1а)

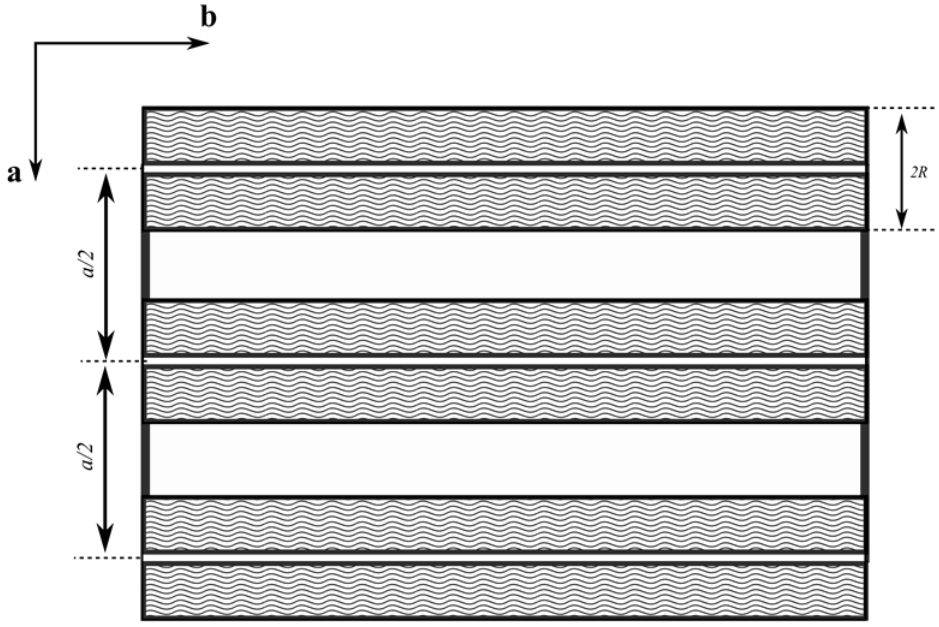
$$x^2 + y^2 = R^2. \tag{2.6}$$

Плоская группа pm содержит плоскость зеркального отражения, расположенную перпендикулярно оси x. Уравнение границы запрещённой области (2.4) для такой плоскости симметрии будет иметь следующий вид

$$x^2 = R^2. \tag{2.7}$$



а)



б)

Рисунок 2.1 – Запрещённые области в двумерных пространственных группах симметрии: а – *p*2; б – *pm*. Волнистой заливкой обозначены запрещённые области

Уравнение (2.7) описывает пару плоскостей, параллельных плоскости YZ и пересекающих ось x в точках $\pm R$ (рис. 2.1б), точки лежащие на плоскости симметрии не являются запрещёнными.

В плоской группе симметрии pg особым элементом симметрии является плоскость скольжения g. Уравнение границы запрещённой области (2.4) примет следующий вид

$$x^2 = R^2 - \frac{b^2}{16}, \tag{2.8}$$

где b – абсолютное значение трансляции решётки вдоль оси y. Согласно (2.8), если $R \leq \frac{b}{4}$, то запрещённого объёма не возникает.

Для поворотных осей n-го порядка легко получить общую формулу для гиперповерхности, отделяющую запрещённые области кристаллического пространства от разрешённых.

$$x^2 + y^2 = R^2 \cdot \sin^{-2}\left(\frac{\pi}{n}\right). \tag{2.9}$$

Выражение (2.9) представляет собой уравнение окружности с радиусом

$$R(n) = R \cdot \sin^{-1}\left(\frac{\pi}{n}\right), \tag{2.10}$$

где n – порядок поворотной оси. Так, согласно (2.9) радиусы запрещённых областей возрастают с порядком поворотной оси, для оси 3-го порядка $R(3) = R\frac{2\sqrt{3}}{3}$, 4-го порядка $R(4) = \sqrt{2}R$, 6-го порядка $R(6) = 2R$.

Рассмотрим теперь евклидово пространство E^3. Операция центр инверсии в трёхмерном пространстве создаёт запрещённую область в форме сферы радиуса R, центральная точка сферы разрешена для заселения. Плоскости зеркального отражения, по аналогии с E^2 образуют запрещённые области в виде плоских зон толщиной $2R$ и параллельных исходной плоскости симметрии. Геометрическое множество точек на плоскости зеркального отражения являются разрешёнными для заселения. Плоскости скольжения в трёхмерном кристаллическом пространстве ведут себя аналогичным образом, как и в E^2, образуя запрещённые области в виде плоских зон, описываемых уравнением вида (2.8). При длине параметра элементарной ячейки, совпадающего с трансляцией скольжения, превосходящей четыре радиуса шара, запрещённые области не возникают.

Оси симметрии в трёхмерном пространстве образуют цилиндрические запрещённые области, уравнение поверхности которых совпадает с (2.9). Точки на оси цилиндра (оси симметрии) разрешены для заселения.

Поверхность, ограничивающая запрещённый объём, создаваемый винтовой осью вида $\{n_z|(0,0,\frac{\vec{c}}{n})\}$, будет описываться следующим уравнением цилиндра

$$x^2\sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)+y^2\sin^2\left(\frac{\pi}{n}\right)=R^2-\frac{c^2}{4n^2}. \tag{2.11}$$

Здесь n – порядок поворотной оси, n_z – матрица поворота на угол $\frac{2\pi}{n}$ относительно оси z. В отличие, например, от запрещённой области, создаваемой центром инверсии, в данном случае центральная точка сферы (2.11) запрещена для заселения.

Для винтовой оси 4-го порядка 4_z^1 поверхность запрещённого объёма будет описываться сферой вида

$$x^2+y^2=\frac{64R^2-c^2}{32}. \tag{2.12}$$

Из (2.12) следует, что если $R\leq\frac{c}{8}$, то объём запрещённой области равен нулю.

Вывод общего уравнения поверхности, ограничивающей запрещённые области, создаваемые инверсионными осями представляет собой более сложную задачу. В этом случае требуется провести подробный анализ всех расстояний между точками орбиты циклической группы G. Пусть циклическая групп G задана генератором вида $q_0=\{\bar{n}_r|\vec{0}\}$, где $\bar{n}_r$ – матрица, описывающая инверсионный поворот n-го порядка относительно произвольно выбранной оси $\vec{r}$, тогда $q_0^i\in G$ ($i\in\mathbb{Z}$).

Атомы или молекулы, размещённые на инверсионной оси симметрии, не могут заселять положения ближе R от её начала координат. В этом случае инверсионная ось симметрии ведёт себя аналогично центру инверсии. Позиция в начале координат является разрешённой. Если атомы или молекулы размешаются в плоскости перпендикулярной инверсионной оси и проходящей через начало координат, то они образуют плоскую нехарактеристическую орбиту, инвариантную относительно некоторой поворотной оси. Таким образом, в экваториальной плоскости поверхность запрещённой области описывается уравнением (2.9).

При общем положении исходного атома или молекулы орбита инверсионной оси симметрии будет представлять собой антипризму или призму (например, $\bar{6}$). На рис. 2.2 представлены графические схемы орбит некоторых инверсионных осей. Символом $\bigcirc$ – обозначен элемент орбиты, находящийся в верхней полусфере пространства, $\square$ – в нижней. Обозначим как α плоский угол между $\angle AB$ как показано на рис. 2.2. Таким образом, угол для α для $\bar{3}$ будет равен $\frac{\pi}{3}$, $\bar{4}-\alpha=\frac{\pi}{2}$, $\bar{5}-\alpha=\frac{\pi}{5}$, $\bar{6}-\alpha=\frac{2\pi}{3}$ и т.д.

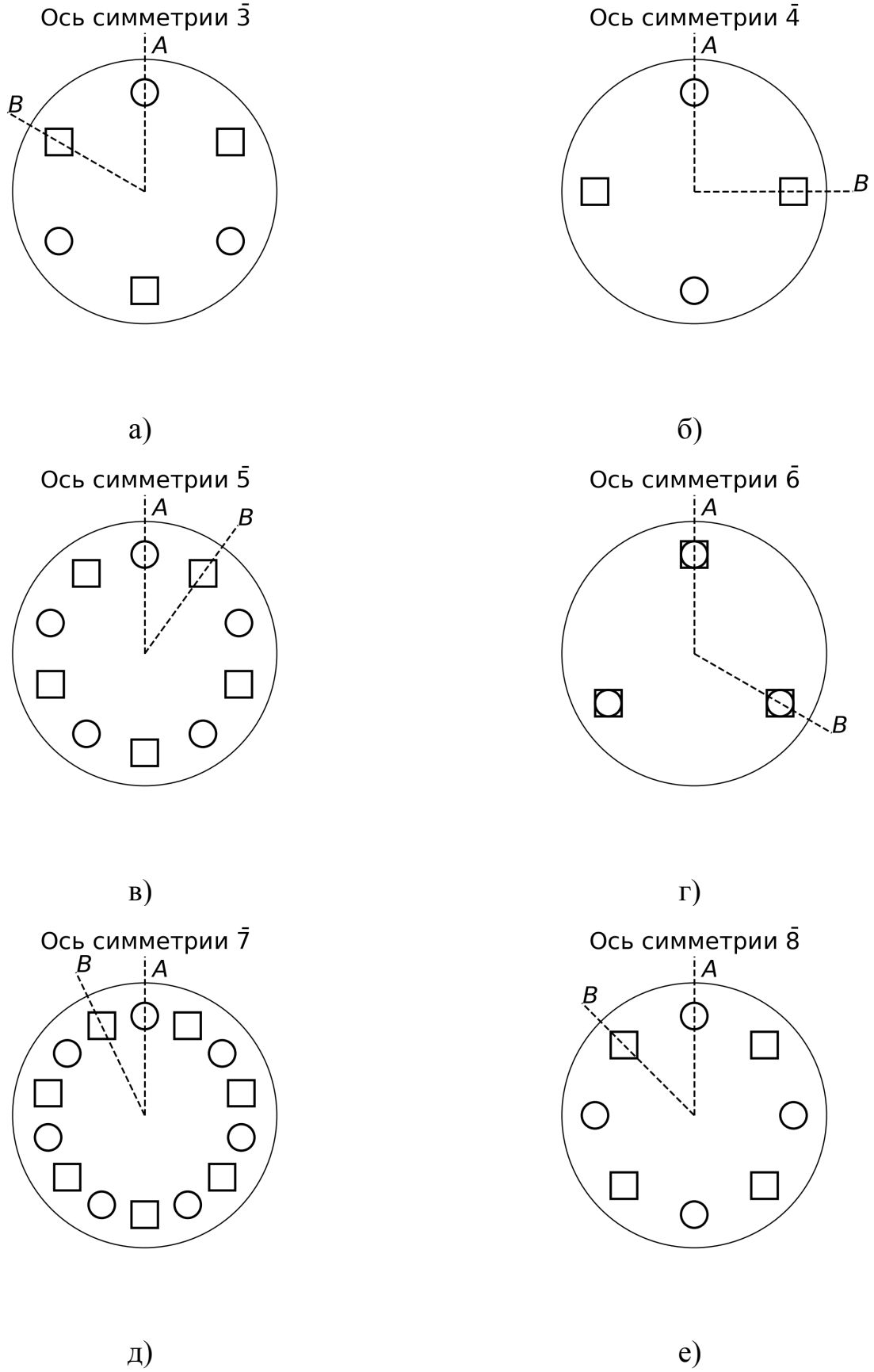
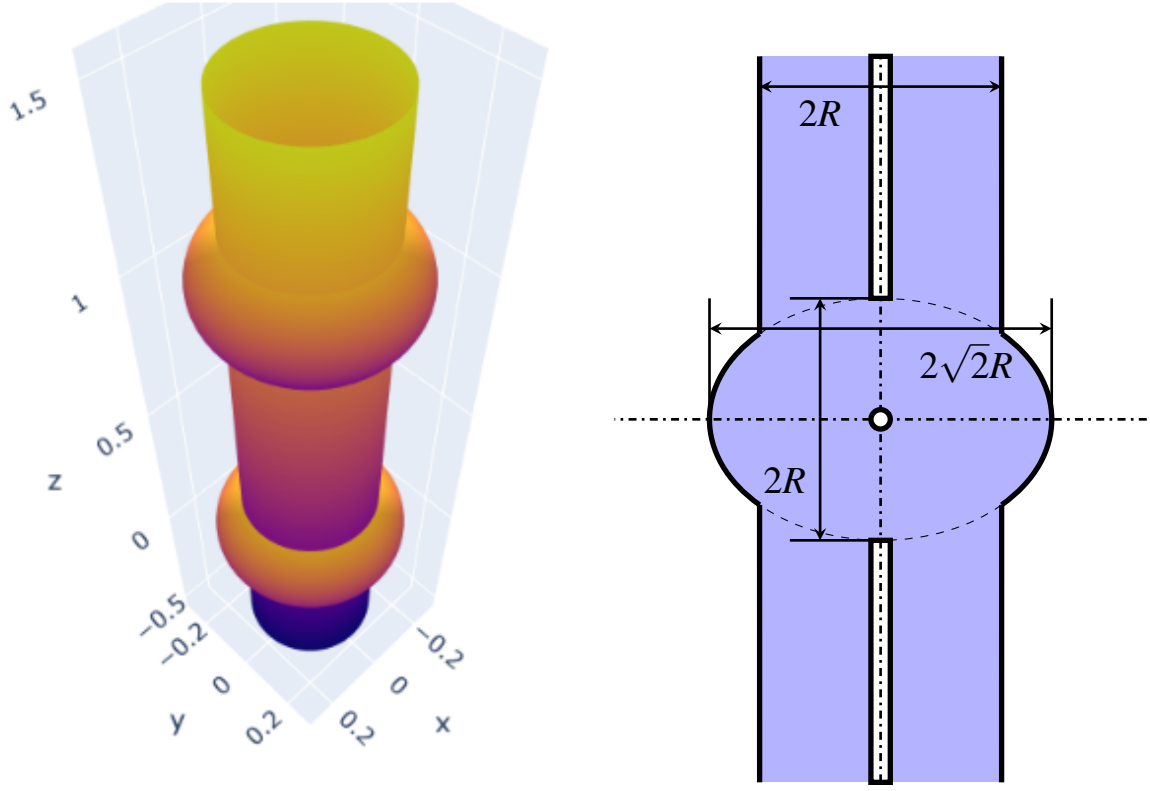


Рисунок 2.2 – К выводу уравнения поверхности запрещённого объёма, образованного инверсионными осями

Следовательно уравнение поверхности, ограничивающей запрещённые области, создаваемые инверсионной осью n-го порядка, направленной вдоль оси z будет иметь следующий вид

$$\frac{1-\cos(\alpha)}{2}x^2+\frac{1-\cos(\alpha)}{2}y^2+z^2=R^2, \tag{2.13}$$

где α – плоский угол между соседними элементами орбиты.



а) б)

Рисунок 2.3 – Схема запрещённых областей, создаваемых инверсионной осью 4-го порядка: а) поверхность, ограничивающая запрещённые области; б) схематичное изображение запрещённых областей для $\bar{4}$

Однако представленное уравнение (2.13) является неполным. Групповые множества всех инверсионных осей (исключая $\bar{2}$) содержат в качестве подгруппы поворотные оси симметрии. Поэтому уравнение поверхности (2.13) следует дополнить уравнением цилиндра (2.9), ось которого совпадает с осью инверсионной оси симметрии, а порядок поворотной оси совпадает с числом элементов подгруппы поворотной оси в группе инверсионной оси симметрии. Например, в случае оси $\bar{4}$ уравнение (2.13) необходимо дополнить уравнением (2.9) для оси 2-го порядка ($n=2$), для осей $\bar{3}$ и $\bar{6}$ – уравнением для оси 3-го порядка ($n=3$) и т.д.

На рис. 2.3 представлена схема запрещённых областей, создаваемых инверсионной осью 4-го порядка. Запрещёнными, в данном случае, являются области кристаллического пространства, ограниченные эллипсоидом (2.13) с полуосями R и $\sqrt{2}R$. Такие области повторяются через целое число трансляций, направленных вдоль инверсионной оси (рис. 2.3а). Кроме того, запрещены для заселения точки внутри цилиндра с радиусом R, исключением являются только разрешённые для заселения точки на оси цилиндра и точка в центре эллипсоида (рис. 2.3б).

В табл. 2.1 представлены уравнения поверхностей запрещённых областей для некоторых инверсионных осей.

Таблица 2.1 – Уравнения поверхностей, ограничивающих запрещённые области, для некоторых инверсионных осей симметрии

Ось	Уравнение
$\bar{3}_z$	$\frac{3x^2}{4}+\frac{3y^2}{4}+z^2=R^2$
$\bar{4}_z$	$\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{2}y^2+z^2=R^2$
$\bar{5}_z$	$-\frac{1}{8}x^2\left(\sqrt{5}-5\right)-\frac{1}{8}y^2\left(\sqrt{5}-5\right)+z^2=R^2$
$\bar{6}_z$	$\frac{x^2}{4}+\frac{y^2}{4}+z^2=R^2$
$\bar{7}_z$	$-\frac{1}{2}x^2\left(\cos\left(\frac{2}{7}\pi\right)-1\right)-\frac{1}{2}y^2\left(\cos\left(\frac{2}{7}\pi\right)-1\right)+z^2=R^2$
$\bar{8}_z$	$-\frac{1}{4}x^2\left(\sqrt{2}-2\right)-\frac{1}{4}y^2\left(\sqrt{2}-2\right)+z^2=R^2$

Легко заметить, что все уравнения в табл. 2.1 являются уравнениями двухосных эллипсоидов. Позиция в геометрическом центре такого эллипсоида разрешена для заселения, т.к. её координаты $(0,0,0)$ преобразуются инверсионным поворотом сами в себя. Каждое из представленных в табл. 2.1 уравнений должно быть дополнено соответствующим уравнением (2.9). Таким образом, поверхность, разделяющая запрещённые области от разрешённых в случае инверсионных осей, будет представлять собой бесконечный цилиндр с утолщениями, образованными двухосными эллипсоидами и повторяющимися через целое число трансляций.

2.3 Симметрия запрещённых областей в одномерном и двухмерном кристаллическом пространстве

Пусть симметрия некоторого кристаллического пространства описывается группой H, тогда совокупность запрещённых областей в таком пространстве бу-

дет представлять собой пересечение запрещённых областей, создаваемых всеми элементами симметрии, описываемыми H. Поскольку рассматриваемое пространство не ограничено, то элементы симметрии, а вместе с ними и запрещённые области, будут заполнять все пространство. Проведём анализ симметрии запрещённых областей для групп симметрии различной размерности.

Рассмотрим одномерное евклидово пространство E^1. Его элементами симметрии могут быть только трансляции и отражения. Если заданное пространство в качестве элемента симметрии содержит только трансляции, то запрещённые области не возникают. Отражения в пространстве E^1 создают запрещённые области в виде отрезков с центром в точке отражения и длиной $2R$. Отражения будут повторяться через половину периода элементарной ячейки, поэтому симметрию запрещённых областей в одномерном пространстве можно описать группой симметрии $p_{\frac{a}{2}}m$, нижним индексом в символе группы обозначен закон трансформации элементарной ячейки.

В качестве следующего примера рассмотрим пространство E^2, симметрия которого описывается группой симметрии $p2$ [195]. Элементами упаковки в этом случае будут круги радиуса R. Точки пространства, расстояние от которых до ближайшей оси второго порядка меньше R, являются запрещёнными, так как в этом случае исходный и размноженный осью второго прядка круги пересекутся (рис. 2.1а). Кроме того, разрешённой для заселения останется точка на оси второго порядка.

Суперпозиция запрещённых областей на плоскости в общем случае также будет описываться некоторой двумерной пространственной группой симметрии. Для группы $p2$ симметрия запрещённых областей будет описываться группой $p_{\frac{a}{2},\frac{b}{2}}2$, где нижние индексы $a/2$ и $b/2$ означают сокращение соответствующих параметров элементарной ячейки в 2 раза.

Для двумерной пространственной группы симметрии pm запрещённые области представляют собой систему параллельных плоскостям симметрии зон шириной $2R$ (рис. 2.1б). Группа симметрии запрещённых областей в этом случае будет $p_{\frac{a}{2},\tau}mm$, где τ – бесконечно малая трансляция.

В табл. 2.2 приведены группы симметрии запрещённых областей для всех 17 двумерных пространственных групп симметрии. Двумерные группы симметрии разделились на семь классов в соответствии с симметрией запрещённых областей. Особое место в данной классификации занимают группы $p1$ и pg, не содержащие элементов симметрии, создающих запрещённые области. Здесь следует сделать

Таблица 2.2 – Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 17 двухмерных пространственных групп симметрии

№	Группа симметрии ЗО	Двумерные пр. гр.
1	ЗО отсутствует	$p1$, pg
2	$p_{\frac{a}{2},\frac{b}{2}}2$	$p2$
3	$p_{\frac{a}{2},\tau}mm$	pm, cm
4	$p_{\frac{a}{2},\frac{b}{2}}mm$	pmg, pgg, pmm, cmm
5	$p_{\frac{a-b}{2},\frac{a+b}{2}}4m$	$p4$, $p4m$, $p4g$
6	$p_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3}}6mm$	$p3$, $p3m1$
7	$p_{a,b}6mm$	$p31m$, $p6$, $p6m$

оговорку, при особых условиях (см. п. 2.2) в группах $p1$ и pg все же возникают запрещённые области, но в общем случае их нет.

2.4 Вывод групп симметрии запрещённых областей триклинной и моноклинной сингонии

Кристаллическое пространство E^3 может быть описано одной из 230 пространственных групп симметрии. Аналогично двумерным группам некоторые элементы симметрии пространственных групп способны создавать запрещённые области (см. п. 2.2). Как уже отмечалось, винтовые оси и плоскости скользящего отражения создают запрещённые области только при малых величинах трансляций решётки в направлении трансляционной компоненты оси или плоскости симметрии. Для упрощения анализа в дальнейшем будем считать, что винтовые оси и плоскости скользящего отражения не создают запрещённых областей.

К триклинной сингонии относятся всего две пространственные группы симметрии. Кристаллическое пространство, описываемое пространственной группой симметрии $P1$ в общем случае не имеет запрещённых областей. В кристаллическом пространстве, описываемом $P\bar{1}$, запрещённые области создаются центрами симметрии, которые повторяются через половины трансляций решётки (рис. 2.4). Следовательно, симметрия запрещённых областей в данном случае будет описываться той же группой симметрии $P\bar{1}$, но с трансляциями, сокращёнными вдвое – $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\bar{1}$.

Запрещённые области кристаллического пространства, описываемого группами моноклинной сингонии $P2$ и $C2$, образованы бесконечными цилиндрами, соответствующими осям второго порядка. В плоскости, перпендикулярной оси мо-

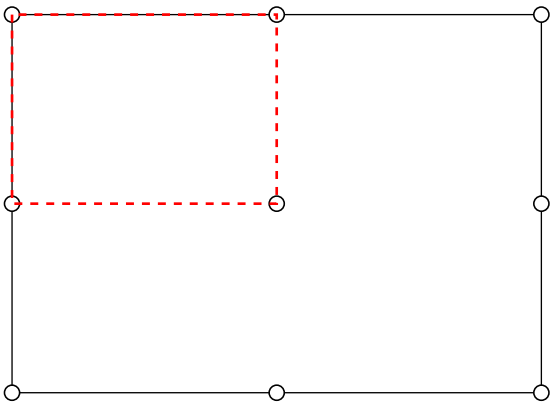


Рисунок 2.4 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{1}$. Пунктирной линией обозначена элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей

ноклинности, положения осей второго порядка в этих группах симметрии повторяются через половины трансляций ячейки. Вдоль оси моноклинности трансляция может быть произвольной. Отсюда следует, что запрещённые области будут описываться группой симметрии $P_{\frac{a}{2},\tau,\frac{c}{2}}\frac{2}{m}$ (угол моноклинности – β).

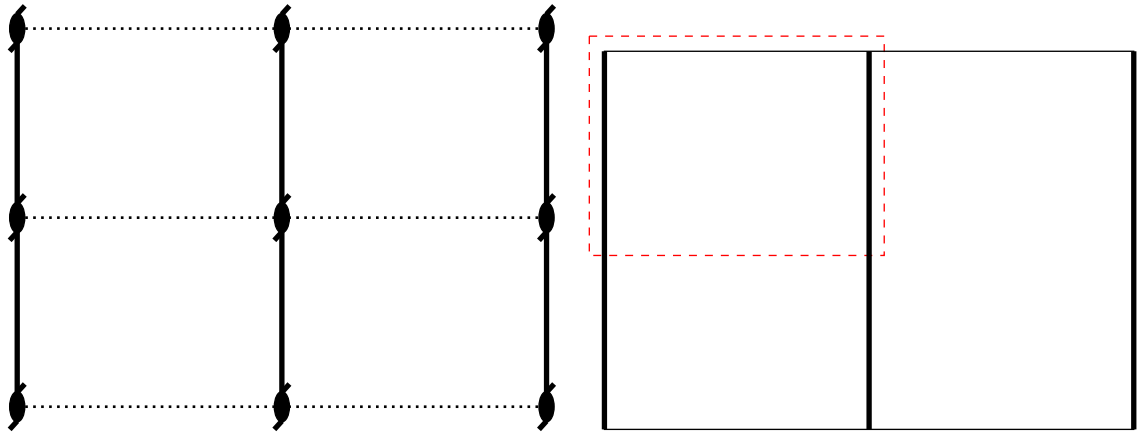
Отдельно следует рассмотреть запрещённые области, возникающие в кристаллическом пространстве, описываемом пространственными группами Pm и Cm. Запрещённые области в данном случае образуются только за счёт плоскостей симметрии, их симметрия будет описываться предельной группой симметрии $P_{\tau,\frac{b}{2},\tau}\frac{\infty}{m}$.

Симметрия запрещённых областей, инвариантных относительно остальных групп моноклинной сингонии, описывается группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\frac{2}{m}$.

2.5 Вывод групп симметрии запрещённых областей ромбической сингонии

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом пространственной группой ромбической сингонии $Pmc2_1$ (рис. 2.5а), образованы только плоскостями симметрии типа m. На рис. 2.5б показаны элементы симметрии, создающие запрещённый объём в данном случае. Симметрия запрещённых областей для кристаллического пространства, описываемого пространственной группой симметрии $Pmc2_1$ будет описываться предельной группой симметрии $P_{\frac{a}{2},\tau,\tau}\frac{2}{m}mm$.

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом пространственной группой $P222$, будут представлять собой трёхмерную решётку, об-



а) б)

Рисунок 2.5 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Pmc2_1$

разованную цилиндрами – осями второго порядка. Симметрия такой трёхмерной решётки будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$.

На рис. 2.6а приведён график пространственной группы $Fmmm$. Запрещённый объём в пространстве с данной симметрией создаётся за счёт осей симметрии второго порядка и плоскостей зеркального отражения. На рис. 2.6б показаны элементы симметрии, образующие запрещённые области в пространстве с симметрией $Fmmm$. Запрещённые области, создаваемые центрами инверсии, полностью включаются в соответствующие запрещённые области плоскостей симметрии или осей симметрии второго порядка. Нетрудно заметить, что пространственная группа симметрии запрещённых областей будет описываться базисом: $\frac{\vec{a}}{2},\frac{\vec{b}}{2},\frac{\vec{c}}{2}$.

Исходная группа симметрии имеет F-центрировку. Однако группа симметрии запрещённых областей будет описываться примитивной элементарной ячейкой P. Таким образом, группа симметрии запрещённых областей для пространства с симметрий $Fmmm$ будет описываться группой симметрии $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$.

На рис. 2.7а приведён график пространственной группы $F222$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве с такой симметрией создаются только осями симметрии второго порядка. Элементы симметрии, создающие запрещённые области для группы $F222$ приведены на рис. 2.7б. В отличие от запрещённых областей, создаваемых пространственной группой $Fmmm$, запрещённые области $F222$ инвариантны относительно F-центрировки. Параметры элементарной ячейки для группы симметрии запрещённых областей сокращаются вдвое: $\frac{\vec{a}}{2},\frac{\vec{b}}{2},\frac{\vec{c}}{2}$ (рис. 2.7б). Таким образом, симметрия запрещённых областей в пространстве с симметрией $F222$ будет описываться группой симметрии $F_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$.

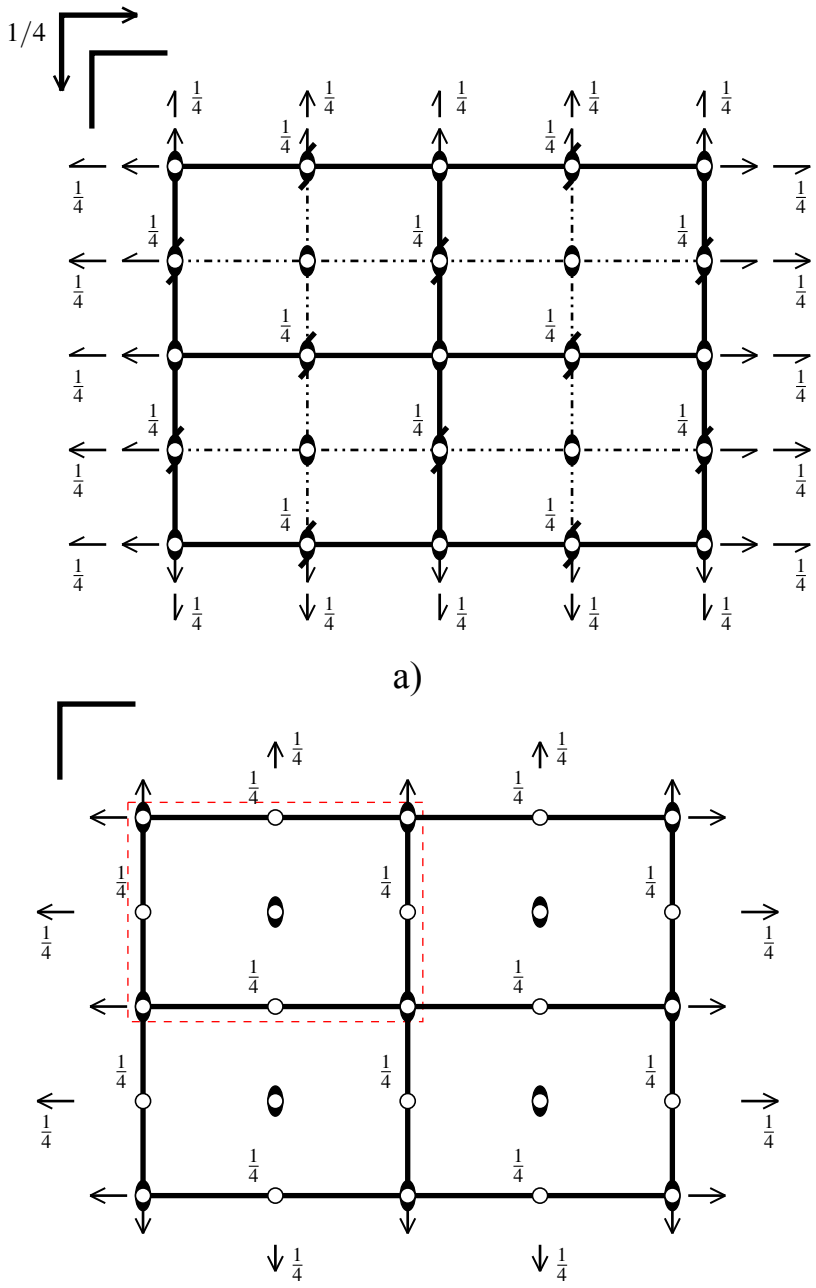
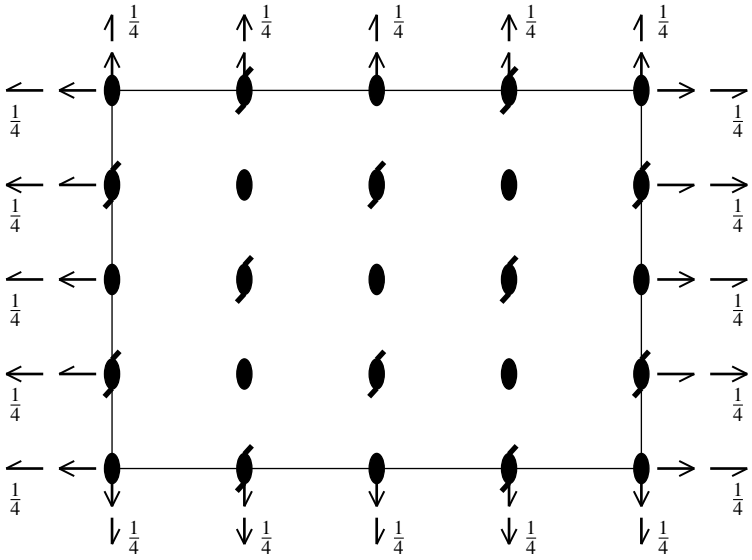
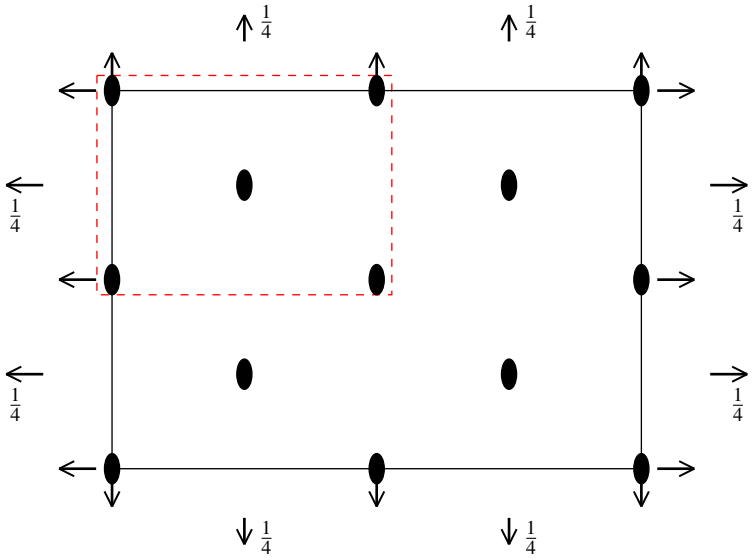


Рисунок 2.6 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы *Fmmm*: а) график пространственной группы симметрии *Fmmm*; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой

На рис. 2.8а приведён график пространственной группы $P2_12_12$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве с такой симметрией создаются только осями симметрии второго порядка. Элементы симметрии, создающие запрещённые области, для группы $P2_12_12$ приведены на рис. 2.8б. Параметры элементарной ячейки *a* и *b* для группы симметрии запрещённых областей сокращаются вдвое, параметр *c* может принимать произвольное значение: $\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2}, \tau$ (рис. 2.8б).



а)



б)

Рисунок 2.7 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $F222$: а) график пространственной группы симметрии $F222$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой

Дополнительные трансляции, относительно которых были бы инвариантны запрещённые области, отсутствуют. Таким образом, симметрия запрещённых областей в пространстве с симметрией $P2_12_12$ будет описываться группой симметрии $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}mmm$.

На рис. 2.9а приведён график пространственной группы $Ccc2$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве с такой симметрией создаются только осями симметрии второго порядка. Элементы симметрии, создающие запрещён-

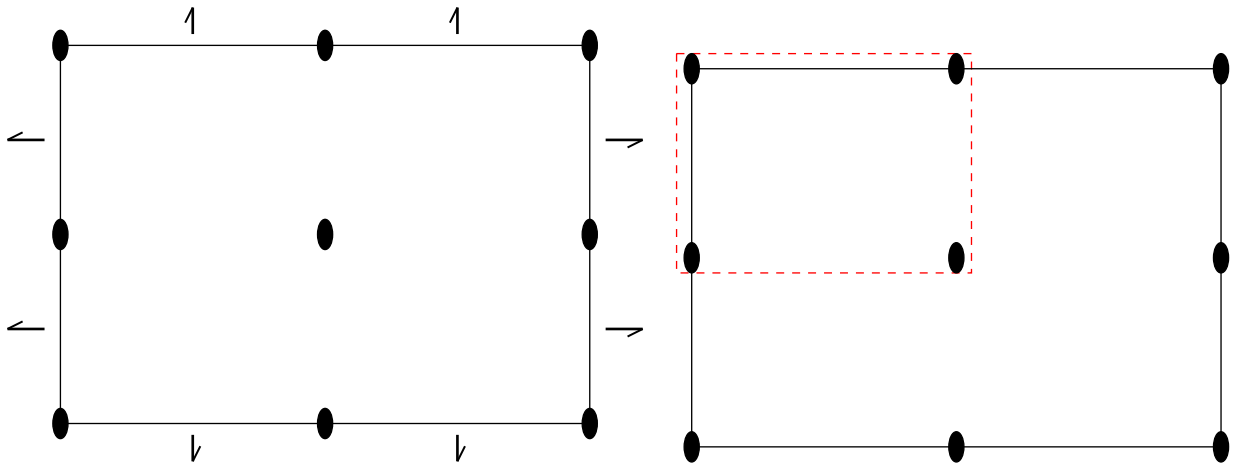


Рисунок 2.8 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P2_12_12$: а) график пространственной группы симметрии $P2_12_12$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой

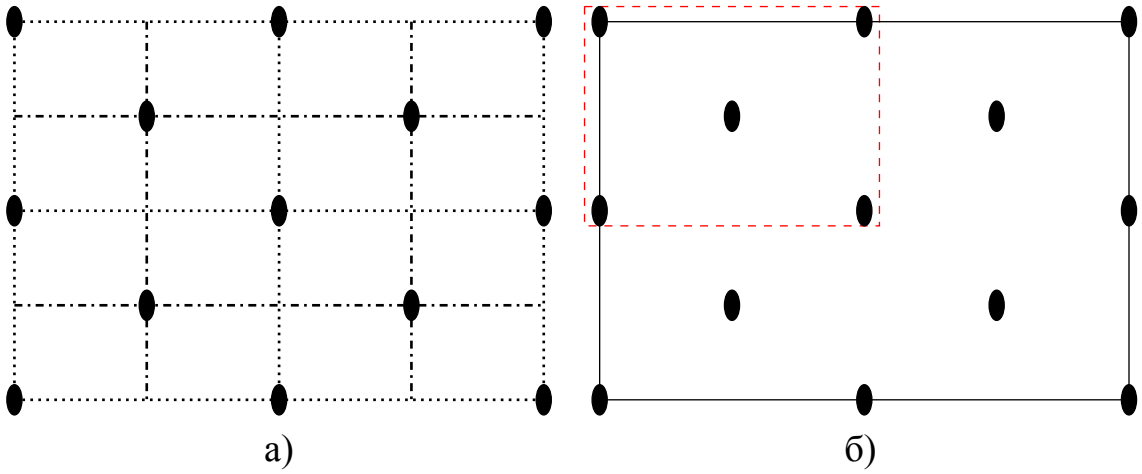
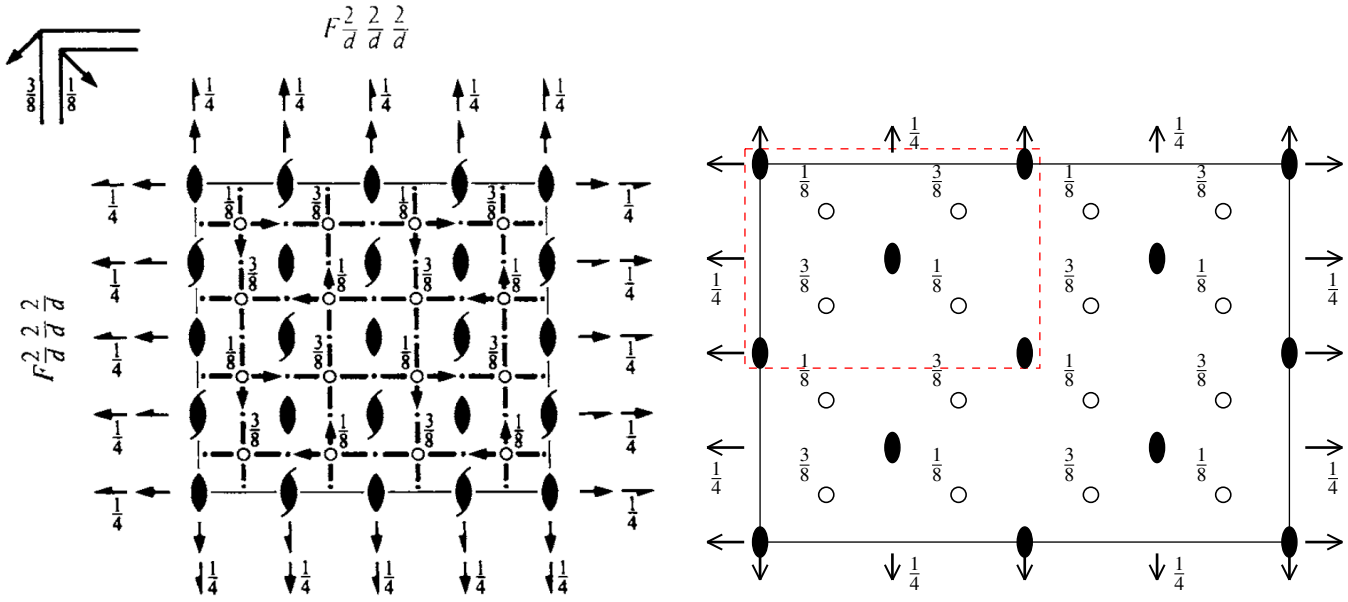


Рисунок 2.9 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Ccc2$: а) график пространственной группы симметрии $Ccc2$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой

ные области, для группы $Ccc2$ приведены на рис. 2.9б. Параметры элементарной ячейки a и b для группы симметрии запрещённых областей сокращаются вдвое, параметр c может принимать произвольное значение: $\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2}, \tau$ (рис. 2.9б). За счёт симметричного расположения осей симметрии второго порядка возникает дополнительная трансляция, соответствующая C-центрировке. Таким образом, симметрия запрещённых областей в пространстве с симметрией $Ccc2$ будет описываться группой симметрии $C_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}mmm$.



а) б)

Рисунок 2.10 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fddd$: а) график пространственной группы симметрии $Fddd$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой

На рис. 2.10а приведён график пространственной группы $Fddd$ [195]. Запрещённые области в кристаллическом пространстве с такой симметрией создаются только осями симметрии второго порядка и центрами инверсии. Элементы симметрии, создающие запрещённые области, для группы $Fddd$ приведены на рис. 2.10б. Параметры элементарной ячейки для группы симметрии запрещённых областей сокращаются вдвое: $\frac{\vec{a}}{2}, \frac{\vec{b}}{2}, \frac{\vec{c}}{2}$ (рис. 2.10б). Дополнительные трансляции, относительно которых были бы инвариантны запрещённые области, отсутствуют. Четыре центра инверсии, расположенные вблизи одной из осей второго порядка, образуют ромбические тетраэдры. Таким образом, симметрия запрещённых областей в пространстве с симметрией $Fddd$ будет описываться группой симметрии $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}nnn$.

2.6 Вывод групп симметрии запрещённых областей тетрагональной сингонии

В кристаллическом пространстве, описываемом тетрагональной группой симметрии $P4$, запрещённые области возникают за счёт осей симметрии второго и четвёртого порядков. Запрещённые области, создаваемые осями второго и четвёртого порядка, являются неэквивалентными, радиус запрещённой области,

соответствующей оси четвёртого порядка, превосходит соответствующий радиус запрещённой области, образованной осью второго порядка. Запрещённые области осей четвёртого порядка, так же как и запрещённые области осей второго порядка, образуют периодическую сетку, описываемую новыми параметрами решётки: $\vec{a}' = \frac{\vec{a}+\vec{b}}{2}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{a}-\vec{b}}{2}$ (рис. 2.11). Параметр $\vec{c}'$ может принимать любые значения.

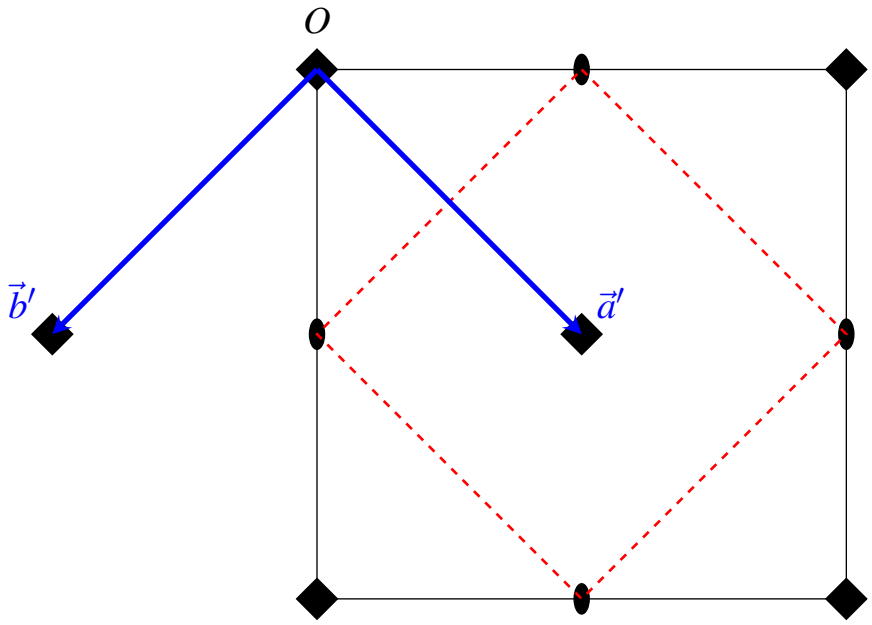


Рисунок 2.11 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P4$

Следовательно, запрещённые области кристаллического пространства, описываемого группой $P4$, будут инварианты относительно группы симметрии $P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\tau}\frac{4}{m}mm$.

Запрещённые области кристаллического пространства, описываемого тетрагональной группой симметрии $I4_1$, образованы исключительно осями второго порядка (рис. 2.12). Очевидно, что симметрия запрещённых областей в данном случае будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}\frac{4}{m}mm$.

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом пространственной группой симметрии $P\bar{4}$ будет образовываться за счёт осей второго порядка и инверсионных осей четвёртого порядка (рис. 2.13). Расположение элементов симметрии в данной группе схоже с уже рассмотренной нами $P4$. Воспользуемся аналогичным $P4$ выбором элементарной ячейки по осям a и b. Наличие инверсионных осей четвёртого порядка сокращает трансляцию по c в два раза. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P\bar{4}$, будет описываться группой $P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4}{m}mm$.

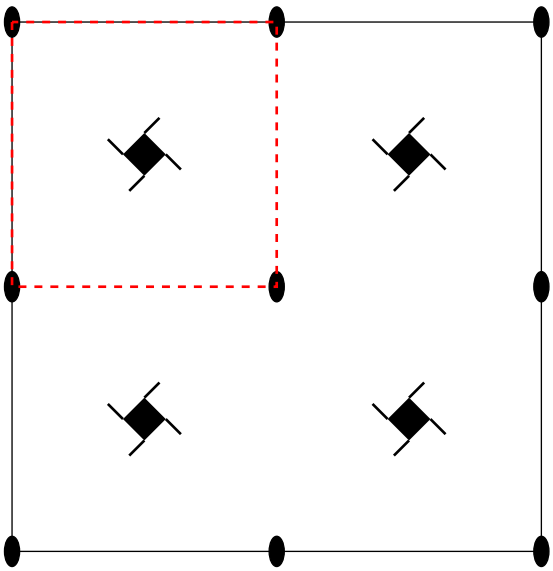


Рисунок 2.12 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I4_1$

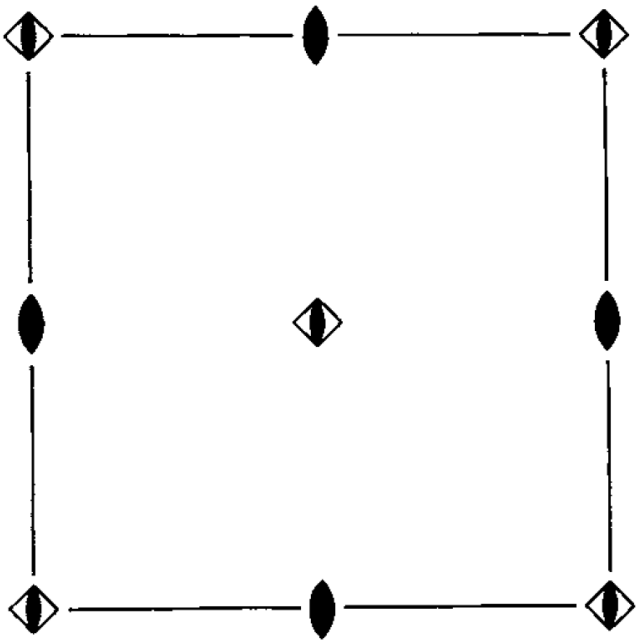
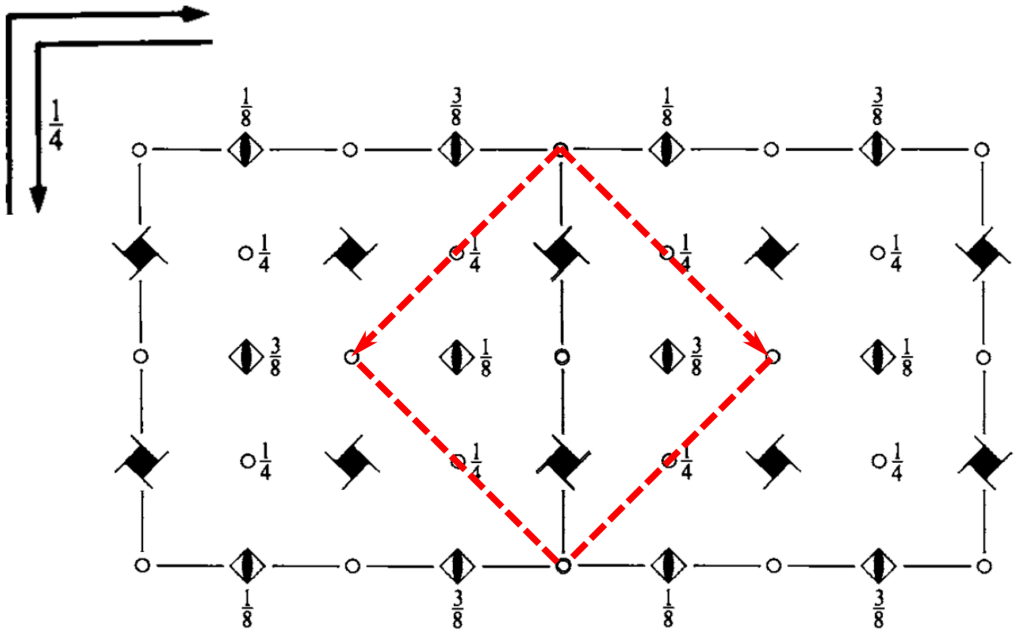
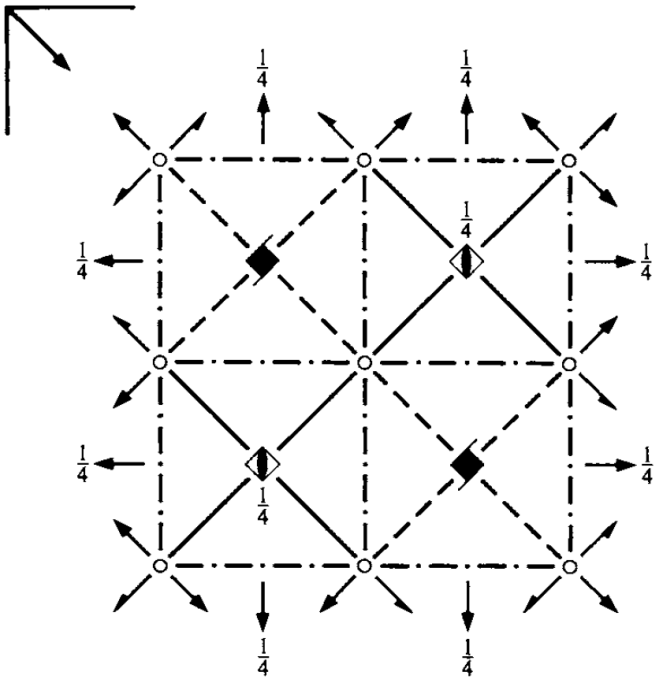


Рисунок 2.13 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{4}$

На рис. 2.14а приведён расширенный график пространственной группы симметрии $I\frac{4_1}{a}$. Элементы симметрии, создающие запрещённые области, в данном случае это центры инверсии и инверсионные оси 4-го порядка. Элементарную ячейку группы симметрии запрещённых областей целесообразно выбрать аналогично тому, как это было сделано при выводе группы симметрии запрещённых областей для группы $P\bar{4}$. Инверсионные оси 4-го порядка с трансляциями $\frac{1}{8}$ и $\frac{3}{8}$ (рис. 2.14а) приводят к появлению плоскости зеркального отражения, проходящей



а)

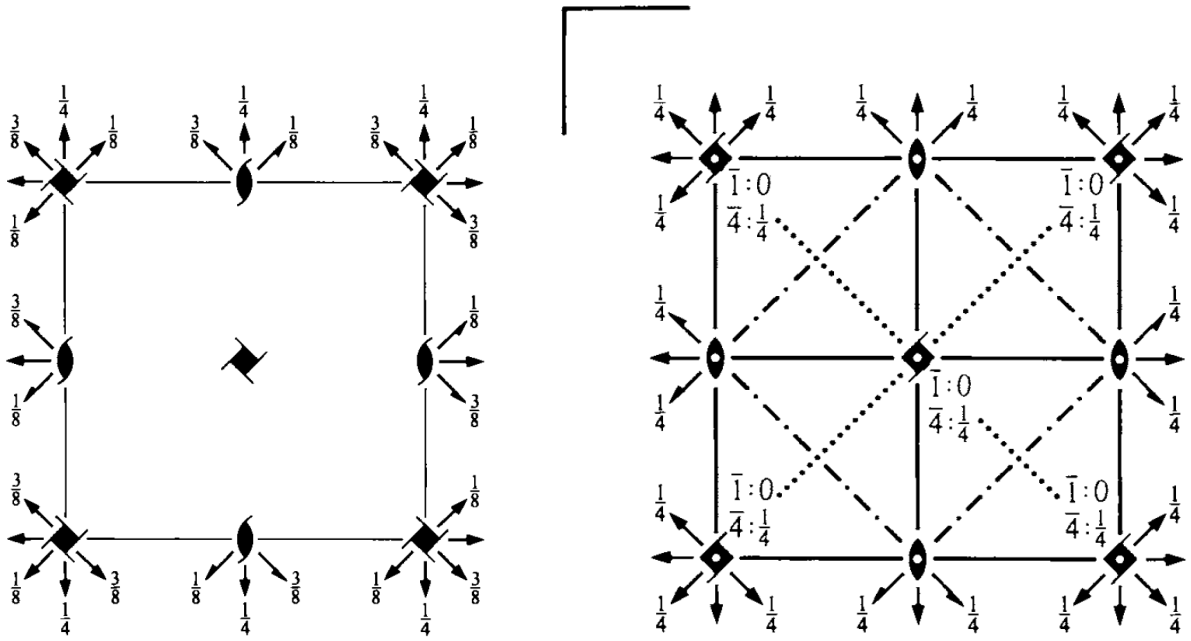


б)

Рисунок 2.14 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I\frac{4_1}{a}$: а) график пространственной группы $I\frac{4_1}{a}$, б) график пространственной группы $P\frac{4_2}{n}nm$

через эти оси и перпендикулярной оси a. Кроме того, запрещённые области данных инверсионных осей 4-го порядка будут инвариантны относительно плоскости скольжения, проходящей через центр инверсии, расположенный между ними. Такое сочетание элементов симметрии наблюдается в пространственной группе симметрии $P\frac{4_2}{n}nm$ (рис. 2.14б). Таким образом, симметрия запрещённых областей

кристаллического пространства, инвариантного относительно $I\frac{4_1}{a}$, будет описываться группой $P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4_2}{n}nm$.

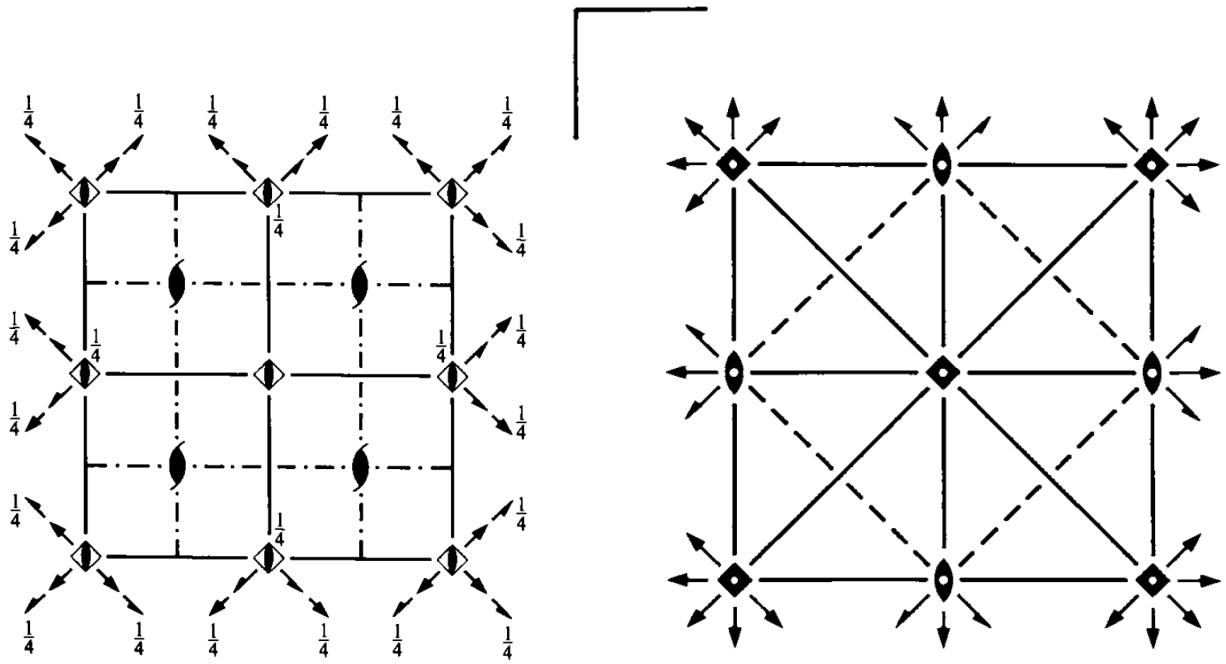


а) б)

Рисунок 2.15 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P4_122$: а) график пространственной группы $P4_122$, б) график пространственной группы $P\frac{4_2}{m}mc$

На рис. 2.15а представлен график пространственной группы $P4_122$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом данной группой симметрии, создаются только горизонтальными осями симметрии 2-го порядка, повторяющимися через половину трансляции по c. Следовательно, элементарная ячейка группы запрещённых областей выбирается аналогично предыдущему случаю пространственной группы $I\frac{4_1}{a}$. За счёт сокращения трансляции по c в два раза запрещённые области, создаваемые осями 2-го порядка, проходящими через начало координат, будут инвариантны относительно преобразования винтовой оси 4-го порядка 4_2. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P4_122$, будет описываться группой $P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4_2}{m}mc$.

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом группой симметрии $I\bar{4}m2$ образуются за счёт инверсионных осей 4-го порядка и горизонтальных осей 2-го порядка (рис. 2.16а). Инверсионные оси 4-го порядка повторяются через половины трансляций a и b. Горизонтальные оси 2-го порядка повторяются через половину трансляции по c. Следовательно элементарная ячейка группы, описывающей запрещённые области, будет строиться на половинных



а) б)

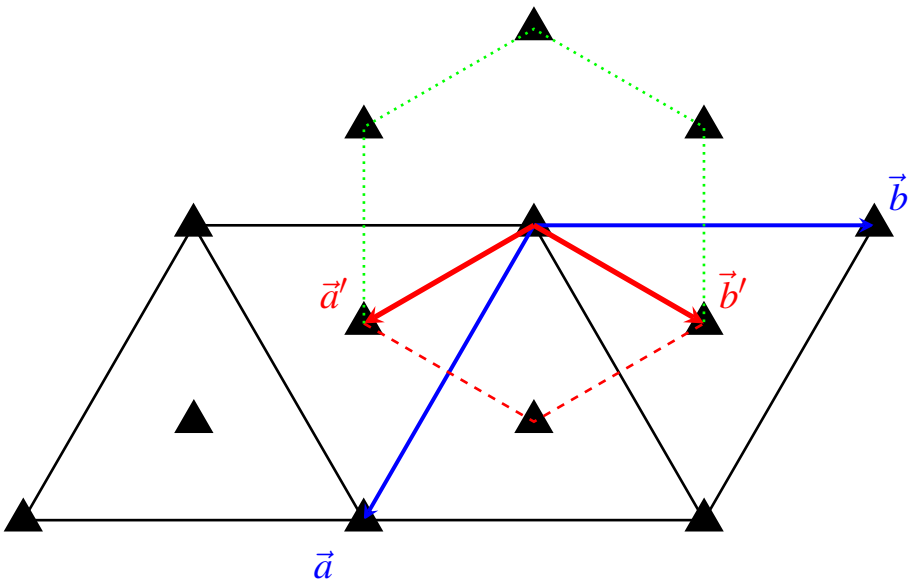
Рисунок 2.16 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I\bar{4}m2$: а) график пространственной группы $I\bar{4}m2$, б) график пространственной группы $P\frac{4}{m}mm$

основных трансляциях $I\bar{4}m2$. Суперпозиция запрещённых областей, соответствующих инверсионным осям 4-го порядка будет инварианта относительно оси симметрии 4-го, а также плоскостям зеркального отражения m_x, m_y и m_z. Такое расположение элементов симметрии соответствует пространственной группе симметрии $P\frac{4}{m}mm$ (рис. 2.16б). Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $I\bar{4}m2$, будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{a}{2},\frac{c}{2}}\frac{4}{m}mm$.

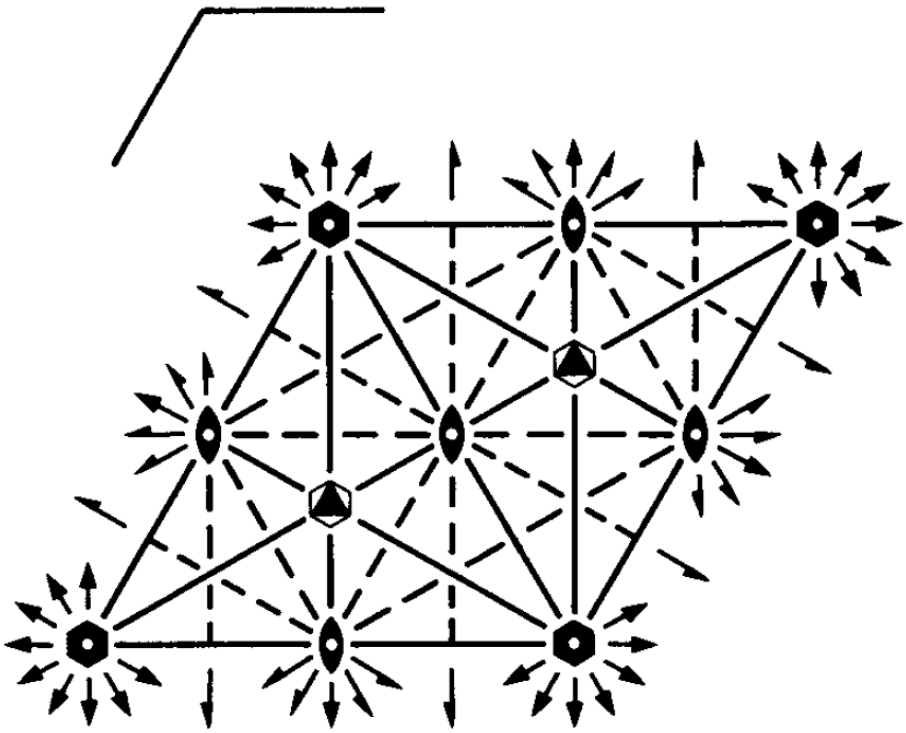
2.7 Вывод групп симметрии запрещённых областей гексагональной сингонии

Оси симметрии 3-го порядка тригональной группы симметрии $P3$ (рис. 2.17а), создающие в кристаллическом пространстве запрещённые области, образуют гексагональную решётку с трансляциями $\vec{a}' = \frac{\vec{a}-\vec{b}}{3}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{a}+2\vec{b}}{3}$ и произвольным $\vec{c}'$. На рис. 2.17а элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей схематически обозначена пунктирной линией.

Цилиндрические области запрещённого пространства, образованные осями 3-го порядка инвариантны относительно оси 6-го порядка, на рис.2.17а показано точечной линией. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристалличе-



а)



б)

Рисунок 2.17 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3$: а) расширенный график пространственной группы $P3$, б) график пространственной группы $P\frac{6}{m}mm$

ского пространства, инвариантного относительно $P3$, будет описываться группой $P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\tau}\frac{6}{m}mm$ (рис. 2.17б).

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом группой симметрии $P\bar{3}$, будут образовываться за счёт осей симметрии 3-го порядка,

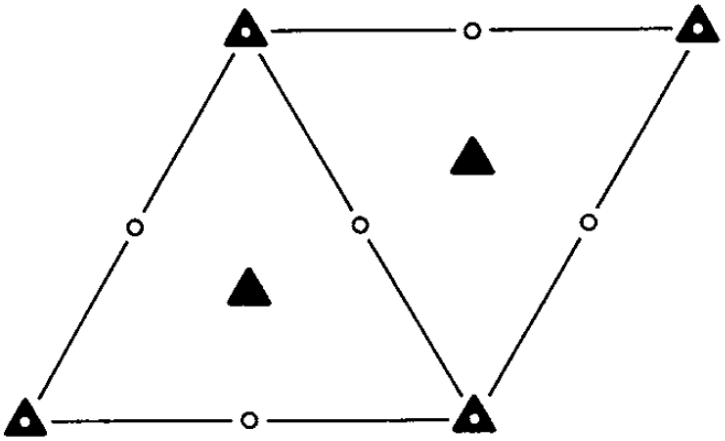
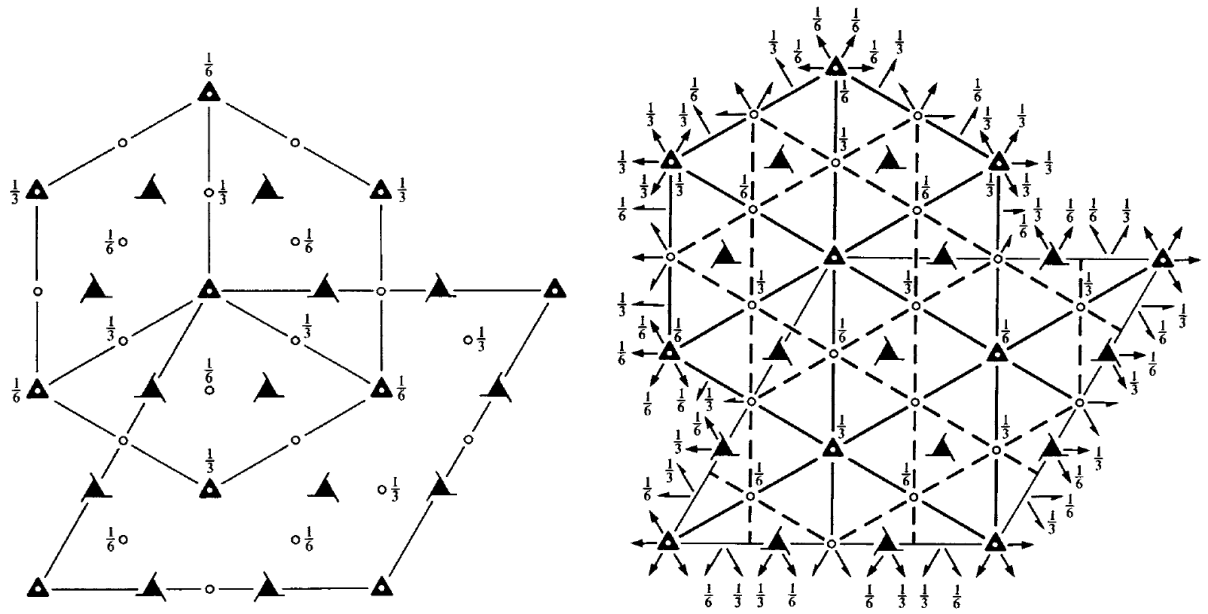


Рисунок 2.18 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{3}$

инверсионных осей 3-го порядка и центров инверсии (рис. 2.18). Напомним, что запрещённые области, образованные осями 3-го порядка и инверсионными осями 3-го порядка не эквивалентны. Центры инверсии повторяются через половины трансляций решётки. Поэтому трансляции в группе симметрии запрещённых областей будут определяться как $\vec{a}' = \vec{a}$, $\vec{b}' = \vec{b}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$. Запрещённые области, образуемые инверсионными осями 3-го порядка, осями 3-го порядка и центрами инверсии, инвариантны относительно поворота вокруг оси 6-го порядка и вертикальных плоскостей симметрии. Кроме того, запрещённые области, в данном случае, будут инварианты относительно отражения в горизонтальной плоскости. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P\bar{3}$, будет описываться группой $P_{a,b,\frac{c}{2}}\frac{6}{m}mm$ (рис. 2.17б).

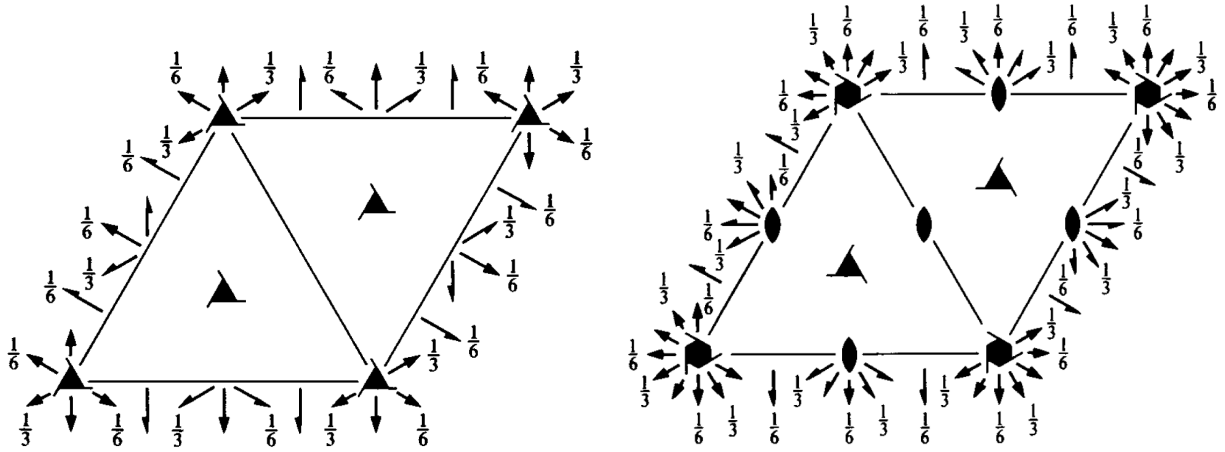
На рис. 2.19а приведён график пространственной группы симметрии $R\bar{3}$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом данной пространственной группой, будут образованы инверсионными осями 3-го порядка и центрами инверсии. Трансляции группы симметрии запрещённых областей кристаллического пространства, описываемого группой $R\bar{3}$, будут иметь вид $\vec{a}' = -\vec{b}$, $\vec{b}' = \vec{a} + \vec{b}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$. При таком выборе элементарной ячейки запрещённые области будут инвариантны относительно преобразований группы $R\bar{3}m$ (рис. 2.19б). Отсюда симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $R\bar{3}$, будет описываться группой $R_{-b,a+b,\frac{c}{2}}\bar{3}m$.

На рис. 2.20а представлен график пространственной группы $P3_112$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом данной пространственной группой, будут создаваться только за счёт горизонтальных



а) б)

Рисунок 2.19 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $R\bar{3}$: а) график пространственной группы $R\bar{3}$, б) график пространственной группы $R\bar{3}m$

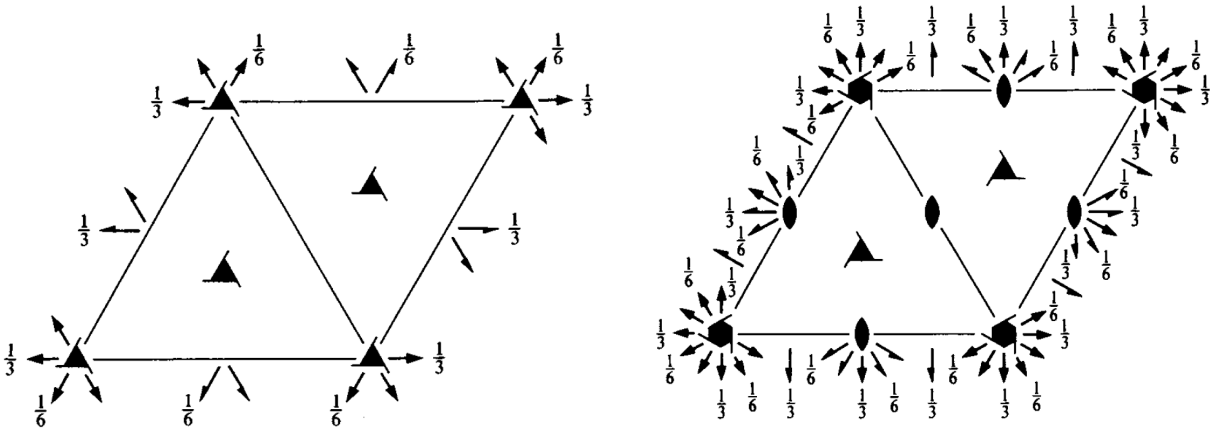


а) б)

Рисунок 2.20 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3_112$: а) график пространственной группы $P3_112$, б) график пространственной группы $P6_222$

осей 2-го порядка. Базис элементарной ячейки группы симметрии запрещённых областей удобно выбрать следующим образом $\vec{a}' = \frac{\vec{a}-\vec{b}}{3}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{a}+2\vec{b}}{3}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$ (рис. 2.17а). Оси 2-го порядка, с учётом сокращения трансляции по c в два раза, будут инвариантны относительно винтовой оси 6_2. Плоскости симметрии отсутствуют в данной группе симметрии, также и запрещённые области не будут инвариантны относительно операции зеркального отражения. Таким образом, симметрия запре-

щённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P3_112$, будет описываться группой $P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\frac{c}{2}}6_222$ (рис. 2.20б).



а) б)

Рисунок 2.21 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3_221$: а) график пространственной группы $P3_221$, б) график пространственной группы $P6_422$

В отличие от пространственной группы $P3_112$ в трансляции, относительно которых инвариантны запрещённые области кристаллического пространства с симметрией $P3_221$ будут иметь следующий вид $\vec{a}' = \vec{a}$, $\vec{b}' = \vec{b}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$. Такая ситуация обусловлена отсутствием элементов симметрии, создающим запрещённые области, расположенных на серединах трансляций (рис. 2.21а). Оси 2-го порядка, проходящие через начало координат, с учётом сокращения трансляции по c, будут инвариантны относительно вертикальной винтовой оси 6_4. Плоскости симметрии отсутствуют в группе симметрии запрещённых областей. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P3_221$, будет описываться группой $P_{a,b,\frac{c}{2}}6_422$ (рис. 2.21б).

На рис. 2.22 представлен график пространственной группы симметрии $P31m$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом данной группой симметрии, будут создаваться осями 3-го порядка и вертикальными плоскостями симметрии. Поскольку плоскости симметрии не проходят через оси 3-го порядка, расположенные внутри элементарной ячейки, трансляции группы симметрии запрещённых областей будет иметь вид $\vec{a}' = \vec{a}$, $\vec{b}' = \vec{b}$ и бесконечно малая трансляция $\vec{c}' = \tau$. Симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P31m$, будет описываться группой $P_{a,b,\tau}\frac{6}{m}mm$ (рис. 2.17б).

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, инвариантном относительно группы симметрии $P6_2$, будут образованы только осями 2-го порядка.

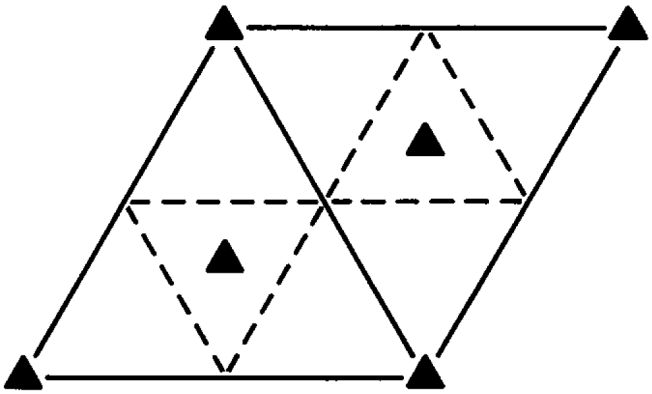


Рисунок 2.22 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P31m$

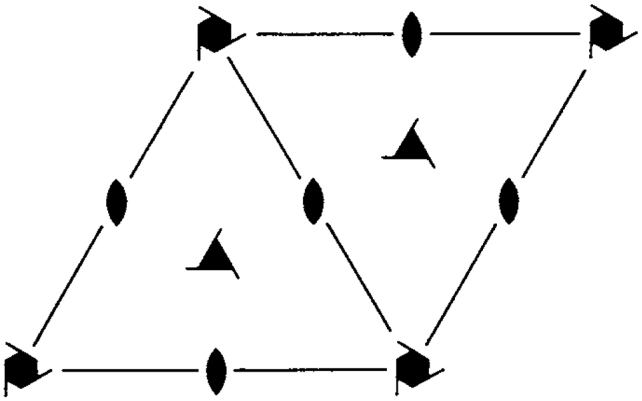


Рисунок 2.23 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P6_2$

Все запрещённые области, создаваемые осями 2-го порядка, симметрично эквивалентны. Поэтому элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей будет строиться на базисных векторах $\vec{a}' = \frac{\vec{a}}{2}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{b}}{2}$ и произвольной трансляции $\vec{c}' = \tau$. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P6_2$, будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}\frac{6}{m}mm$ (рис. 2.17б).

В кристаллическом пространстве, описываемом группой $P\bar{6}$ (рис. 2.24), запрещённые области возникают за счёт горизонтальных плоскостей симметрии и инверсионных осей 6-го порядка, образующих гексагональную решётку. Базис элементарной ячейки группы запрещённых областей выбирается как показано на рис. 2.17а. Трансляция по c сокращается в два раза. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P\bar{6}$, будет описываться группой $P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\frac{c}{2}}\frac{6}{m}mm$ (рис. 2.17б).

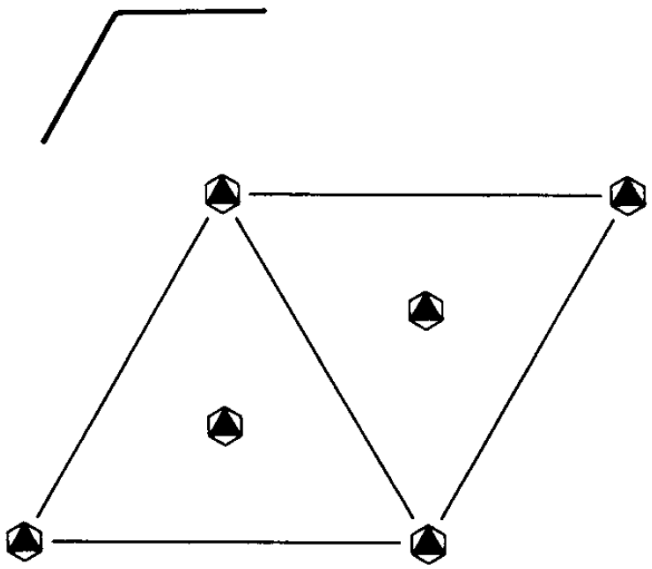


Рисунок 2.24 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{6}$

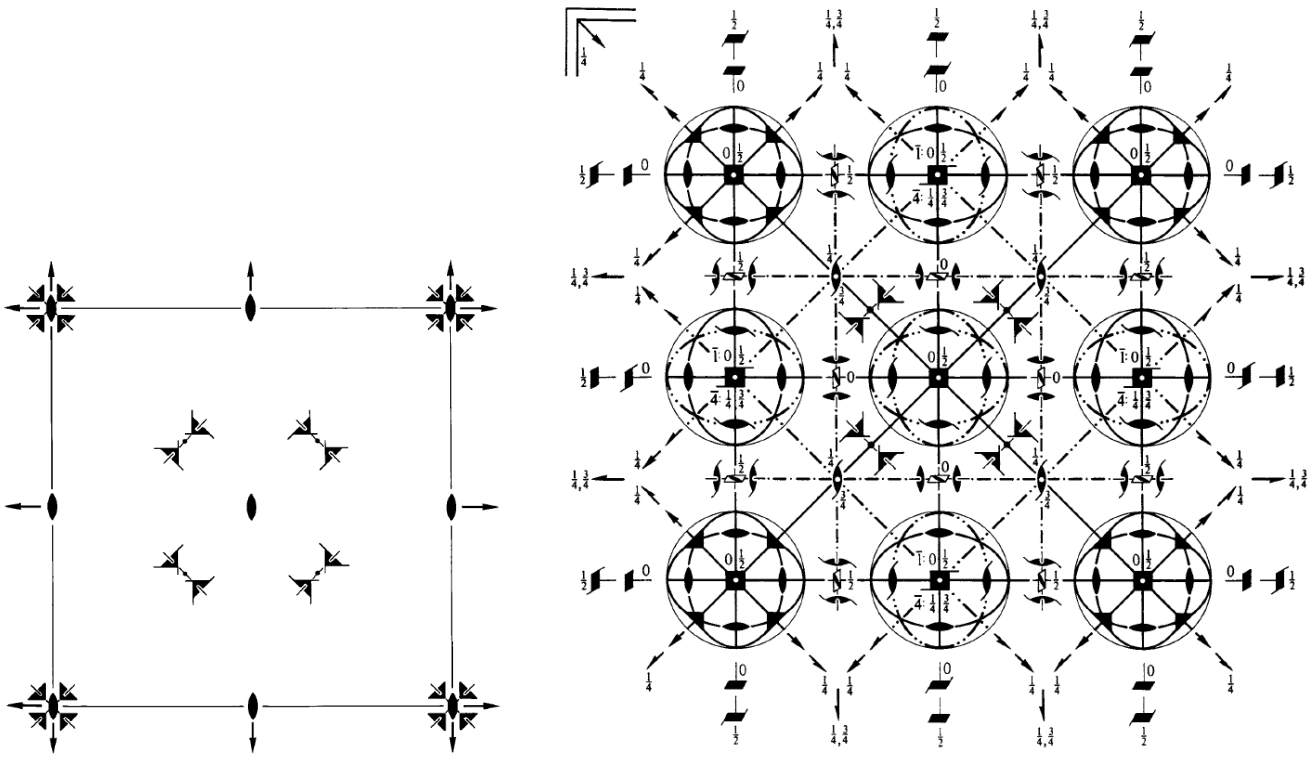
2.8 Вывод групп симметрии запрещённых областей кубической сингонии

Рассмотрим кубическую группу симметрии $P23$ (рис. 2.25а). Все элементы симметрии данной пространственной группы создают запрещённые области. Трансляции группы симметрии $P23$ и группы симметрии запрещённых областей совпадают. Запрещённые области, создаваемые осями 3-го порядка, включая оси 2-го порядка, инвариантны относительно поворота вокруг оси 4-го порядка.

Суперпозиция запрещённых областей инвариантна относительно операторов симметрии группы O_h. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P23$, будет описываться группой $I_{a,b,c}m\bar{3}m$ (рис. 2.25б).

На рис. 2.26 показан верхний левый фрагмент графика пространственной группы симметрии $F23$. Исключая винтовые оси 2-го порядка, легко заметить, что показанный фрагмент частично напоминает график группы $P23$ (рис. 2.25а). Отличие графиков данных групп симметрии заключается в расположении осей 2-го порядка, которое не меняет симметрии запрещённых областей. Трансляции группы симметрии запрещённых областей сокращаются вдвое по сравнению с трансляциями в $F23$. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $F23$, будет описываться группой $I_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}m\bar{3}m$ (рис. 2.25б).

На рис. 2.27а показан график пространственной группы симметрии $P2_13$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве с такой симметрией воз-



а) б)

Рисунок 2.25 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P23$: а) график пространственной группы $P23$, б) график пространственной группы $Im\bar{3}m$

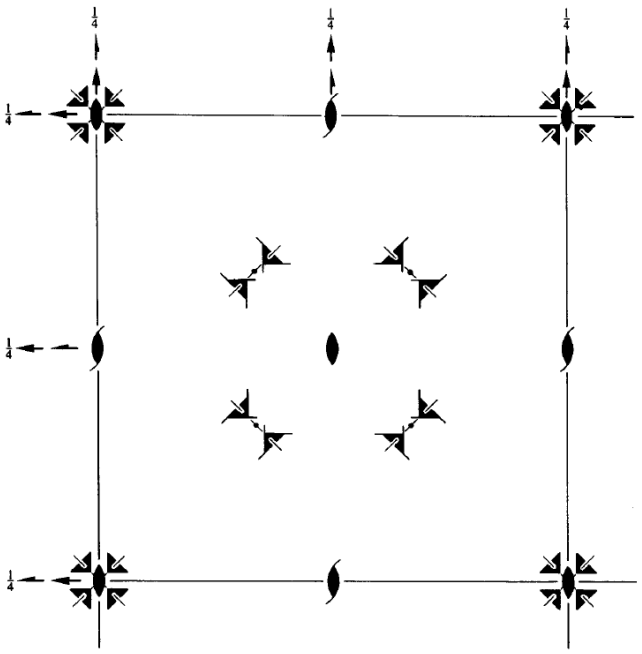
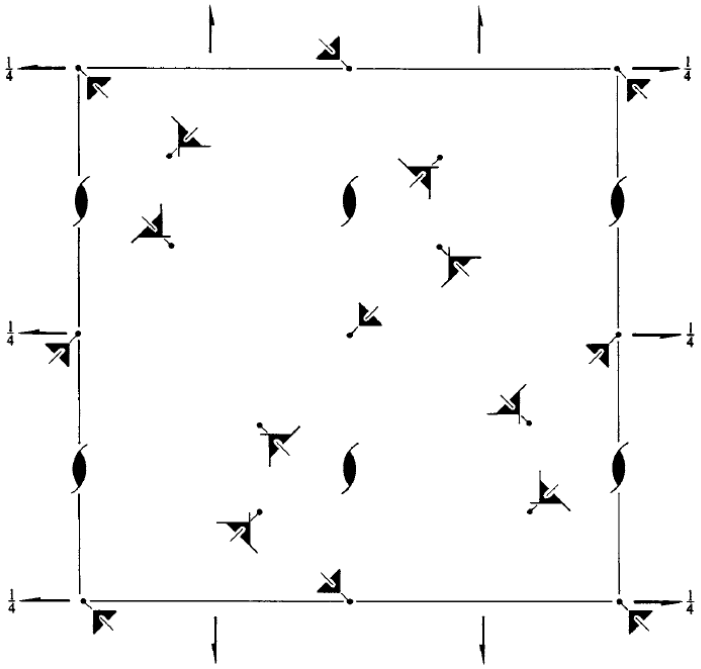
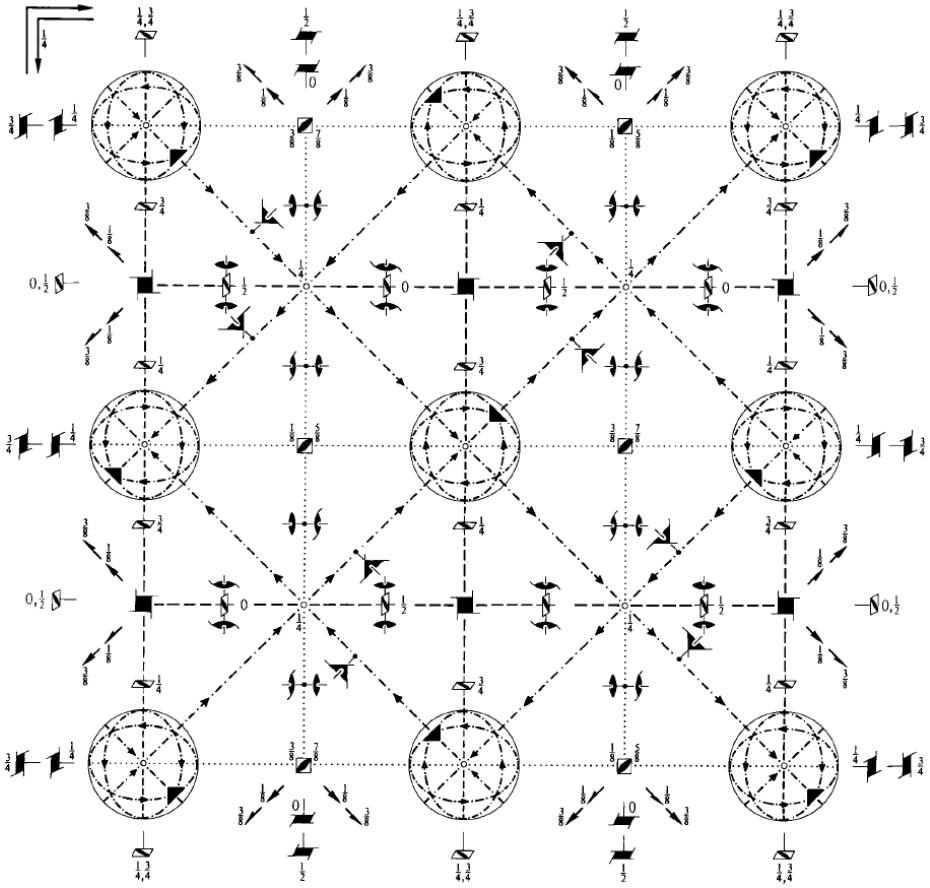


Рисунок 2.26 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $F23$



а)

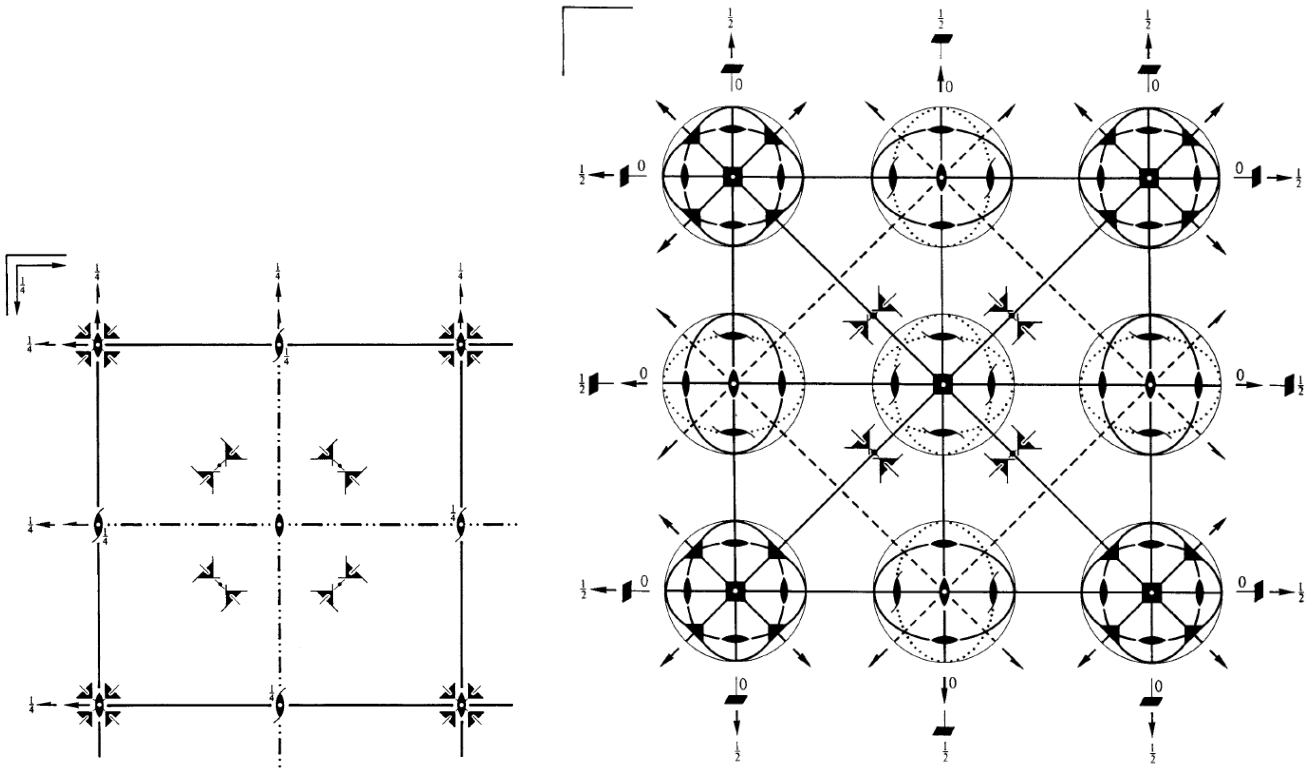


б)

Рисунок 2.27 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P2_13$: а) график пространственной группы $P2_13$, б) график пространственной группы $Ia\bar{3}d$

никают только за счёт осей 3-го порядка. Трансляции группы симметрии $P2_13$ и группы симметрии запрещённых областей совпадают, что обусловлено суперпозицией осей 3-го порядка. Плоскости зеркального отражения отсутствуют в группе симметрии запрещённых областей. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P2_13$, будет описываться группой $I_{a,b,c}a\bar{3}d$ (рис. 2.27б).

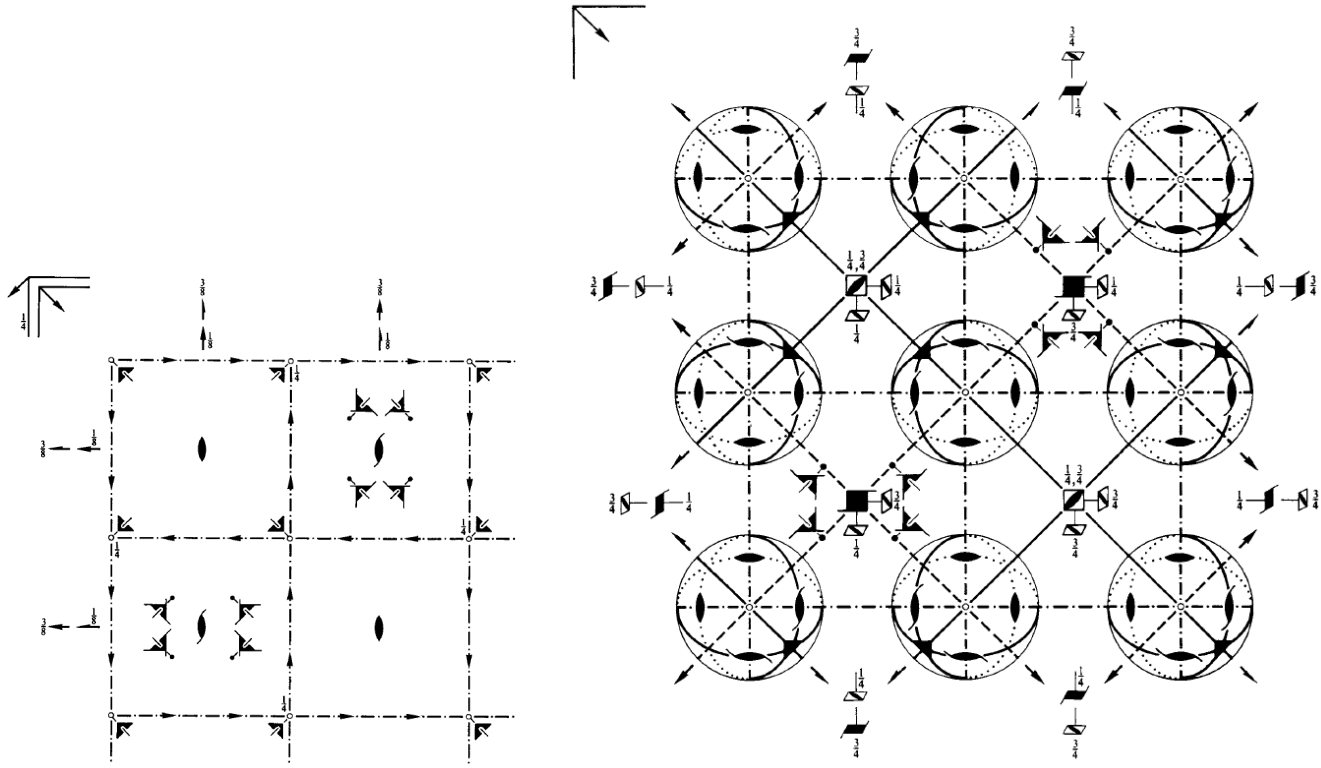
На рис. 2.28а изображён верхний левый фрагмент пространственной группы симметрии $Fm\bar{3}$. Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом данной группой симметрии, образованы осями 3-го порядка, центрами инверсии, осями 2-го порядка и плоскостями зеркального отражения. Элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей будет строиться на базисных векторах $\vec{a}' = \frac{\vec{a}}{2}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{b}}{2}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $Fm\bar{3}$, будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}m\bar{3}m$ (рис. 2.28б).



а) б)

Рисунок 2.28 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fm\bar{3}$: а) график пространственной группы $Fm\bar{3}$, б) график пространственной группы $Pm\bar{3}m$

Запрещённые области в кристаллическом пространстве с симметрией $Fd\bar{3}$ создаются за счёт горизонтальных и вертикальных осей 2-го порядка, а также осей



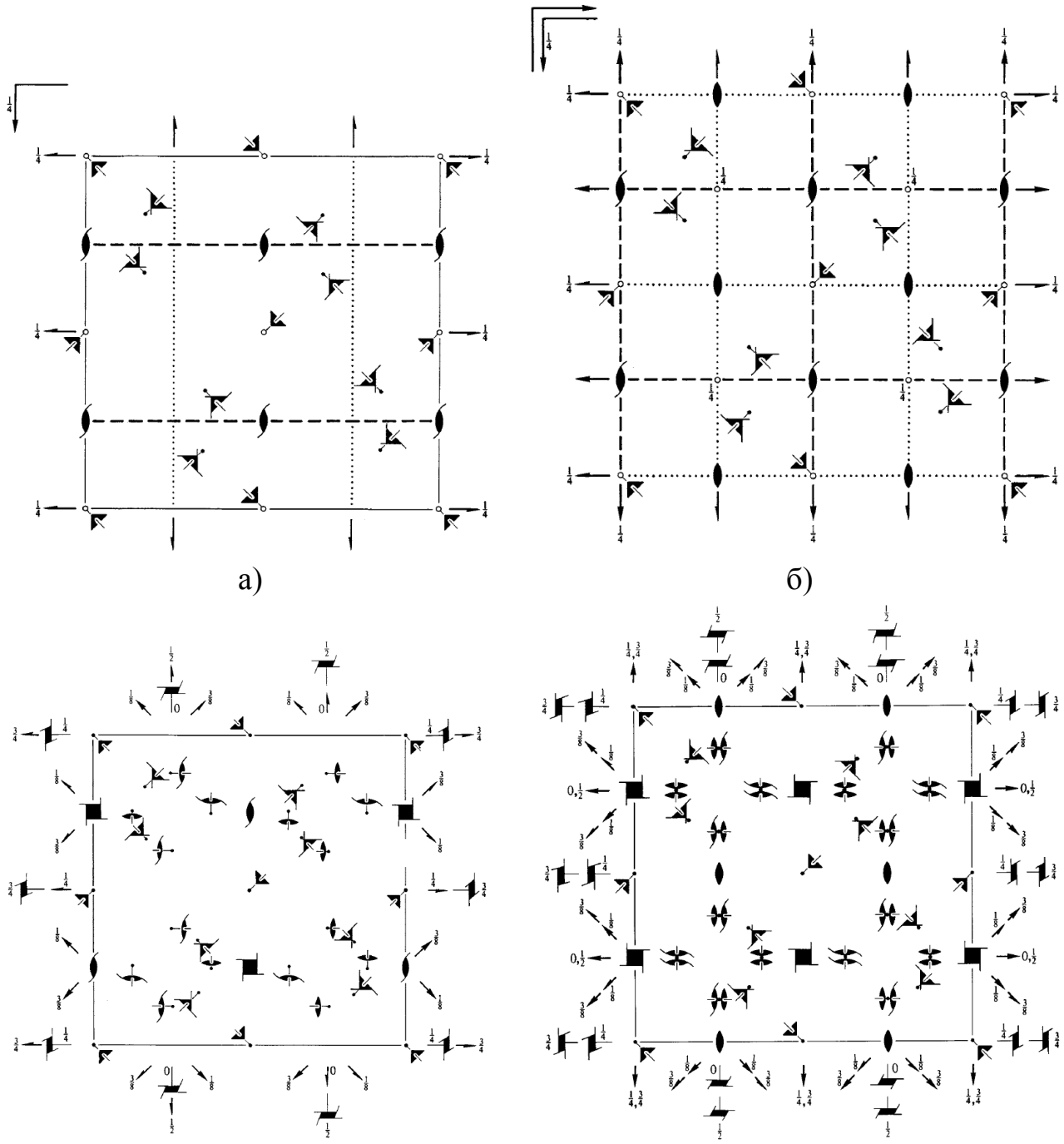
а) б)

Рисунок 2.29 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fd\bar{3}$: а) график пространственной группы $Fd\bar{3}$, б) график пространственной группы $Pn\bar{3}m$

3-го порядка. На рис. 2.29а показан верхний левый фрагмент пространственной группы симметрии $Fd\bar{3}$. Элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей будет строиться на половинах базисных векторов $\vec{a}' = \frac{\vec{a}}{2}$, $\vec{b}' = \frac{\vec{b}}{2}$ и $\vec{c}' = \frac{\vec{c}}{2}$. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $Fd\bar{3}$, будет описываться группой $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}n\bar{3}m$ (рис. 2.29б).

Запрещённые области в кристаллическом пространстве, описываемом пространственной группой симметрии $Pa\bar{3}$, образованы осями 2-го порядка, центрами инверсии и осями 3-го порядка (рис. 2.30а). Трансляции группы симметрии запрещённых областей совпадают с трансляциями группы $Pa\bar{3}$. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $Pa\bar{3}$, будет описываться группой $I_{a,b,c}a\bar{3}$ (рис. 2.30б).

Рассмотрим вывод заключительной группы симметрии запрещённых областей в кубической сингонии. Одной из групп симметрии, элементы симметрии которой образуют запрещённые области, инвариантные относительно группы $I4_132$, является группа симметрии $P4_132$ (рис. 2.30в). Аналогично предыдущему случаю



а) б)

в) г)

Рисунок 2.30 – К выводу симметрии запрещённых областей для пространственных групп $Pa\bar{3}$ и $P4_132$: а) график пространственной группы $Pa\bar{3}$, б) график пространственной группы $Ia\bar{3}$, в) график пространственной группы $P4_132$, г) график пространственной группы $I4_132$

трансляции группы симметрии запрещённых областей совпадают с трансляциями группы $P4_132$. Группа симметрии запрещённых областей дополняется трансляциями объёмно центрированной решётки Браве. Таким образом, симметрия запрещённых областей кристаллического пространства, инвариантного относительно $P4_132$, будет описываться группой $I_{a,b,c}4_132$ (рис. 2.30г).

В табл. 2.3 приведён список групп симметрии запрещённых областей для кристаллического пространства E^3. Пространственные группы симметрии разделились на 35 класса в зависимости от симметрии их запрещённых областей. Запрещённые области отсутствуют для 13 пространственных групп симметрии.

Таблица 2.3 – Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 230 пространственных групп симметрии

№	Группа симметрии ЗО	Пр. гр.
1	ЗО отсутствует	$P1$, $P2_1$, Pc, Cc, $P2_12_12_1$, $Pca2_1$, $Pna2_1$, $P4_1$, $P4_3$, $P3_1$, $P3_2$, $P6_1$, $P6_5$
2	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\bar{1}$	$P\bar{1}$
3	$P_{\frac{a}{2},\tau,\frac{c}{2}}\frac{2}{m}$	$P2$, $C2$
4	$P_{\tau,\frac{b}{2},\tau}\frac{\infty}{m}$	Pm, Cm
5	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\frac{2}{m}$	$P\frac{2}{m}$, $P\frac{2_1}{m}$, $C\frac{2}{m}$, $P\frac{2}{c}$, $P\frac{2_1}{c}$, $C\frac{2}{c}$
6	$P_{\frac{a}{2},\tau,\tau}\frac{\infty}{m}mm$	$Pmc2_1$, $Pmn2_1$, $Cmc2_1$
7	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$	$P222_1$, $P222$, $C222_1$, $C222$, $I222$, $I2_12_12_1$, $Pmmm$, $Pnnn$, $Pccm$, $Pban$, $Pmma$, $Pnna$, $Pmna$, $Pcca$, $Pbam$, $Pccn$, $Pbcm$, $Pnnm$, $Pmmn$, $Pbcn$, $Pbca$, $Pnma$, $Cmcm$, $Cmca$, $Cmmm$, $Cccm$, $Cmma$, $Ccce$, $Fmmm$, $Immm$, $Ibam$, $Ibca$, $Imma$
8	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}mmm$	$P2_12_12$, $Pmm2$, $Pmc2_1$, $Pcc2$, $Pma2$, $Pnc2$, $Pmn2_1$, $Pba2$, $Pnn2$, $Cmm2$, $Cmc2_1$,$Amm2$, $Abm2$, $Ama2$, $Aba2$, $Fmm2$, $Imm2$, $Iba2$, $Ima2$
9	$F_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$	$F222$
10	$C_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}mmm$	$Ccc2$, $Fdd2$
11	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}nnn$	$Fddd$
12	$P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\tau}\frac{4}{m}mm$	$P4$, $P4_2$, $I4$, $P4mm$, $P4bm$, $P4_2cm$, $P4_2nm$, $P4cc$, $P4nc$, $P4_2mc$, $P4_2bc$, $I4mm$, $I4cm$
13	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}\frac{4}{m}mm$	$I4_1$, $I4_1md$, $I4_1cd$

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 2.3

№	Группа симметрии ЗО	Пр. гр.
14	$P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4}{m}mm$	$P\bar{4}$, $I\bar{4}$, $P\frac{4}{m}$, $P\frac{4_2}{m}$, $P\frac{4}{n}$, $P\frac{4_2}{n}$, $I\frac{4}{m}$, $P422$, $P42_12$, $P4_222$, $P4_22_12$, $I422$, $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2_1c$, $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$, $P\bar{4}n2$, $P\frac{4}{m}mm$, $P\frac{4}{m}cc$, $P\frac{4}{n}bm$, $P\frac{4}{n}nc$, $P\frac{4}{m}bm$, $P\frac{4}{m}nc$, $P\frac{4}{n}mm$, $P\frac{4}{n}cc$, $P\frac{4_2}{m}mc$, $P\frac{4_2}{m}cm$, $P\frac{4_2}{n}bc$, $P\frac{4_2}{n}nm$, $P\frac{4_2}{m}bc$, $P\frac{4_2}{m}nm$, $P\frac{4_2}{n}mc$, $P\frac{4_2}{n}cm$, $I\frac{4}{m}mm$, $I\frac{4}{m}cm$
15	$P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4_2}{n}nm$	$I\frac{4_1}{a}$, $I4_122$, $I\frac{4_1}{a}md$, $I\frac{4_1}{a}cd$
16	$P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}4_222$	$P4_122$, $P4_322$
17	$P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4_2}{m}mc$	$P4_12_12$, $P4_32_12$
18	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4}{m}mm$	$I\bar{4}m2$, $I\bar{4}c2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}2d$
19	$P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\tau}\frac{6}{m}mm$	$P3$, $R3$, $P312$, $P3m1$, $P3c1$, $R3m$, $R3c$, $P6_3$
20	$P_{a,b,\frac{c}{2}}\frac{6}{m}mm$	$P\bar{3}$, $P321$, $P\frac{6}{m}$, $P\frac{6_3}{m}$, $P622$, $P6_322$
21	$R_{-b,a+b,\frac{c}{2}}\bar{3}m$	$R\bar{3}$, $R32$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$
22	$P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\frac{c}{2}}6_222$	$P3_112$
23	$P_{a,b,\frac{c}{2}}6_222$	$P3_121$, $P6_122$, $P6_422$
24	$P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\frac{c}{2}}6_422$	$P3_212$
25	$P_{a,b,\frac{c}{2}}6_422$	$P3_221$, $P6_522$, $P6_222$
26	$P_{a,b,\tau}\frac{6}{m}mm$	$P31m$, $P31c$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$, $P\bar{3}m1$, $P\bar{3}c1$, $P6$, $P6mm$, $P6cc$, $P6_3cm$, $P6_3mc$
27	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\tau}\frac{6}{m}mm$	$P6_2$, $P6_4$
28	$P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\frac{c}{2}}\frac{6}{m}mm$	$P\bar{6}$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$, $P\frac{6}{m}mm$, $P\frac{6}{m}cc$, $P\frac{6_3}{m}cm$, $P\frac{6_3}{m}mc$
29	$I_{a,b,c}m\bar{3}m$	$P23$, $I23$, $Pm\bar{3}$, $Pn\bar{3}$, $Im\bar{3}$, $P432$, $P4_232$, $I432$, $P\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $Pm\bar{3}m$, $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$
30	$I_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}m\bar{3}m$	$F23$, $F\bar{4}3m$, $F\bar{4}3c$
31	$I_{a,b,c}a\bar{3}d$	$P2_13$, $I2_13$, $I4_132$, $I\bar{4}3d$, $Ia\bar{3}d$
32	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}m\bar{3}m$	$Fm\bar{3}$, $F432$, $Fm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}c$
33	$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}n\bar{3}m$	$Fd\bar{3}$, $F4_132$, $Fd\bar{3}m$, $Fd\bar{3}c$
34	$I_{a,b,c}a\bar{3}$	$Pa\bar{3}$
35	$I_{a,b,c}4_132$	$P4_332$, $P4_132$

Для 6 из 13 пространственных групп моноклинной сингонии симметрия запрещённых областей в кристаллическом пространстве описывается группой

$P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}\frac{2}{m}$. Из 59 пространственных групп ромбической сингонии 33 группы образуют в кристаллическом пространстве запрещённые области с симметрией $P_{\frac{a}{2},\frac{b}{2},\frac{c}{2}}mmm$. Среди 68 пространственных групп тетрагональной сингонии 38 характеризуются запрещёнными областями с симметрией $P_{\frac{a+b}{2},\frac{a-b}{2},\frac{c}{2}}\frac{4}{m}mm$. Симметрией запрещённых областей $P_{\frac{a-b}{3},\frac{a+2b}{3},\tau}\frac{6}{m}mm$ и $P_{a,b,\tau}\frac{6}{m}mm$ характеризуются 8 из 25 групп тригональной сингонии и 11 из 27 групп гексагональной сингонии соответственно. Среди 36 кубических групп симметрии 16 характеризуются симметрий запрещённых областей $I_{a,b,c}m\bar{3}m$ (табл. 2.3).

2.9 Количественная оценка доли запрещённого объёма в кристаллическом пространстве

Ранее нами было предложено считать позицию кристаллического пространства *запрещённой*, если минимальное расстояние между элементами ее орбиты меньше $2R$, где R – линейный размер элемента упаковки (2.3). Области пространства, состоящие из запрещённых позиций, будем в дальнейшем называть – *запрещённым объёмом* [122; 124].

Очевидно, что геометрия и величина запрещённого объёма V_f определяется параметрами элементарной ячейки кристалла, пространственной группой симметрии и линейным размером элемента упаковки, для которого он был построен. В качестве минимально возможного радиуса элемента примем боровский радиус, который выражается через фундаментальные константы как $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$, и который приблизительно равен $a_0 \approx 0.529$ Å.

Для трехслойной плотнейшей упаковки шаров радиуса a_0 объём элементарной ячейки составит приблизительно 3.353 Å^3 или в величинах боровских радиусов $22.627 \cdot a_0^3$ Å^3. На элементарную ячейку такой упаковки приходится 4 шара, поэтому объем пространства, приходящийся на один шар, приблизительно равен 0.838 Å^3 или $5.657 \cdot a_0^3$ Å^3. Объём элементарной ячейки в случае двухслойной плотнейшей упаковки будет приближённо равен 1.677 Å^3 или $11.314 \cdot a_0^3$ Å^3. Можно считать, что эта величина представляет собой минимальный размер элементарной ячейки для структур, кристаллизующихся в виде двухслойной плотнейшей упаковки.

Можно сделать и более общий вывод, что упаковка атомов или молекул в кристалл с определённой пространственной симметрией возможна только при параметрах элементарной ячейки, превосходящих некоторые характерные значения,

определяемые группой симметрии и геометрическими характеристиками упаковываемых атомов или молекул.

Для количественного анализа запрещённого объёма кристаллов удобно использовать величину *удельного запрещённого объёма* [124]

$$\nu_f = \frac{V_f}{V}, \tag{2.14}$$

где V – объём элементарной ячейки, V_f – объём запрещённых областей в элементарной ячейке. Эта величина зависит от величины объёма элементарной ячейки, и эта зависимость является некоторой характеристикой пространственной группы симметрии. Величины V_f и ν_f являются структурными дескрипторами [3; 4; 6], зависящими от симметрии кристалла и параметров его элементарной ячейки.

В общем случае вычисление запрещённого объёма представляет собой нетривиальную задачу. В п. 2.2 были рассмотрены формы запрещённых областей, создаваемые различными элементами симметрии. Однако при построении запрещённых областей для кристаллического пространства с произвольной группой симметрии необходимо учитывать, что запрещённые объёмы, создаваемые различными элементами симметрии, могут пересекаться. При определённых соотношениях размера элемента упаковки и параметров элементарной ячейки запрещённый объём некоторых элементов симметрии может появляться или пропадать.

Нами разработан численный алгоритм расчёта величины запрещённого объёма для произвольной пространственной группы H. Пусть задан радиус элемента упаковки R и параметры элементарной ячейки: a, b, c, α, β, γ. Тогда величина запрещённого объёма может быть выражена следующим интегралом

$$V_f = \int_V \zeta(\vec{r}) dv, \tag{2.15}$$

где $\zeta(\vec{r})$ – функция плотности запрещённого объёма, определяемая как

$$\zeta(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \min \|\vec{p}_j - \vec{p}_k\| \le 2R \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}, \tag{2.16}$$

где $\vec{p}_j, \vec{p}_k \in \{H \cdot \vec{r}\}$ – произвольные элементы орбиты группы H, построенной для вектора $\vec{r}$. Интегрирование в (2.15) ведётся по всему объёму элементарной ячейки V. При расчёте минимального расстояния между элементами орбиты в (2.16)

необходимо учитывать закон периодичности координат в кристаллическом пространстве.

Вычисление интеграла (2.15) удобно проводить методом Монте-Карло. Для этого генерируется N_0 векторов $\vec{r}_i$ с псевдослучайными координатами. Величина интеграла (2.15) будет приближённо равна

$$V_f \approx V \cdot \frac{\sum_{i=0}^{N_0} \zeta(\vec{r}_i)}{N_0}. \tag{2.17}$$

Точность вычисления интеграла в (2.17) определяется объёмом элементарной ячейки, числом случайных векторов N_0 и многими другими параметрами. В качестве грубой оценки точности вычисления (2.15) можно принять формулу

$$\Delta V_f \approx V \cdot \frac{t_\gamma \sigma}{\sqrt{N_0}} \approx V \cdot \frac{3\sigma}{\sqrt{N_0}}, \tag{2.18}$$

где t_γ – значение функции Лапласа, при котором σ – стандартное отклонение для V_f [196].

При использовании $N_0 = 5 \cdot 10^5$ случайных векторов $\vec{r}_i$ погрешность вычисления V_f в среднем не превышает 1% от объёма элементарной ячейки V. Описанный алгоритм реализован в свободно распространяемом программном комплексе *PseudoSymmetry* [121].

В качестве примера сравним зависимость удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки двух групп симметрии – $P\frac{2_1}{c}$ и $P4mm$. На рис. 2.31 для этих групп симметрии представлены зависимости удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки. Зависимости были получены численным интегрированием методом Монте-Карло по $N_0 = 5 \cdot 10^5$ точкам в программном комплексе *PseudoSymmetry*. Из рисунка видно, что удельный запрещённый объём, рассчитанный для пространственной группы $P\frac{2_1}{c}$, принимает практически нулевое значение при объёме элементарной ячейки выше 10^3 Å^3, в то же время удельный запрещённый объём для пространственной группы $P4mm$ значительно превышает аналогичные значения для группы $P\frac{2_1}{c}$ и составляет заметную величину даже для кристаллов с объёмом элементарной ячейки порядка 10^5 Å^3.

Для количественного сравнения графиков удельных запрещённых объёмов разных пространственных групп симметрии удобно также ввести величину V_c, численно равную объёму элементарной ячейки кристалла с заданной пространственной группой симметрии, при котором удельный запрещённый объём ν_f, рас-

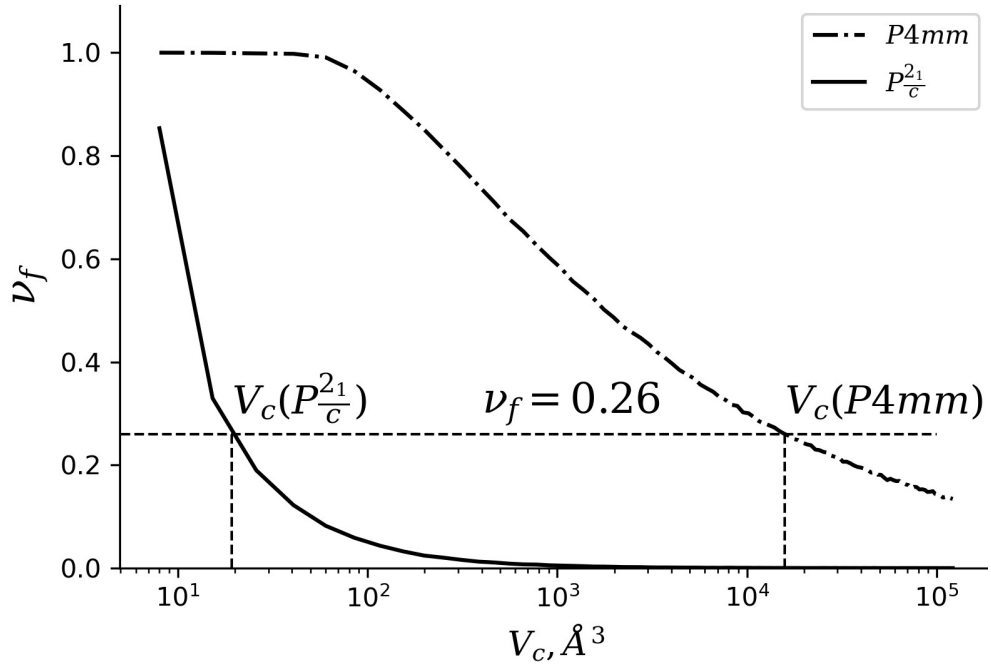


Рисунок 2.31 – Зависимости удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки для пространственных групп симметрии $P\frac{2_1}{c}$ и $P4mm$

считанный для упаковки твёрдых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объёма пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров [10]:

$$\nu_f = 1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.26. \qquad (2.19)$$

Величине V_c можно придать геометрический смысл как минимальный объем элементарной ячейки кристаллов с данной пространственной группой, при котором в принципе возможна упаковка атомов или молекул, заселяющих общую ПСТ. В дальнейшем величину V_c будем называть *характеристическим объёмом* пространственной группы симметрии.

Для пространственной группы $P\frac{2_1}{c}$ значение V_c составляет примерно 19 Å^3, а для группы $P4mm$ – 15852 Å^3, что почти на три порядка превышает соответствующий объём для распространённой группы $P\frac{2_1}{c}$ (рис. 2.31).

Величина V_c может быть вычислена для любой пространственной группы симметрии и выступать в роли дескриптора кристаллического пространства с заданной симметрией. В Приложении приведены расчётные значения параметра элементарной ячейки a, характеристического V_c и запрещённого V_f объёмов для всех 230 пространственных групп симметрии (табл. П1).

2.10 Симметрийные особенности молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений, кристаллизующихся в «редких» пространственных группах симметрии

Описанные выше представления о запрещённых областях в кристаллическом пространстве можно применить к решению некоторых задач описания распределения молекулярных кристаллов по пространственным группам симметрии, в частности, к объяснению наличия так называемых «редких» групп симметрии в данном распределении. Представляет интерес проведение анализа геометрических причин, которые предопределяют редкую встречаемость этих групп как групп симметрии реальных кристаллических структур и исследовать условия, при которых редкие группы могут реализоваться в виде кристаллической структуры.

Взаимное расположение атомов в кристаллическом пространстве отвечает, как известно, минимуму потенциальной энергии взаимодействия всех атомов кристаллической структуры. Принцип минимума потенциальной энергии может быть реализован в виде приближенного геометрического способа описания расположения атомов в кристаллах – принципа плотнейшей упаковки для кристаллов неорганических соединений с ненаправленными связями и принципа наиболее плотной упаковки молекул для молекулярных кристаллов [43; 197].

Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объём, сопоставимый с объёмом элементарной ячейки кристалла, то необходимо учитывать геометрические ограничения на взаимные расположения атомов в кристаллическом пространстве. Эти ограничения обусловлены тем, что расстояние между двумя атомами не может быть меньше суммы их кристаллохимических радиусов. Это означает, что при анализе распространённости пространственных групп симметрии необходимо учитывать геометрические особенности возможных правильных систем точек, по которым в принципе могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве с заданной пространственной группой симметрии [122; 124].

Как было показано в п. 2.2–2.8, для каждой из 230 пространственных групп симметрии характерны свои ограничения на расположение атомов в кристаллическом пространстве, которые определяются набором элементов симметрии пространственной группы, а также размерами элементарной ячейки. Это означает, что некоторые ПСТ таких групп не могут реализовываться в природе вследствие чисто геометрических причин.

В качестве источника структурной информации был использован Кембриджский банк структурных данных (CCDC) за 2019 год [198—200]. База структурных данных CCDC на 2019 год содержит примерно 994439 записей об атомных структурах органических элементоорганических и неорганических кристаллах. Все кристаллы CCDC нами были разделены на несколько выборок [201]. К самой многочисленной выборке N были отнесены органические и элементоорганические кристаллы, для которых в CCDC приведена информация об элементарной ячейке и координаты атомов. Выборка N_1 образована кристаллами без разупорядоченных и расщеплённых позиций из выборки N.

Отдельно выделено множество кристаллов, структура которых построена как упаковка асимметричных молекул. Параметры элементарных ячеек кристаллов, состоящих исключительно из асимметричных молекул, будут иметь ограничения, связанные с симметрией кристаллического пространства и геометрическими параметрами, упаковываемых молекул. Следует ожидать, что объёмы элементарных ячеек кристаллов, описываемых группами симметрии с высоким V_c, в среднем будут превосходить объёмы элементарных ячеек кристаллов, группы симметрии которых характеризуются низкой долей запрещённых областей.

Ввести в автоматическом режиме отбора однозначный критерий для таких кристаллов довольно сложно. Однако можно сформулировать список требований, которые позволят отобрать такие кристаллы с достаточно высокой вероятностью. Для значительной части кристаллов асимметричность составляющих его молекул означает, что все атомы располагаются по общим ПСТ. Необходимо также потребовать, чтобы число формульных единиц кристалла было кратно кратности общей ПСТ группе симметрии кристалла.

Кристаллы из выборки N_1, не имеющие атомов в частных позициях и имеющие число формульных единиц кратное кратности общей ПСТ пространственной группы симметрии кристалла, были отнесены к выборке N_2.

Проанализируем разброс значений объёмов элементарных ячеек кристаллов, приведённых в CCDC на 2019 год. На рис. 2.32 приведены распределения числа кристаллов по объёмам их элементарных ячеек: для всех кристаллов из выборки N_1 и для кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (выборка N_2). Согласно приведённым данным по выборке N менее 4% кристаллов характеризуются объёмом элементарной ячейки больше 104 Å^3. Медианный объём элементарной ячейки 2172 Å^3 примерно на 30 % ниже среднего (табл. 2.4).

Объём элементарной ячейки выше 17857 Å^{3}имеет 1 % кристаллов из N_1, для выборки N_2 аналогичная величина объёма элементарной ячейки на 43% ниже.

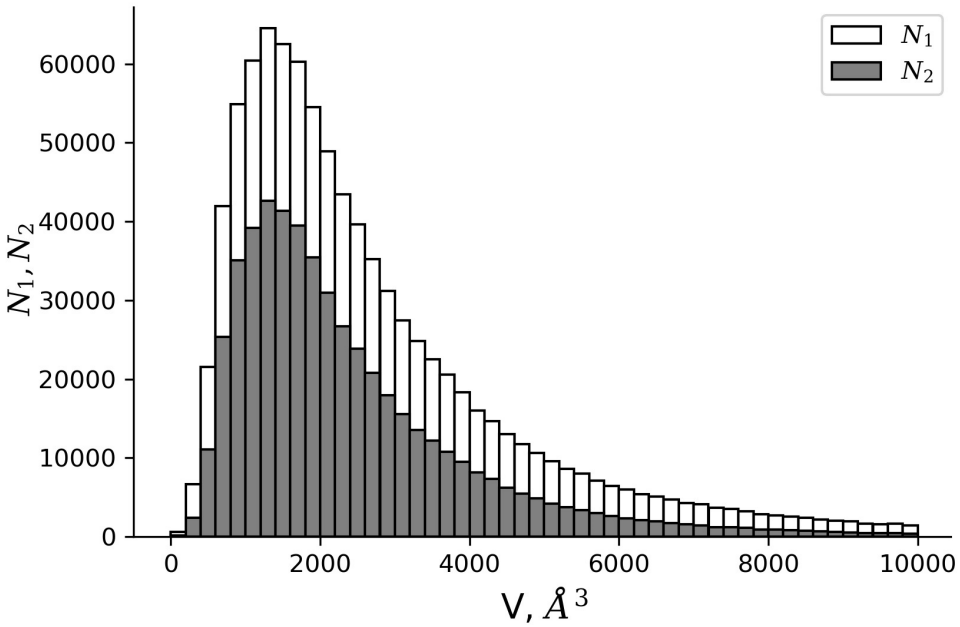


Рисунок 2.32 – Распределение числа кристаллов $N_1(V)$ и $N_2(V)$ по объёмам элементарных ячеек. Данные CCDC за 2019 год

Это обусловлено тем, что в выборку N_2 не вошли кристаллы с разупорядоченными позициями, которое довольно часто встречается в кристаллах со сложной структурой.

Таблица 2.4 – Статистические характеристики распределения кристаллов в CCDC

	Всего N	С асимметричными молекулами N_2	С симметричными молекулами N_3
Количество кристаллов	940970	529682	161843
$V_{min} - V_{max}$, Å^3	20 – 2020916	76 – 156483	20 – 701860
Средний V, Å^3	3227	2506	2614
Медианный V, Å^3	2172	1957	1759
Число кристаллов с $V > 10000$ Å^3	32414(3.4%)	5522(1.0%)	3533(2.2%)

В п. 2.9 (рис. 2.31) нами были рассмотрены зависимости удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки для двух групп симметрии –

$P\frac{2_1}{c}$, которая характерна а для 36% кристаллов CCDC и пространственная группа $P4mm$, которая является редкой группой (табл. 2.5). Приведённый пример наглядно показывает различие зависимостей ν_f для редкой и распространённой групп симметрии.

Из данных приведённых в CCDC следует, что в 37 пространственных группах симметрии, в каждой из которых кристаллизуется не менее чем 1000 атомных структур, характеризуются $V_c < 1192$ Å^3. Оказалось, что всего 109 пространственных групп симметрии имеют не пустую выборку N_2. Для каждой такой группы был определён минимальный объём элементарной ячейки $V_{\min}$ среди кристаллов в N_2. На рис. 2.33 представлено распределение минимальных объёмов $V_{\min}$ от величины V_c. Легко заметить, что минимальный объём элементарной ячейки реального кристалла $V_{\min}$ всегда существенно выше минимального объёма ячейки V_c, построенного на базе упаковки твёрдых шаров боровского радиуса по общим ПСТ.

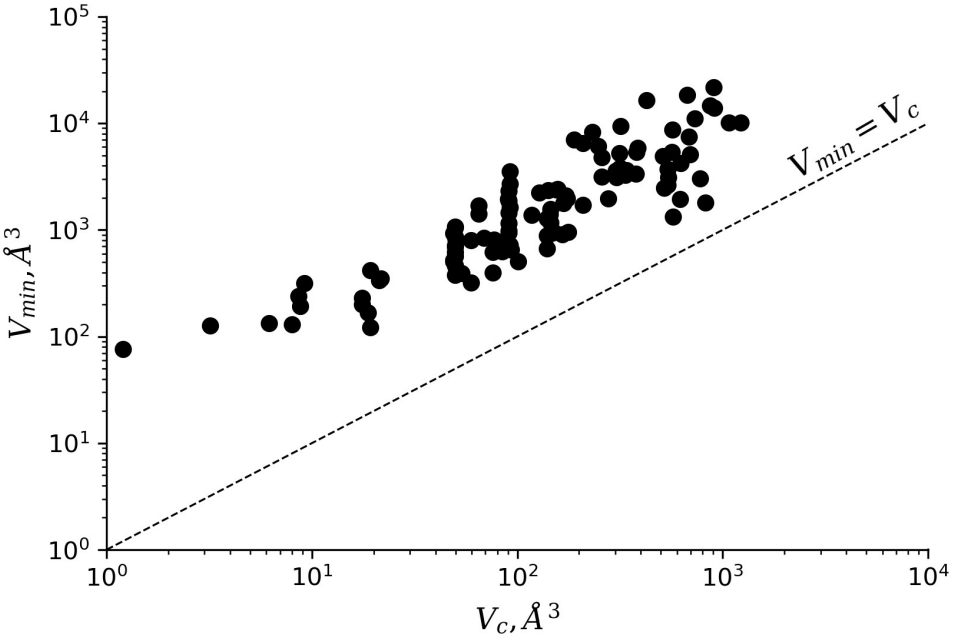


Рисунок 2.33 – Распределение минимальных объёмов элементарных ячеек $V_{\min}$ кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (N_2), по величине объёма V_c. Данные CCDC за 2019 год

Отбор 20 редких и распространённых групп симметрии, приведённых в табл. 2.5, производился на основе выборки N_1. Величина характеристического объёма V_c для распространённых групп симметрии, приведённых в табл. 2.5, не превышает 572 Å^3. Прямой зависимости величины V_c и количества структур, описываемых данной пространственной группой симметрии, не наблюдается.

Процент структур от общего их числа в CCDC для распространённой группы приведён в круглых скобках за ее символом (табл. 2.5). Так, например, группа $P1$ с минимальным значением V_c и группа $Pnma$ с максимальным V_c описывают приблизительно равное количество кристаллов ($\sim$ 10000). Среди распространённых групп симметрии особо выделяется группа $P\frac{2_1}{m}$ (№11), в которой кристаллизуется примерно 4700 кристаллов, из которых только один – UTASAK ($C_{50}H_{48}N_2O_4Ru_2S_2^{2+}$, $2(CF_3O_3S^-)$) [202] попал в выборку N_2. Анализ кристаллов, описываемых этой группой симметрии, показал, что подавляющее большинство из них представляют собой упаковку симметричных молекул. Кристалл UTASAK попал в выборку N_2 только благодаря трифлат-иону, занявшему общее положение в структуре, молекула основного комплекса в этой структуре инварианта относительно отражения в плоскости и занимает соответствующее частное положение.

Выборка N_2 для редких групп практически пустая, исключение составляет группа $P222$ (№16), характеризуемая самым низким значением величины характеристического объёма V_c. Согласно данным из CCDC данной группой симметрии описывается всего 37 кристаллов, из которых 3 принадлежат выборке N_1 и один кристалл ZAQZEW ($C_6H_7MoO_6P$) [203] выборке N_2. Следует заметить, что данный кристалл является полимером, ассиметричные формульные единицы которого образуют бесконечные симметричные цепочки вдоль направления [100], и поэтому не входит с состав рассматриваемых в данной работе кристаллов.

Согласно данным в табл. 2.5, кристаллы, принадлежащие редким группам, в среднем характеризуются более высокими значениями величины V_c по сравнению с кристаллами, симметрия которых отписывается распространёнными группами.

Проведём краткий обзор атомных структур кристаллов, которые кристаллизуются в редких группах симметрии. Рассмотрим «самую редкую» группу $P4_2mc$ (№105). По данным CCDC обнаружено всего два кристалла с симметрией $P4_2mc$, информация об одном из которых не содержит координат атомов [204] ($V = 658$ Å^3). Упаковка другого кристалла, для которого приведена вся структурная информация [205], содержит молекулы фуллерена C_{70}, заселяющие частные позиции ($V = 9321$ Å^3).

В пространственной группе $P\bar{4}m2$ (№115) кристаллизуется 4 кристалла, для всех них в CCDC приведены координаты атомов [206—209]. Только два кристалла не содержат разупорядоченных фрагментов атомной структуры: GUBHAO (CB_2^{2-}, $2Li^+$), ZZZWEQ14 (CD_4). Объёмы элементарных ячеек V_1 лежат ниже V_c, из чего следует, что данные кристаллы преимущественно состоят из атомов заселяющих частные ПСТ (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Кристаллические структуры, кристаллизующиеся в редких и распространённых группах симметрии по данным CCDC 2019 года. Минимальные и максимальные объёмы элементарных ячеек, найденные по выборкам N_1 и N_2, обозначены как V_1 и V_2

Редкие группы					*Распространённые группы*				
№	Пр.гр.	$N/N_1/N_2$	V_c, Å^3	V_1, Å^3	№	Пр.гр.(%)	V_c, Å^3	V_1, Å^3	V_2, Å^3
16	$P222$	37 / 3 / 1	176	824 – 25468	1	$P1$ (1.1%)	1	76 – 40031	76 – 40031
93	$P4_222$	9 / 2 / 0	340	1060 – 12186	7	Pc (0.5%)	3	126 – 26202	126 – 16157
184	$P6cc$	12 / 2 / 0	345	1371 – 11809	4	$P2_1$ (5.4%)	6	114 – 47951	134 – 21659
89	$P422$	12 / 1 / 0	364	992 – 11699	19	$P2_12_12_1$ (7.4%)	8	130 – 135790	130 – 33525
195	$P23$	18 / 2 / 0	435	642 – 79649	9	Cc (1.1%)	9	238 – 109744	238 – 40452
177	$P622$	11 / 1 / 0	877	1842 – 94177	33	$Pna2_1$ (1.4%)	9	74 – 54915	193 – 54915
83	$P\frac{4}{m}$	45 / 3 / 0	891	360 – 34721	29	$P2_1ca$ (0.8%)	9	317 – 47587	317 – 27277
208	$P4_232$	6 / 0 / 0	993	4036 – 20883	14	$P\frac{2_1}{c}$ (36.2%)	19	124 – 156483	168 – 156483
100	$P4bm$	6 / 1 / 0	1662	495 – 3242	2	$P\bar{1}$ (26.2%)	19	85 – 59506	122 – 59506
214	$I4_132$	30 / 3 / 0	2001	3264 – 131662	61	$Pbca$ (3.5%)	19	277 – 92048	416 – 41456
111	$P\bar{4}2m$	6 / 1 / 0	2159	232 – 2499	5	$C2$ (0.9%)	49	109 – 70252	508 – 43208
105	$P4_2mc$	2 / 1 / 0	3312	9321 – 9321	18	$P2_122_1$ (0.4%)	50	116 – 96467	376 – 45363
25	$Pmm2$	12 / 0 / 0	3388	187 – 645	148	$R\bar{3}$ (0.7%)	54	134 – 174973	391 – 143673
115	$P\bar{4}m2$	4 / 2 / 0	4097	122 – 3660	60	$Pcnb$ (0.9%)	76	282 – 67658	618 – 60122
209	$F432$	49 / 2 / 0	4720	860 – 398472	13	$P\frac{2}{c}$ (0.7%)	76	191 – 54769	397 – 18809
47	$Pmmm$	36 / 0 / 0	10317	331 – 6214	56	$Pccn$ (0.4%)	77	543 – 98969	812 – 22808
156	$P3m1$	8 / 3 / 0	11284	398 – 2411	15	$C\frac{2}{c}$ (8.8%)	101	220 – 111444	508 – 53132
200	$Pm3$	37 / 3 / 0	12157	315 – 45959	43	$Fdd2$ (0.4%)	140	672 – 167392	672 – 48459
99	$P4mm$	6 / 2 / 0	15791	242 – 567	11	$P\frac{2_1}{m}$ (0.5%)	565	108 – 30253	5389 – 5389
183	$P6mm$	4 / 1 / 0	54635	376 – 3964	62	$Pnma$ (1.1%)	572	88 – 41830	1328 – 3477

Аналогично все молекулы находятся в частных положениях в единственном кристалле без разупорядочения, описываемом пространственной группой *P*4*bm* (№100) [210]. Максимальный объём элементарной ячейки кристалла [211], описываемого данной группой симметрии, примерно в 1.95 раза превосходит характеристической объём V_c.

В CCDC содержится информация о 4-х атомных структурах, описываемых группой симметрии *P*6*mm* (№ 183), две записи не содержат информации о координатах атомов: DUJWUA ($C_8H_{20}N^+$, ReS^{4-}) и SEYHUZ (CH_6N^+, Na^+, O_4S^{2-}, $6H_2O$). Структура DUJWUA10 ($C_8H_{20}N^+$, ReS_4^-) содержит две симметричные молекулы в элементарной ячейке, одна из которых частично разупорядочена [212]. Элементарная ячейка кристалла YUTYOC ($C_{72}H_{36}B_6O_{12}$) содержит симметричный фрагмент плоской полимерной молекулы [213]. Элементарная ячейка этого кристалла характеризуется большим разбросом длин параметров: $a = b = 36.028\,(27)$ Å, $c = 3.526\,(12)$ Å. В данной группе симметрии также отсутствуют кристаллы, содержащие асимметричные молекулы в общих положениях.

Из 109 пространственных групп симметрии с ненулевой выборкой N_2 всего 38 групп характеризуются $N_2 > 100$. Величина V_c для кристаллов, описываемых этими 38 группами, лежит в диапазоне от 1 до 149 Å^3, средняя величина составляет 59 Å^3. Нулевым значением N_2 характеризуются 121 групп симметрии. Значения V_c для кристаллов, описываемых этими группами симметрии, изменяются от 156 до 472470 Å^3, среднее значение составляет 16252 Å^3. Таким образом, мы можем провести условную границу ($V_c \approx 149 \div 156$ Å^3), разделяющую редкие и распространённые группы симметрии, реализуемые при упаковке асимметричных молекул.

В табл. П1 (см. Приложение) приведена полня статистика распределения кристалов в базе данных CCDC по группам симметрии и расчётные значения запрещённого объёма V_f и V_c для всех 230 пространственных групп симметрии.

На рис. 2.34 показано распределение всех кристаллов CCDC по группам симметрии в зависимости от V_c. Точки на диаграмме, соответствующие наиболее распространённым группам симметрии подписаны символами групп, две самые распространённые группы $P\bar{1}$ и $P\frac{2_1}{c}$ характеризуются значениями N, выходящими за пределы построения (на графике отмечены стрелкой вверх). Согласно приведённому графику (рис. 2.34) условная граница между редкими и распространёнными группами симметрии лежит в области $V_c \approx 10^3$ Å^3, что практически на порядок превышает значение, полученное для распределения кристаллов построенных на базе упаковки асимметричных молекул. Разное положение границы между

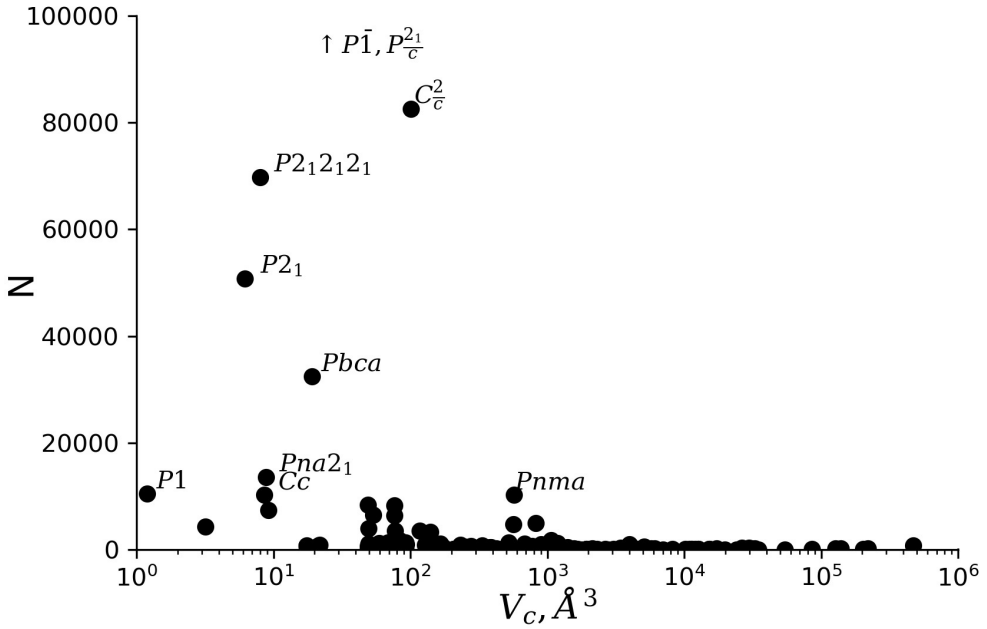


Рисунок 2.34 – Распределение полного числа кристаллов N от величины объёма V_c. Данные CCDC на 2019 год

редкими и распространёнными группами симметрии, для выборок N и N_2 объясняется наличием в кристаллах из N симметричных молекул, заселяющих частные положения, а также разупорядоченных фрагментов атомных структур. Перечисленное позволяет реализовать более компактную упаковку кристалла, соответствующую меньшим параметрам ячейки, по сравнению с упаковкой асимметричных молекул.

Таким образом, нами было показано, что наиболее распространённые группы симметрии среди кристаллов, содержащихся в CCDC, характеризуются малым удельным запрещённым объёмом по сравнению с редкими группами симметрии. Высокая доля запрещённых областей в кристаллическом пространстве позволяет, в общем случае, реализовываться только кристаллам с большими элементарными ячейками. Реализация упаковок с меньшей элементарной ячейкой возможна в случае, если симметрия структурной единицы включает симметрию класса симметрии кристаллического пространства [201].

ГЛАВА 3. Количественные методы анализа координационных полиэдров

3.1 Метод количественной оценки степени подобия координационных полиэдров

Описание атомных структур кристаллов посредством задания и анализа координационных полиэдров является общепринятой практикой при описании атомной структуры кристаллов и других объектов конденсированного состояния. С физической точки зрения такой подход также является оправданным, т.к. большинство физических эффектов, обусловленных влиянием кристаллического поля на атом или ион, определяется его ближайшим окружением, т.е. первой координационной сферой. В качестве примера можно привести эффект Штарка [139], который в кристаллах главным образом определяется кристаллическим полем, создаваемым первой координационной сферой излучающего центра.

Со структурной точки зрения КП описывается множеством геометрических параметров: координаты атомов, валентные углы, длины химических связей и т.д. Провести сравнительный анализ полного набора таких параметров, для сравниваемых КП достаточно трудоёмкая задача. Поэтому представляет практический интерес попытаться ввести некоторую интегральную характеристику, описывающую отличия сравниваемых КП одним скалярным параметром.

В математике конечным многогранником называют тело, ограниченное конечным числом многоугольников [214; 215]. Если в объёме многогранника размещается точка, такой многогранник принято называть *телесным* [215]. На основе сказанного, в дальнейшем под координационным полиэдром будем понимать конечный телесный многогранник, заданный координатами вершин. Начало отсчёта системы координат, в которой заданы координаты вершин многогранника, выбирается в некоторой точке – *центре КП*. При описании реального КП роль центра, как правило, играет катион, а анионы первой координационной сферы задают его вершины.

Пусть исследуемый КП задан множеством векторов $T = \{\vec{t}_i\}$, где $\vec{t}_i$ – векторы, соединяющие центральный и i-е атомы первой координационной сферы. Таким образом, множество векторов T описывает телесный многогранник. Аналогичным образом зададим эталонный полиэдр $S = \{\vec{s}_j\}$. Под эталонным полиэдром понимается КП, с которым сравнивается исследуемый КП. Потребуем, чтобы чис-

ло элементов в множествах T и S совпадало, а элементам из S однозначно сопоставлялись элементы из T.

Рассмотрим задачу сравнения двух почти подобных многогранников, которые имеют одинаковое число граней, вершин и рёбер. При этом если пронумеровать грани, вершины и ребра обоих многогранников, то можно установить взаимно-однозначное соответствие между ними в том смысле, что двум соответствующим граням соответствуют одинаковые по обозначению ребра и вершины, ее образующие.

Количественное сравнение этих двух многогранников можно провести различными методами и получать, вообще говоря, разные результаты. Исходя из кристаллохимической задачи сравнения КП, сформулируем следующий способ сравнения.

Внутри (не на гранях и не на рёбрах) каждого из сравниваемых многогранников выберем точку, и построим векторы, соединяющие эти точки со всеми вершинами многогранника. Таким образом, можно представить многогранник (n-вершинник) вместе с выбранной внутри точкой множеством n векторов. Количественное сравнение будем проводить между множествами этих векторов, которое и будем считать степенью сходства (различия) соответствующих многогранников.

Для однозначности сравнения КП введём нормировку векторов множеств T и S. Максимальная длинна вектора вершины в множестве, описывающем КП принимается равной 1, длины остальных векторов-вершин нормируются на данную дилину. Математически условия нормировки можно записать следующим образом

$$\vec{s}_i = \frac{\vec{s}'_i}{\max \|\vec{s}'_j\|}, \;\; \vec{t}_i = \frac{\vec{t}'_i}{\max \|\vec{t}'_j\|}, \tag{3.1}$$

где $\vec{s}'_i \in S'$ и $\vec{t}'_i \in T'$ – исходные векторы-вершины эталонного и исследуемого КП, заданные в собственных единицах длины.

Опишем отклонения геометрии исследуемого КП от эталонного следующей формулой [216]

$$\Phi(T,S) = \max_{\alpha,\beta} \left\{ \prod_{i=1}^{n} p_i \cdot e^{-\lambda \cdot \vartheta_i} \right\}, \tag{3.2}$$

где n – число векторов в множествах T и S,

$$p_i = \begin{cases} x, & x > 0 \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}, \;\; \text{где} \;\; x = \frac{(\alpha\vec{s}_i, \beta\vec{t}_i)}{\max(\|\alpha\vec{s}_i\|, \|\beta\vec{t}_i\|)^2}. \tag{3.3}$$

Параметром ϑ_i в (3.2) обозначен угол между векторами $\alpha\vec{s}_i$ и $\beta\vec{t}_i$, который определяется следующим образом:

$$\vartheta_i = \arccos\left(\frac{(\alpha\vec{s}_i, \beta\vec{t}_i)}{\|\alpha\vec{s}_i\| \cdot \|\beta\vec{t}_i\|}\right). \tag{3.4}$$

Матрица α служит для описания масштаба. В простейшем случае, когда S не подвергается деформации, α представляет собой диагональную матрицу, на диагонали которой располагается масштабный коэффициент. В этом случае матрицу α можно заменить на скалярный масштабный коэффициент. В общем случае матрица α может использоваться для описания деформации эталонного КП. При необходимости α также может представлять собой некоторый оператор, описывающий деформацию эталонного КП. Например, координаты вершин эталонного полиэдра могут быть заданы как орбита некоторой точечной группы симметрии. Оператор α в этом случае будет описывать возможные деформации S сохраняющие заданную симметрию КП.

Матрица β является матрицей ориентации. В общем случае пространственная ориентация КП произвольна, для получения максимального значения в (3.2) необходимо преобразовать исследуемый КП таким образом, чтобы он максимально совпадал с эталоном. Добиться этого позволяет матрица β, описывающая вращение исследуемого КП относительно центральной точки. Вращение T удобно описывать тройкой *эйлеровых* углов, на основе которых строится матрица ориентации β. В процессе решения оптимизационной задачи в (3.2) можно определить параметры матрицы масштаба α и эйлеровы углы матрицы β.

Параметр p_i, определяемый как показано в (3.3), отвечает за учёт искажений, вызванных разориентацией друг по отношению к другу векторов вершин $\alpha\vec{s}_i$ и $\beta\vec{t}_i$ в (3.2). Если углы между вершинами в T и S совпадают, то p_i будет меньше единицы для вершин с разными нормами векторов $\|\alpha\vec{s}_i\| \neq \|\beta\vec{t}_i\|$. Дополнительным фактором, влияющим на снижение p_i, является неколлинеарность векторов $\alpha\vec{s}_i$ и $\beta\vec{t}_i$. Если данные векторы развёрнуты друг по отношению к другу более чем на 90 градусов, параметр p_i становится равным нулю, т.к. в этом случае невозможно считать вершины $\vec{s}_i$ и $\vec{t}_i$ изоморфными.

Экспонента в (3.2) служит для учёта отклонения валентных углов. Параметр λ задаётся пользователем и определяет «чувствительность» метода. Исходя из (3.4), размерность этого параметра равна обратным радианам. Величина параметра λ будет обсуждаться в следующих параграфах.

Величина $\Phi(T,S)$ может меняться от 0 до 1. Значение $\Phi(T,S)$ близкое к нулю свидетельствует о существенных геометрических отличиях исследуемого и эталонного КП. Для геометрически подобных КП величина $\Phi(T,S)$ тождественно равна единице. В этом легко убедиться, рассмотрев формулу (3.2). Валентные углы в подобных КП совпадают, поэтому ϑ_i для любых i равно нулю. В это же время параметр p_i равен единице, т.к. $\|\alpha\vec{s}_i\| \equiv \|\beta\vec{t}_i\|$ и $(\alpha\vec{s}_i, \beta\vec{t}_i) = \|\alpha\vec{s}_i\| \cdot \|\beta\vec{t}_i\|$.

Будем в дальнейшем максимальное значение (3.2) называть *степенью подобия* двух координационных полиэдров и обозначать символом Ф. Согласно определению, величина степени подобия двух координационных полиэдров Ф, является структурным дескриптором [4].

3.2 Свойства степени подобия координационных полиэдров

Рассмотрим более подробно свойства степени подобия КП (3.2). Для удобства рассмотрим плоскую модель, представляющую собой КП в форме правильных треугольников. Такая конфигурация наблюдается, например, для нитрат аниона NO_3^- или структурных фрагментов в [217—221].

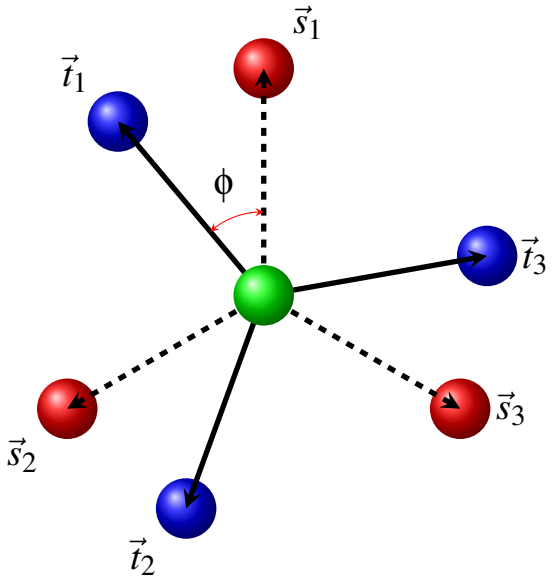


Рисунок 3.1 – Ориентация эталонного и исследуемого КП (треугольник). Угол поворота исследуемого КП относительно стандартного обозначен ϕ

Пусть эталонный ($S = \{\vec{s}_i\}$) и исследуемый ($T = \{\vec{t}_i\}$) КП заданы так, как показано на рис. 3.1. Эталонный КП может вращаться относительно общего центра, угол поворота исследуемого КП относительно эталонного обозначен ϕ. Для

удобства перепишем (3.2) в следующем виде

$$\Phi(T,S) = \max_{\alpha,\beta} \left\{ \Upsilon_\phi \right\}, \tag{3.5}$$

где Υ_ϕ – оптимизируемая часть (3.2)

$$\Upsilon_\phi = \prod_{i=1}^{n} p_i \cdot e^{-\lambda \cdot \vartheta_i}. \tag{3.6}$$

Оптимизируемая часть (3.6) выражения (3.5) для двух КП, заданных как показано на рис. 3.1, в диапазоне углов поворота $\phi \in [0, \pi/3]$ будет определяться формулой

$$\Upsilon_\phi = \cos^3(\phi) \cdot e^{-3\lambda\phi}. \tag{3.7}$$

На рис. 3.2 показаны расчётные зависимости Υ_ϕ для различных значений параметра «чувствительности» λ. Легко заметить, что максимальное значение, равное 1, достигается при углах поворота $\phi \in \{0, 2\pi/3, \ldots, 2\pi n/3\}$, где $n \in \mathbb{Z}$.

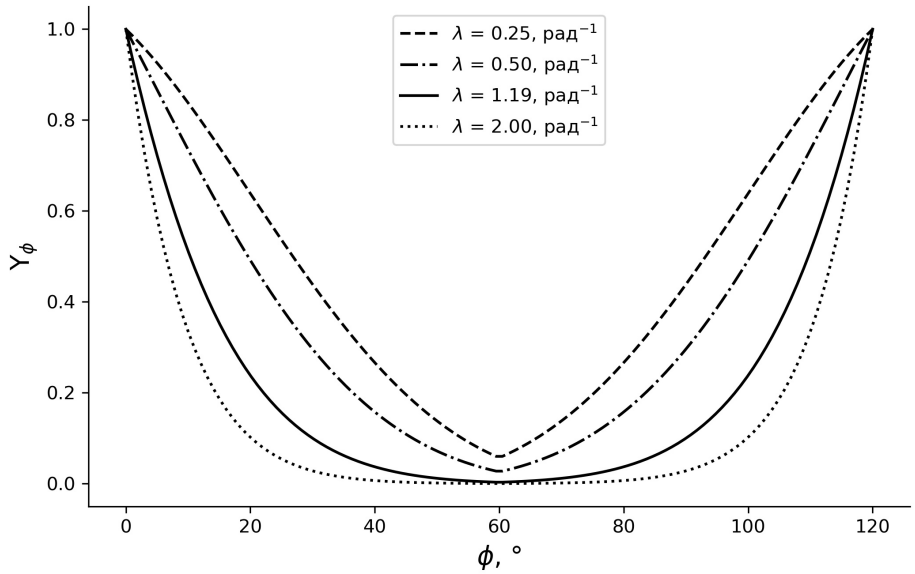


Рисунок 3.2 – Зависимость Ф от угла поворота КП ϕ для различных значений параметра «чувствительности» λ

Увеличение параметра λ приводит к более резкому уменьшению значения Υ_ϕ при увеличении разориентации КП. Если КП T и S подобны, то максимальное значение (3.6), т.е. Ф не зависит от λ и тождественно равно 1. В общем случае, когда T и S неподобны Ф будет уменьшаться с ростом параметра λ.

Рассмотрим, как на величину Ф будет влиять искажение исследуемого КП T. На рис. 3.3 показана схема искажения T. Искажение T зависит от угла ζ между векторами $\vec{t}_2$ и $\vec{t}_3$, векторы $\vec{s}_1$ и $\vec{t}_1$ совпадают.

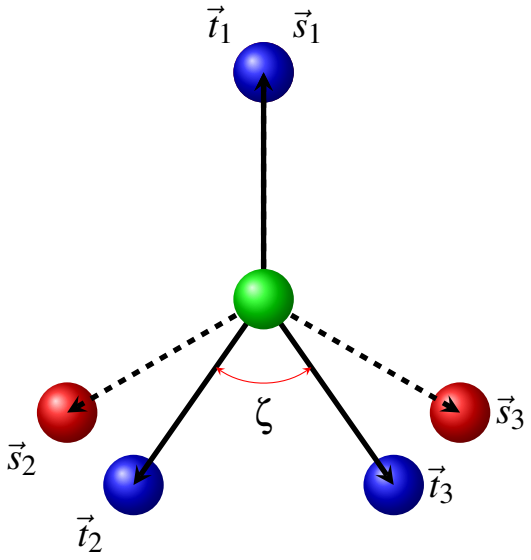


Рисунок 3.3 – Схема искажения исследуемого КП

На рис. 3.4 показаны зависимости Ф от угла ζ для различных λ. Максимальное значение Ф достигается при $\zeta = 2\pi/3$ (120°), что соответствует случаю, когда T и S совпадают. Отклонение ζ от 120° приводит к монотонному снижению степени подобия КП.

Аналитически значение Ф для данного типа искажения КП будет выражаться следующим образом

$$\Phi_\zeta(T,S) = e^{-2\lambda \arccos\left(\sin\left(\frac{\zeta}{2}+\frac{\pi}{6}\right)\right)} \sin^2\left(\frac{\zeta}{2}+\frac{\pi}{6}\right). \tag{3.8}$$

Потребуем чтобы $\Phi_\zeta(T,S) = \frac{1}{2}$, тогда из (3.8) можно найти параметр «чувствительности» как

$$\lambda = \frac{\ln\left(\sqrt{2}\sin\left(\frac{\zeta}{2}+\frac{\pi}{6}\right)\right)}{\arccos\left(\sin\left(\frac{\zeta}{2}+\frac{\pi}{6}\right)\right)}. \tag{3.9}$$

Зададим ширину пика $\Phi_\zeta(T,S)$ на полувысоте равной 60°, тогда из (3.9) величина «чувствительности» будет равна

$$\lambda_{\zeta=90^\circ} \approx 1.19139. \tag{3.10}$$

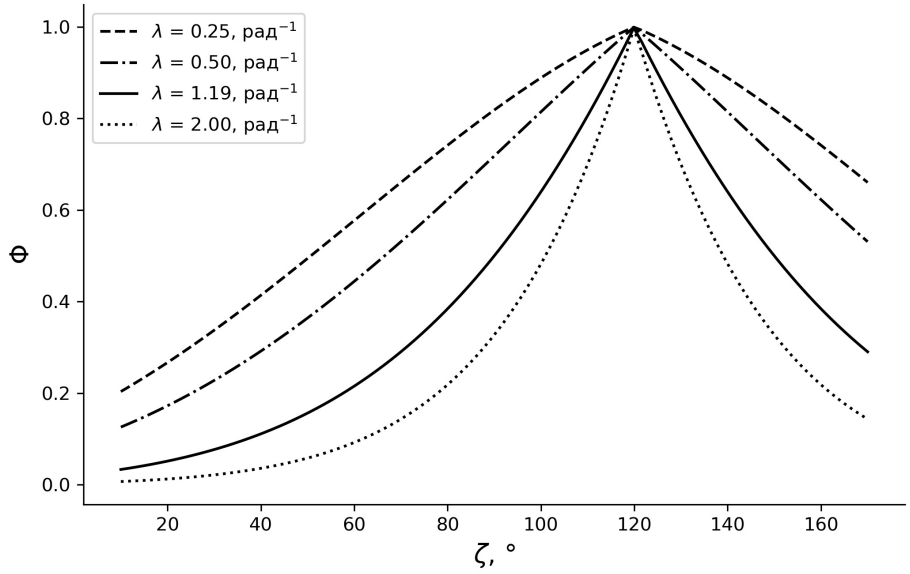


Рисунок 3.4 – Зависимость степени подобия Ф от угла ζ для различных λ

В общем случае величина λ может выбираться произвольно, но следует помнить, что сравнивать степени подобия двух КП одного вида возможно только при использовании одинаковых значениях параметра чувствительности λ.

Зависимости для степени подобия КП, соответствующие «чувствительности» (3.10), на рис. 3.2 и 3.4 показаны сплошными линиями.

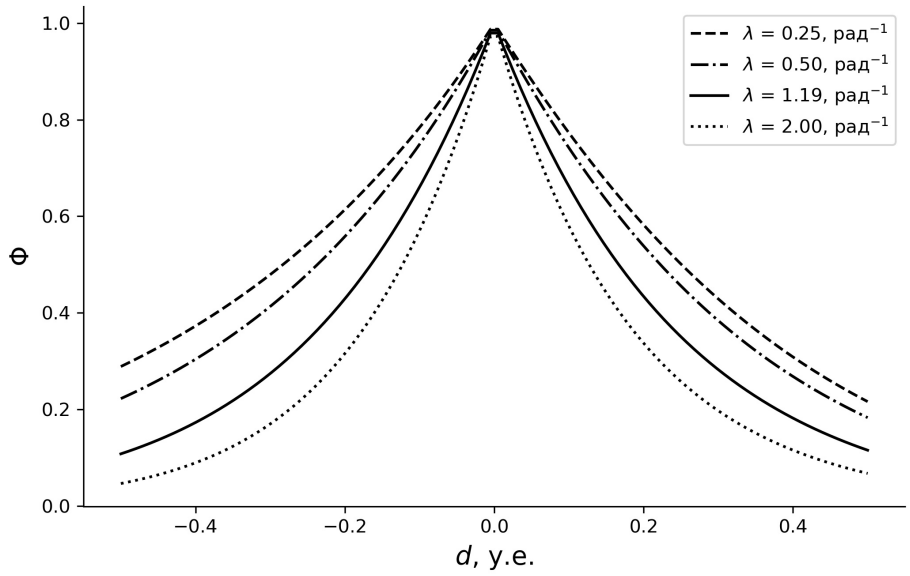


Рисунок 3.5 – Зависимость Ф от смещения центра T на относительную величину d вдоль вертикальной оси

Предположим, что центры T и S совпадают, треугольник T деформируется таким образом, что его центр смещается на некоторую относительную величину $d = y/R$, относительно центра описанной окружности, где R – радиус описанной окружности вокруг T, y – абсолютное смещение центра КП по поношению к центру описанной окружности. Таким образом, положения вершин T и S остаются неизменными, меняется только положение центра T. На рис. 3.5 показаны зависимости Ф от d для различных значений d. Легко заметить, что полученные зависимости симметричны относительно точки $d = 0$. Как и ожидалось, максимальное значение Ф наблюдается в точке $d = 0$, т.к. при этом значении T и S совпадают.

Рассмотрим более сложный пример. Пусть исследуемый КП представляет собой 5-и вершинник. Данный вид КП достаточно широко распространён среди координационных соединений [222—228]. В этом случае в качестве эталонных КП будут выступать *тригональная бипирамида* и *тетрагональная пирамида* [142; 229; 230].

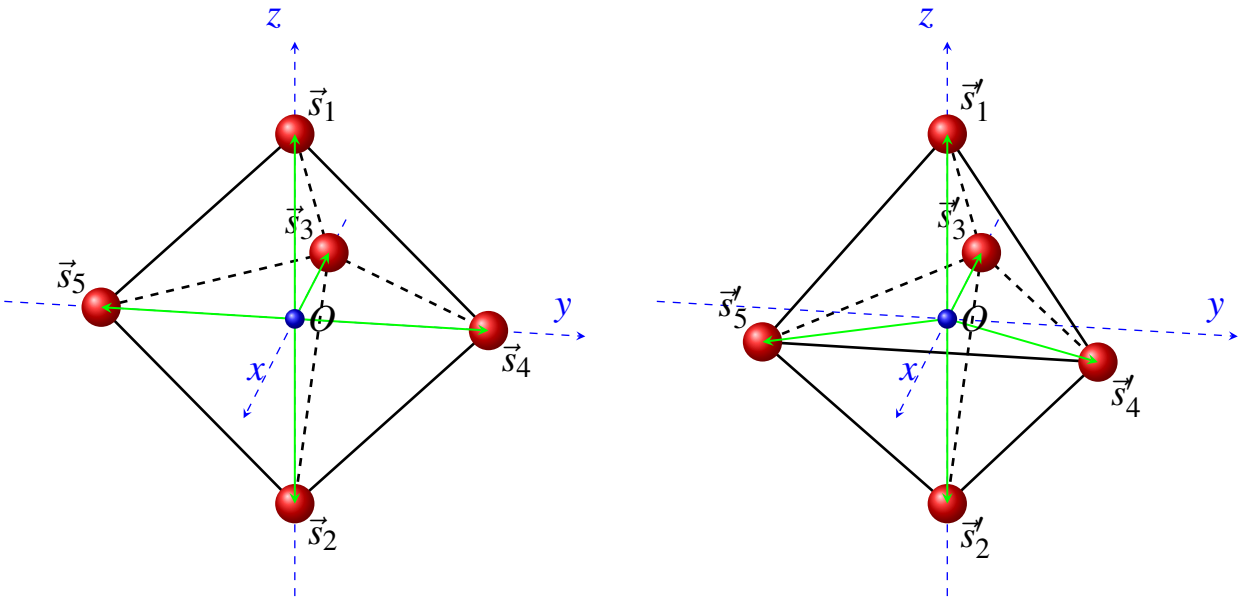


Рисунок 3.6 – Псевдоротационный переход от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде

Следует отметить, что выбор конфигурации рассматриваемых полиэдров является неоднозначным. В данном случае под тетрагональной пирамидой будем понимать полиэдр, получаемый центральным сечением октаэдра плоскостью перпендикулярной оси 4-го порядка (полуоктаэдр). В качестве тригональной пирамиды будем рассматривать полиэдр, получаемый объединением по грани двух правильных тетраэдров [231].

Рассмотрим *псевдоротационный* переход от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде. Под псевдоротационным переходом понимается геометрический переход одного КП в другой, осуществленный по кратчайшему пути [232; 233].

На рис. 3.6 показан начальный КП (тетрагональная пирамида) и конечный (тригональная бипирамида). Тетрагональная пирамида образована вершиной $\vec{s}_3$ и основанием $\vec{s}_1$, $\vec{s}_2$, $\vec{s}_4$ и $\vec{s}_5$. Вершины КП, образующие основание, лежат в одной плоскости (рис. 3.6а). Выберем в качестве будущей оси тригональной бипирамиды направление, проходящее через вершины $\vec{s}_1$ и $\vec{s}_2$. Тогда кратчайший переход к тригональной бипирамиде можно будет осуществить следующим образом. Вершины $\vec{s}_1$, $\vec{s}_2$ и $\vec{s}_3$ остаются неподвижно, вершины $\vec{s}_4$ и $\vec{s}_5$ одновременно смещаются в плоскости xy так чтобы угол между ними стал равным 120°.

В тригональной бипирамиде соответствующие вершины $\vec{s}'_3$, $\vec{s}'_4$ и $\vec{s}'_5$ лежат в одной плоскости и образуют правильный треугольник. Вершины $\vec{s}'_1$ и $\vec{s}'_2$ образуют ось тригональной бипирамиды (рис. 3.6б).

Введя непрерывный параметр $\alpha \in [0,1]$, псевдоротационный переход от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде, можно записать в следующем виде:

$$\begin{array}{rcccc} \vec{t}_1 & = & (0, & 0, & 1) \\ \vec{t}_2 & = & (0, & 0, & -1) \\ \vec{t}_3 & = & (-1, & 0, & 0) \\ \vec{t}_4 & = & (\sin(\pi\alpha/6), & \cos(\pi\alpha/6), & 0) \\ \vec{t}_5 & = & (\sin(\pi\alpha/6), & -\cos(\pi\alpha/6), & 0) \end{array} . \qquad (3.11)$$

Подставляя в (3.2) координаты искажённого КП из (3.11) степень подобия тетрагональной пирамиде примет следующий вид

$$\Phi_{\square} = e^{-\lambda\frac{\pi\alpha}{3}} \cos^2\left(\frac{\pi\alpha}{6}\right). \qquad (3.12)$$

Аналогичным образом легко записать степень подобия тригональной бипирамиде

$$\Phi_{\triangle} = e^{-2\lambda \arccos\left(\sin\left(\pi\left(\frac{\alpha}{6}+\frac{1}{3}\right)\right)\right)} \sin^2\left(\pi\left(\frac{\alpha}{6}+\frac{1}{3}\right)\right). \qquad (3.13)$$

Таким образом, значению $\alpha = 0$ будет соответствовать тетрагональная пирамида, а $\alpha = 1$ – тригональная бипирамида. Промежуточные значения α будут описывать непрерывный ряд искажённых полиэдров.

Для удобства в дальнейшем будем обозначать степень подобия КП тетрагональной пирамиде – $\Phi_{\square}$, а степень подобия КП тригональной бипирамиде – $\Phi_{\triangle}$.

Определим параметр λ для тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды. Для этого потребуем, чтобы при $\alpha = \frac{1}{2}$ степень подобия, определяемая как (3.12) и (3.13), также равнялась $\frac{1}{2}$. Оба соотношения дают одно и то же выражение для определения λ

$$\frac{\left(\sqrt{3}+2\right)}{4} e^{-\frac{\pi\lambda}{6}} = \frac{1}{2}. \tag{3.14}$$

Выражая из (3.14) λ получим значение параметра «чувствительности»

$$\lambda = \frac{6}{\pi} \ln\left(\frac{\sqrt{3}}{2}+1\right) \approx 1.19139. \tag{3.15}$$

Полученное значение λ эквивалентно ранее полученному в (3.10) для модели искажения правильного треугольника.

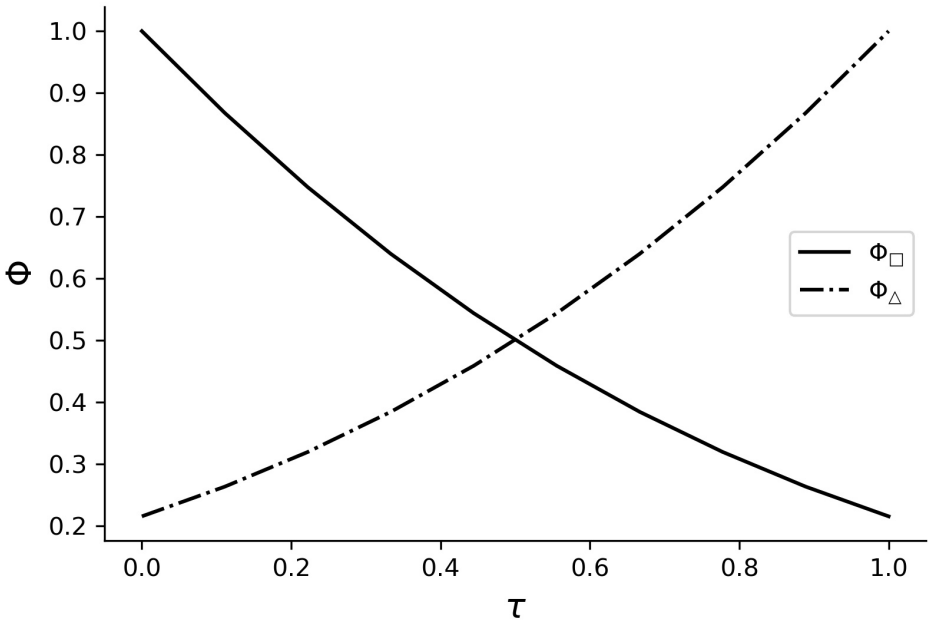


Рисунок 3.7 – Зависимости степени подобия КП тетрагональной пирамиде ($\Phi_{\square}$) и тригональной бипирамиде ($\Phi_{\triangle}$) от параметра тригональности (τ), построенные для псевдоротационного перехода

Как сообщалось в п. 1.4, для численного описания искажений пятивершинников часто используют параметр тригональности (1.12). Согласно установленным правилам псевдоротационного перехода (3.11), при $\alpha = \frac{1}{2}$ параметр тригональности будет равен также $\frac{1}{2}$ (рис. 3.6). Отсюда заключаем, что при λ, опреде-

ляемом как (3.15), справедливо соотношение [234]

$$\Phi_{\square} = \Phi_{\triangle} = \tau = \frac{1}{2}. \tag{3.16}$$

На рис. 3.7 показаны зависимости $\Phi_{\square}$ и $\Phi_{\triangle}$ от параметра тригональности, полученные численными расчётами. Как и ожидалось графики пересекаются в точке $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Далее перечислим свойства, которыми обладает величина степени подобия двух КП (3.2).

1. Степень подобия Ф может быть рассчитана для двух произвольных КП с одинаковым координационным числом.

2. Величина Ф может быть рассчитана для КП, описываемых как выпуклыми, так и невыпуклыми многогранниками.

3. Степень подобия двух КП Ф является безразмерной ограниченной скалярной величиной, лежащей в диапазоне от 0 до 1.

4. Для геометрически подобных КП степень подобия тождественно равна единице ($\Phi \equiv 1$).

5. Степень подобия двух КП Ф принимает нулевое значение, если угол между любой парой сопоставленных друг другу вершин превышает $\pi/2$.

6. Метод степени подобия двух КП способен различать энантиомеры.

7. Величина Ф зависит от положения центра КП (центрального атома).

Перечисленные свойства степени подобия Ф позволяют сделать вывод, что данная характеристика КП пригодна для решения широкого спектра кристаллохимических задач, возникающих при описании и анализе атомной структуры кристалла.

3.3 Примеры описания простых электростатических систем точечных зарядов при помощи степени подобия координационных полиэдров

Рассмотрим модельный КП T в виде искажённого правильного треугольника, заданный аналогично рассмотренному нами в п. 3.2 (рис. 3.3). Пусть в вершинах треугольника T располагаются одинаковые точечные заряды q, расстояния от

центра треугольника до зарядов одинакова $\|\vec{r}_i\| = R$. Потенциальная энергия системы точечных зарядов может быть определена при помощи классической формулы

$$W = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|}, \tag{3.17}$$

где ε_0 – электрическая постоянная, q_i – величина заряда, $\vec{r}_i$ – радиус-вектор, определяющий положение заряда q_i, n – число зарядов в системе.

Для системы зарядов, расположенных как показано на рис. 3.3, выражение (3.17) примет вид

$$W(\zeta) = \frac{\sqrt{2}q}{16\pi R\varepsilon_0}\left(\frac{\sqrt{2}}{\sin\left(\frac{\zeta}{2}\right)} + \frac{4}{\sqrt{\cos\left(\frac{\zeta}{2}\right)+1}}\right), \tag{3.18}$$

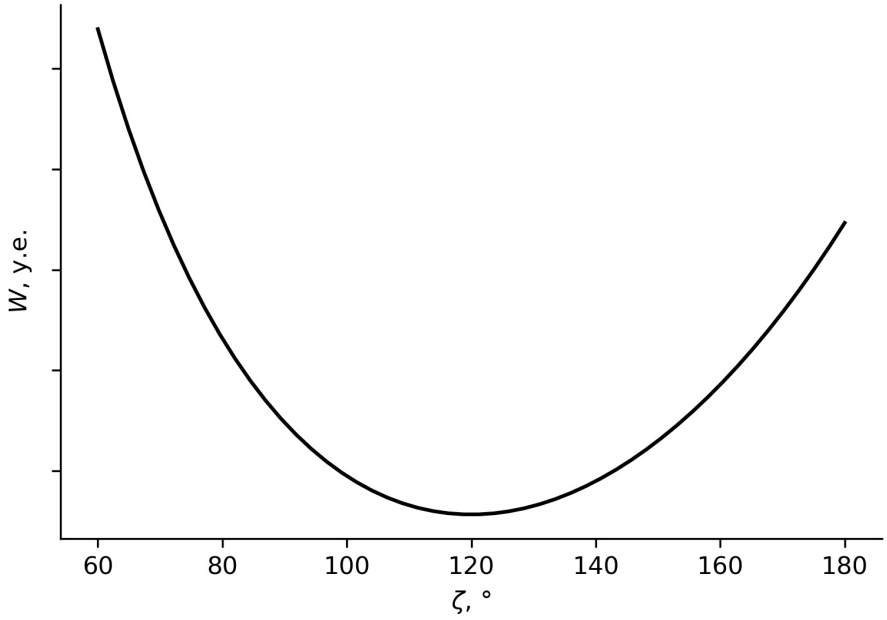
Напомним, что ζ – угол между двумя вершинами $\vec{r}_2$ и $\vec{r}_3$ КП, заданного как треугольник (рис. 3.3). Функция потенциальной энергии $W(\zeta)$ имеет минимум при $\zeta = 2\pi/3$, наблюдается асимметрия $W(\zeta)$ относительно плоскости, проходящей через точку минимума (рис. 3.8а). Минимальное значение потенциальной энергии (3.18), определяется выражением

$$W(\zeta = \frac{2\pi}{3}) = \frac{\sqrt{3}q}{4\pi R\varepsilon_0}. \tag{3.19}$$

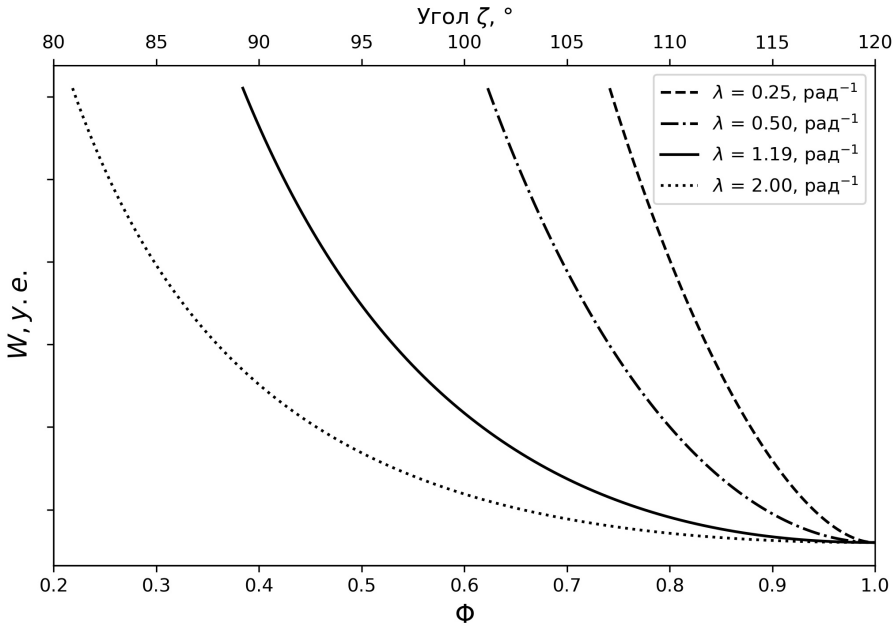
Это соответствует конфигурации КП в форме правильного треугольника. На рис. 3.8б показаны расчётные зависимости потенциальной энергии кулоновского взаимодействия системы зарядов от степени подобия Ф и различных значений λ. Для удобства на графике две эквивалентные горизонтальные оси, нижняя ось соответствует степени подобия Ф, верхняя углу искажения треугольника ζ. Из графика на рис. 3.8б видно, что уменьшение степени подобия Ф, т.е. увеличение искажения и снижение симметрии системы зарядов, приводит к монотонному увеличению потенциальной энергии системы.

Относительно точки минимума потенциал (3.18) практически симметричен и его можно разложить в степенной ряд по ζ в окрестности точи $\zeta_0 = 2\pi/3$, ограничившись квадратичным членом разложения

$$W(\zeta) \approx \frac{\sqrt{3}q}{4\pi R\varepsilon_0} + \frac{5\sqrt{3}q\left(\zeta - \frac{2\pi}{3}\right)^2}{192\pi R\varepsilon_0}. \tag{3.20}$$



а)



б)

Рисунок 3.8 – Потенциальная энергия W системы трёх одинаковых точечных зарядов; а) зависимость потенциальной энергии от угла ζ между двумя вершинами треугольника; б) зависимость потенциальной энергии от степени подобия Ф (шкала внизу) и угла ζ (шкала сверху)

Разложение в степенной ряд функции (3.8) до квадратичного члена будет иметь вид

$$\Phi_\tau \approx 1 + \left(\frac{\lambda^2}{2} - \frac{1}{4}\right)\left(\zeta - \frac{2\pi}{3}\right)^2 - \lambda\left(\zeta - \frac{2\pi}{3}\right). \tag{3.21}$$

Из разложения (3.21) легко выразить угол искажения треугольника ζ

$$\zeta_{1,2} = \frac{2\left(2\pi\lambda^2 + 3\lambda \pm 3\sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1} - \pi\right)}{3\left(2\lambda^2 - 1\right)}. \tag{3.22}$$

Решение (3.22) состоит из двух корней, соответствующих двум симметричным углам искажения треугольника ζ. Подставив корень с минусом из (3.22) в (3.20) найдём приближенную зависимость потенциальной энергии системы точечных зарядов в окрестности точки минимума

$$W(\Phi_\tau) = \frac{\sqrt{3}q\left(\Phi_\tau(10\lambda^2 - 5) + 48\lambda^4 - 48\lambda^2 - 10\lambda\sqrt{\Phi_\tau(2\lambda^2 - 1) - \lambda^2 + 1} + 17\right)}{48\pi R\varepsilon_0\left(4\lambda^4 - 4\lambda^2 + 1\right)}. \tag{3.23}$$

На рис. 3.9 показаны три зависимости. Певая зависимость (сплошная линия) соответствует потенциалу при изменении ζ в диапазоне от 90° до 120°. Зависимость потенциальной энергии от ζ в диапазоне от 120° до 150° показана пунктирной линией. Третья зависимость (штрих-пунктирная) соответствует, ранее найденной зависимости (3.23).

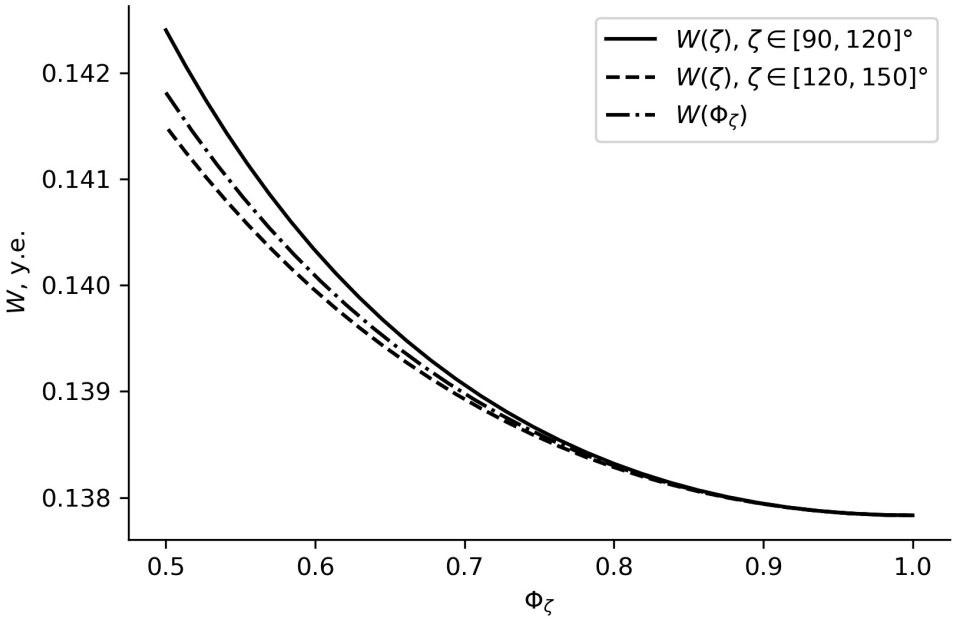


Рисунок 3.9 – Зависимость потенциальной энергии системы W трёх точечных зарядов от степени подобия Φ_ζ

Несложно заметить, что потенциальная энергия, рассматриваемой системы зарядов, несколько отличается при изменении углов $\zeta \in [90°, 120°]$ и $\zeta \in [120°, 150°]$. Это обусловлено асимметрией функции потенциала (3.18), однако различия наблюдаются только при достаточно больших деформациях ($\zeta < 110°$). Таким образом, слабоискажённый КП, будет характеризоваться малым отклонением ζ от 120° и Φ_ζ стремящимся к единице.

Зависимость $W(\Phi_\zeta)$, построенная на основе (3.23), хорошо описывает зависимости $W(\zeta)$ в области малых искажений (рис. 3.9). Расхождение $W(\Phi_\zeta)$ и $W(\zeta)$ растёт с увеличением искажения геометрии системы зарядов, т.е. с уменьшением Φ_ζ.

Таким образом, показано, что потенциальная энергия кулоновского взаимодействия трёх одинаковых точечных зарядов, имеющих слабоискажённую координацию правильного треугольника, может быть описана функциональной зависимостью от степени подобия КП Ф правильному треугольнику. Выражение (3.23) может быть полезно при оценке кулоновского потенциала в ионных кристаллах со слабоискажённой треугольной координацией некоторых ионов.

Рассмотрим систему точечных зарядов, расположенных в вершинах 5-координационного КП, подверженного псевдоротационному переходу от тригональной пирамиды к тригональной бипирамиде (п. 3.2, рис. 3.6). Координаты вершин такого КП будет описываться, уже известными нам, выражениями (3.11). Потенциальная энергия такой системы точечных зарядов будет иметь вид

$$W = \frac{q}{8\pi R\varepsilon_0}\left(1 + 6\sqrt{2} + \frac{1}{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{6}\right)} + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{6}\right)+1}}\right). \tag{3.24}$$

Формула (3.24) получена для системы одинаковых зарядов q, расположенных на расстоянии R от центра полиэдра. Разложим (3.24) в степенной ряд в окрестности точек $\alpha = 0$ (тетрагональная пирамида) и $\alpha = 1$ (тригональная бипирамида)

$$W_\square \approx \frac{\pi\alpha^2 q\left(2+3\sqrt{2}\right)}{1152R\varepsilon_0} - \frac{q\left(\sqrt{2}\pi\alpha + 12 + 48\sqrt{2}\right)}{48\pi R\varepsilon_0}, \tag{3.25}$$

$$W_\triangle \approx \frac{5\sqrt{3}\pi q(\alpha-1)^2}{1728R\varepsilon_0} + \frac{q\left(1+2\sqrt{3}+6\sqrt{2}\right)}{8\pi R\varepsilon_0}. \tag{3.26}$$

Проведём аналогичные разложения для функций степени подобия (3.12) и (3.13)

$$\Phi_{\square} \approx \alpha^2 \left(\frac{\pi^2 \lambda^2}{18} - \frac{\pi^2}{36} \right) - \frac{\pi \alpha \lambda}{3} + 1, \tag{3.27}$$

$$\Phi_{\triangle} \approx -\frac{\pi \lambda (\alpha - 1)}{3} + (\alpha - 1)^2 \left(\frac{\pi^2 \lambda^2}{18} - \frac{\pi^2}{36} \right) + 1. \tag{3.28}$$

Выражая α из (3.27) и подставляя в (3.26) получим

$$W_{\square}(\Phi) = \frac{q\left(\left(2+3\sqrt{2}\right) \left(\lambda - \sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1} \right)^2 \right)}{32\pi R \varepsilon_0 \left(2\lambda^2 - 1\right)^2} - \\ - \frac{q\left(4\sqrt{2} \left(\lambda - \sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1} \right) \left(2\lambda^2 - 1\right) + \left(8+32\sqrt{2}\right) \left(2\lambda^2 - 1\right)^2 \right)}{32\pi R \varepsilon_0 \left(2\lambda^2 - 1\right)^2}. \tag{3.29}$$

Выражая α из (3.28) и подставляя (3.26) получим

$$W_{\triangle}(\Phi) = \frac{5\sqrt{3} q \left(-6\lambda + 6\sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1} \right)^2}{1728\pi R \varepsilon_0 \left(2\lambda^2 - 1\right)^2} + \frac{q + 2\sqrt{3} q + 6\sqrt{2} q}{8\pi R \varepsilon_0}. \tag{3.30}$$

Выражения (3.29) и (3.30) описывают связь потенциальной энергии электрического поля системы зарядов, расположенных в вершинах тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды соответственно. Данные соотношения справедливы только при малых искажениях $\Phi \to 1$, поскольку геометрический переход от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде в общем случае может быть выполнен разными способами.

На рис. 3.10 показаны зависимости потенциальной энергии системы зарядов, описываемой псевдоротационным переходом от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде. Зависимость $W(\alpha)$ построена на основе (3.24). Две другие зависимости $W_{\square}(\Phi)$ и $W_{\triangle}(\Phi)$ построены на основе (3.29) и (3.30) соответственно, значения Φ пересчитаны в значения α. Нетрудно заметить, что приближенные зависимости (3.29) и (3.30) хорошо описывают соответствующие им случаи малого искажение КП.

Вектор электрического поля, создаваемого зарядами, расположенными в вершинах пятивершинника (3.11), будет иметь только одну ненулевую компонен-

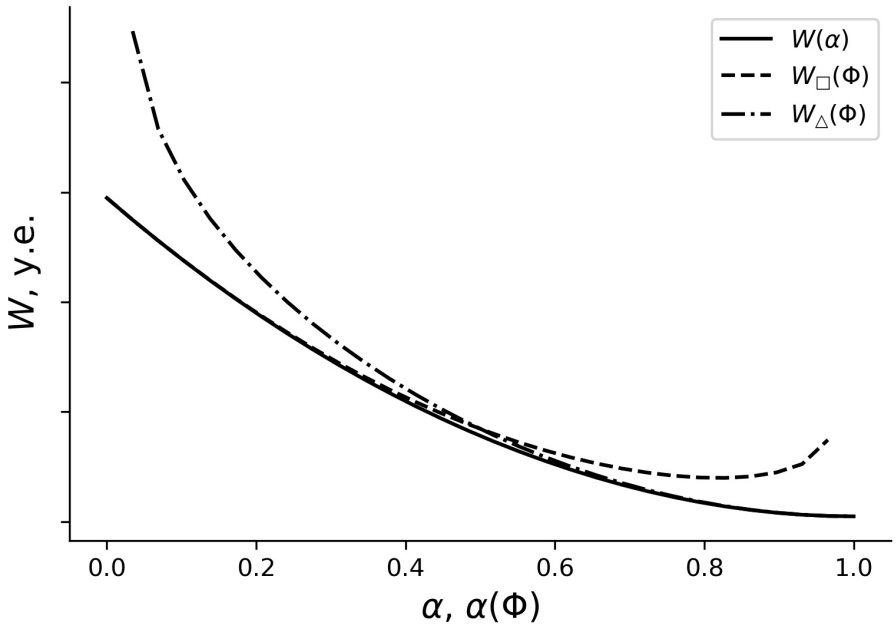


Рисунок 3.10 – Потенциальная энергия системы зарядов, описываемая псевдоротационным переходом от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде

ту

$$\vec{E} = q \cdot \frac{2\sin\left(\frac{\pi\alpha}{6}\right) - 1}{4\pi R^2 \varepsilon_0} \cdot \vec{i}, \tag{3.31}$$

где $\vec{i}$ – единичный вектор, направленный вдоль оси x. Выразим α из (3.27), (3.28) и подставим в (3.31)

$$\vec{E}_{\square} = \frac{q}{4\pi R^2 \varepsilon_0} \left(2\sin\left(\frac{\lambda - \sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1}}{2\lambda^2 - 1} \right) - 1 \right) \cdot \vec{i}, \tag{3.32}$$

$$\vec{E}_{\triangle} = \frac{q}{4\pi R^2 \varepsilon_0} \left(2\sin\left(\frac{\frac{\pi\lambda^2}{3} + \lambda - \sqrt{2\Phi\lambda^2 - \Phi - \lambda^2 + 1} - \frac{\pi}{6}}{2\lambda^2 - 1} \right) - 1 \right) \cdot \vec{i}. \tag{3.33}$$

Выражения (3.32) и (3.33) описывают напряжённость электрического поля в центральной точке КП для слабо искажённой тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды соответственно.

3.4 Расчёт степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы

Выше был рассмотрен метод расчёта степени подобия двух КП (п. 3.1), который базируется только на информации о координатах атомов. Однако многие

физические свойства кристалла в бóльшей мере определяются распределением электронной плотности.

Предположим, что нам заданы эталонный КП S и исследуемый T, соответствующий реальному фрагменту атомной структуры (T'). Для удобства КП, заданный в кристаллографической системе координат, будем обозначать с использованием символа «$'$». Пусть также нами решена задача по оптимизации (3.2), как это описано в п. 3.1 и 3.5. В результате оптимизации были найдены такие парамеры, как масштабная матрица α и матрица ориентации β.

Распределение электронной плотности кристалла можно представить в виде ряда Фурье [235]. Зная координаты атомов, составляющих КП T' и функции атомных факторов, можно записать электронную плотность этого фрагмента атомной структуры в виде

$$\rho_T(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} F_T(\vec{H}) e^{-2\pi i(\vec{H},\vec{r})}, \tag{3.34}$$

где V – объём элементарной ячейки, $\vec{H}$ – вектор обратной решётки, $F(\vec{H})$ – структурная амплитуда [235]. Поскольку элементы S однозначно сопоставлены элементам T, легко построить модельный КП $S' = \{\vec{s}_i'\}$ в кристаллографической системе координат. Каждой вершине S' ставится в соответствие изоморфный атом из T'. Подробно алгоритм построения множеств T' и S' описан в п. 3.5. Электронная плотность для S' будет иметь вид, аналогичный (3.34)

$$\rho_S(\vec{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} F_S(\vec{H}) e^{-2\pi i(\vec{H},\vec{r})}. \tag{3.35}$$

По аналогии с функционалом степени инвариантности электронной плотности (1.4), введённому Е.В. Чупруновым с соавторами [7], запишем

$$\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})] = \max_{\alpha,\beta}\left\{K^{-1}\int_V \rho_T(\vec{r})\rho_S(\vec{r})dV\right\}, \tag{3.36}$$

где

$$K = \int_V \rho_T^2(\vec{r})dV = \int_V \rho_S^2(\vec{r})dV. \tag{3.37}$$

Вычислим функционал (3.36) в обратном пространстве. Используя (3.35) и (3.34) перепишем интеграл из (3.36) в виде

$$\frac{1}{V^2}\int_V \sum_{\vec{H}}\sum_{\vec{M}} F_T(\vec{H})F_S(\vec{M}) e^{-2\pi i\left(\vec{H}+\vec{M},\vec{r}\right)}dV, \tag{3.38}$$

где $\vec{H}$ и $\vec{M}$ – векторы обратной решётки, по индексам которых ведётся суммирование. При интегрировании в (3.38), члены суммы с ненулевым показателем экспоненты обращаются в ноль, т.к. интегрирование ведётся по полному периоду гармонической функции. Следовательно вклад в интеграл будут давать только члены суммы, для которых справедливо $\vec{H} = -\vec{M}$. Тогда (3.38) можно переписать в виде

$$\frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} F_T(\vec{H})F_S(-\vec{H}). \tag{3.39}$$

Откуда нормировочный коэффициент (3.37) будет определяться выражением

$$K = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} |F_{T,S}(\vec{H})|^2, \tag{3.40}$$

где $F_{T,S}(\vec{H})$ – любая из структурных амплитуд $F_T(\vec{H})$ или $F_S(\vec{H})$. Окончательно выражение (3.36) можно записать в следующем виде [236]

$$\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})] = \max_{\alpha,\beta}\left\{\frac{\sum_{\vec{H}} F_T(\vec{H})F_S(-\vec{H})}{\sum_{\vec{H}} |F_{T,S}(\vec{H})|^2}\right\}. \tag{3.41}$$

На начальном этапе оптимизации (3.41) удобно использовать параметры α и β, полученные из оптимизации (3.2). Очевидно, что в общем случае матрицы ориентации и масштаба, полученные из оптимизации (3.41) и (3.2), будут отличаться.

Величина $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$ характеризует степень искажения распределения электронной координационной сферы исследуемого КП по отношению к некоторому идеализированному распределению электронной плотности, определяемому эталонным многогранником. В дальнейшем величину $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$ будем называть *степенью искажения распределения электронной плотности координационной сферы*.

Степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$ так же, как Ф будет являться структурным дескриптором [4]. Значения, принимаемые $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$, будет принадлежать полуинтервалу $(0,1]$. Если T' и S' совпадают, то величина степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы тождественно равна 1. Если электронные плотности КП T' и S' отличаются, то данное значение будет меньше единицы.

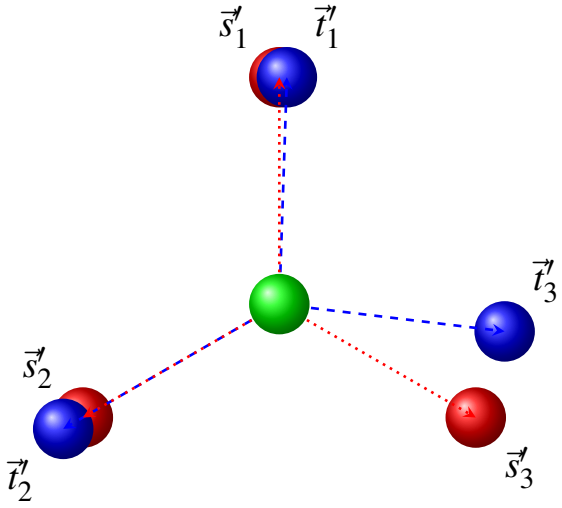


Рисунок 3.11 – Модель сильно искажённых электронных плотностей КП T' и S'

Следует заметить, что характеристика $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$, описывающая искажение распределения электронной плотности в КП по отношению к эталонному КП, применима только при небольших геометрических отклонениях исследуемого КП от эталона. Метод будет работать эффективно, когда электронные плотности всех соответствующих атомов, составляющих полиэдры T' и S', пересекаются. При сильных искажениях КП может возникнуть ситуация, при которой электронные плотности некоторых атомов $\vec{t}'_k$ и $\vec{s}'_k$, будет невозможно совместить. На рис. 3.11 схематично показан пример сильно искажённой электронной плотности T', электронные облака атомов, соответствующие вершинам КП $\vec{t}'_3$ и $\vec{s}'_3$, практически не пересекаются. Расстояния между этими атомами будет больше некоторого предельного значения, при котором интеграл произведения функций электронных плотностей будет давать практически нулевое значение. Таким образом, величина $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$, определяемая как (3.36), будет нечувствительна к положению вершины $\vec{t}'_3$ до тех пор, пока электронные облака соответствующих атомов не пересекутся.

3.5 Алгоритмы вычисления степени подобия координационных полиэдров и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы

Рассмотрим два алгоритма вычисления степени подобия КП Ф и $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$. Как было показано в п. 3.4, исходными параметрами вычисления степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы $\eta[\rho_T(\vec{r}),\rho_S(\vec{r})]$ являются параметры, определённые в ходе вычисления сте-

пени подобия Ф. Поэтому начнём с подробного описания алгоритма вычисления степени подобия КП Ф.

Будем считать, что эталонный полиэдр *S* полностью задан пользователем. Процедуру вычисления степени подобия КП Ф (3.2) можно разбить на несколько этапов. На первом этапе необходимо получить информацию о координатах атомов реальной структуры. Для этого требуется проанализировать геометрические параметры окружения исследуемого атома или иона. Наиболее неоднозначной задачей, решаемой на данном этапе, является определение атомов, входящих в состав КП.

Определить однозначный критерий вхождения атома в координационную сферу исследуемого КП достаточно сложно. Однако можно предложить несколько относительно простых решений этой проблемы. Можно задать минимальный и максимальный радиусы, попадая между которыми атом считается принадлежащим КП. Минимальный радиус в данном случае используется для отсекания расщеплённых позиций центрального атома.

Другим, чуть более сложным методом определения состава КП, может служить анализ радиусов атомов. Так, например, если сумма радиусов центрального атома и атома окружения приблизительно равна межатомному расстоянию, полученному в РСА эксперименте, то атом окружения принадлежит КП. В зависимости от типа химических связей в исследуемом кристалле нужно применить различные таблицы радиусов: ионные, ковалентные и т.д.

Несмотря на кажущуюся простоту, использование радиусов атомов не всегда даёт однозначный результат. В реальных атомных структурах длины химических связей могут несколько отличаться от идеализированных значений, приведённых в литературе [237]. Это происходит вследствие многих причин, в частности, это может быть обусловлено погрешностями измерений, тонкими эффектами образования химической связи, дефектами и деформаций исследуемого кристалла, необычными внешними условиями, созданными для кристалла в процессе конкретного эксперимента.

Достаточно эффективным методом формирования КП может оказаться расчёт баланса валентных усилий [238; 239]. Данный метод будет достаточно эффективно работать для атомных структур некоторых минералов, ионных кристаллов и комплексных соединений. Однако, полностью автоматизировать поиск КП этим методом вряд ли удастся. Это связано с тем, что далеко не для всех возможных химических взаимодействий рассчитаны константы связей. Для применения метода необходимо знать валентность центрального атома КП, а эта информация не

всегда приводится в CIF-файле. Кроме того, вероятно возникнут определённые трудности при анализе разупорядоченных КП, поскольку информация о характере разупорядоченности также не всегда приведена в CIF-файле.

Таким образом, первый этап определения состава исследуемого КП T' должен подвергаться контролю со стороны исследователя. Перечисленные методы автоматического формирования КП применимы лишь в частных случаях и требую непосредственного контроля исследователя.

Вычисление степени подобия КП удобнее проводить, когда координаты вершин эталонного КП S и исследуемого T заданы в декартовой системе координат. Поэтому на следующем этапе необходимо выполнить переход от кристаллографических координат атомов к декартовым $T' \to T$

$$\vec{t}_i = \Lambda \cdot (\vec{t}'_i - \vec{t}'_c), \tag{3.42}$$

где $\vec{t}'_c$ – координата центрального атома, Λ – матрица перехода из кристаллографической системы координат к ортонормированной декартовой системе относительных координат

$$\Lambda = \frac{1}{\max \| (\vec{t}'_i - \vec{t}'_c) \|} \cdot O. \tag{3.43}$$

Матрица Λ обеспечивает нормировку векторов множества T на единицу ($\max \|\vec{t}_i\| = 1$) и преобразование координат атомов в декартову систему координат при помощи матрицы

$$O = \begin{pmatrix} \sin(\gamma) & 0 & \frac{\cos(\beta) - \cos(\gamma)\cos(\alpha)}{\sin(\gamma)} \\ \cos(\gamma) & 1 & \cos(\alpha) \\ 0 & 0 & \frac{\xi}{\sin(\gamma)} \end{pmatrix}, \tag{3.44}$$

где α, β и γ – угловые параметры элементарной ячейки исследуемого кристалла [89]. Как ξ в (3.44) обозначена величина

$$\xi = 1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma). \tag{3.45}$$

Таким образом, после проведённых преобразований у нас имеется два множества T и S, содержащие одинаковое количество элементов. Поскольку множество T формируется произвольным образом из экспериментальных данных, то в общем случае оно не будет изоморфно S. Поиск изоморфизма во множествах T и S является нетривиальной задачей.

Для решения задачи поиска изоморфизма между множествами T и S введём следующую оценочную функцию

$$f(T,S)=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}e^{-b_0\nu_{i,j}}, \tag{3.46}$$

где n – количество вершин КП,

$$\nu_{i,j}=1-\frac{(\vec{s}_i,M\vec{t}_j)}{(\|\vec{s}_i\|\cdot\|\vec{t}_j\|)}. \tag{3.47}$$

Параметр b_0 служит для настройки «чувствительности» оценочной функции. Эмпирически было установлено, что оптимальным является следующее значение этого параметра

$$b_0=\frac{\ln(1000)}{1-\cos\left(\frac{\pi}{n}\right)}. \tag{3.48}$$

Матрица $M=M(\varphi_x,\varphi_y,\varphi_z)$ в (3.47) описывает поворот вокруг координатных осей на углы Эйлера φ_x, φ_y и φ_z [240]

$$M(\varphi_x,\varphi_y,\varphi_z)= \\ =\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y) \\ m_{21} & m_{22} & -\cos(\varphi_x)\sin(\varphi_y) \\ \sin(\varphi_y)\sin(\varphi_z) & \sin(\varphi_y)\cos(\varphi_z) & \cos(\varphi_y) \end{pmatrix}, \tag{3.49}$$

где

$$\begin{aligned} m_{11}&=\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_z)-\sin(\varphi_x)\cos(\varphi_y)\sin(\varphi_z),\\ m_{12}&=-\cos(\varphi_x)\sin(\varphi_z)-\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)\cos(\varphi_z),\\ m_{21}&=\sin(\varphi_x)\cos(\varphi_z)+\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)\sin(\varphi_z),\\ m_{22}&=-\sin(\varphi_x)\sin(\varphi_z)+\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)\cos(\varphi_z). \end{aligned} \tag{3.50}$$

Функция (3.46) не зависит от взаимного расположения элементов во множествах S и T. Глобальный максимум функции $f(T,S)$ будет наблюдаться, когда полиэдр T матрицей поворота (3.49) наилучшим образом совмещается с S. Поскольку функция $f(T,S)$ имеет множество локальных максимумов, наиболее простым методом поиска глобального максимума (3.46), будет перебор углов Эйлера по некоторой сетке значений.

Для заданного шага по углам Эйлера строится массив значений функции (3.46). На практике достаточная точность достигается для шага по углам Эйлера

лежащем в пределах от 2°до 10°. Выбор шага разбиения зависит от числа вершин КП, чем больше вершин у КП, тем мельче следует выбирать шаг.

Поскольку максимумы функции (3.46) не всегда однозначно определяют оптимальные углы Эйлера, совмещающие полиэдры T и S, при расчётах необходимо проанализировать несколько максимальных значений $f(T,S)$. Каждый отобранный максимум (3.46) будет соответствовать набору углов Эйлера и определять матрицу ориентации M_i.

Далее производиться оптимизация функции (3.2) для всех отобранных ранее матриц ориентации $\{M_i\}$. Для каждой матрицы M_i выполняется сортировка множества T таким образом, чтобы углы между соответствующими элементами множеств $M_i \cdot T$ и S были минимальными. Оптимизацию функции (3.2) удобно проводить нелинейным методом наименьших квадратов [241]. В качестве начального приближения матрицы β используется ранее найденная матрица M_i. Матрица α, описывающая деформацию эталонного полиэдра S, имеет следующий вид

$$\alpha = \begin{pmatrix} s_x & 0 & 0 \\ 0 & s_y & 0 \\ 0 & 0 & s_z \end{pmatrix}, \tag{3.51}$$

где s_x, s_y и s_z – масштабные коэффициенты для соответствующих направлений. Если требуется рассчитать степень подобия КП для недеформируемого эталонного КП, то матрица α превращается в единичную ($s_x = s_y = s_z = 1$).

В общем случае результатом оптимизации (3.2) являются уточненные углы Эйлера, определяющее матрицу ориентации β и масштабные коэффициенты матрицы α. В качестве результирующего значения степени подобия КП принимается максимальное значение $\Phi(T,S)$, полученное в ходе оптимизации с разными начальными матрицами ориентации M_i.

Оценка погрешности вычисления (3.2) в общем случае является довольно трудоёмкой задачей. Поэтому эффективнее будет воспользоваться численным методом оценки точности вычисления Ф. Стандартное отклонение для Ф при косвенных измерениях описывается следующей точной формулой [242]

$$\Delta\Phi = \sqrt{\sum_{i=1}^{P} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial p_i}\right)^2 \cdot \Delta p_i^2}, \tag{3.52}$$

где P – количество уточняемых параметров, p_i – i-й параметр, которому соответствует стандартное отклонение Δp_i. Под параметрами $\{p_i\}$ понимаются координаты вершин исследуемого КП, которые определены с некоторыми погрешностями $\{\Delta p_i\}$. Производные в (3.52) удобнее всего рассчитать численно.

Поскольку стандартное отклонение координат атомов, определяемое из РСА экспериментов, обычно имеет порядок $10^{-3} - 10^{-4}$ Å, поэтому на практике погрешность вычисления Ф редко превосходит величину 10^{-3}.

При необходимости далее можно вычислить степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы по формуле (3.36). Для этого необходимо выполнить построение модельных функций распределения электронных плотностей. Минимальный объём информации, необходимый для построения распределений электронных плотностей, включает в себя координаты атомов и их сорта. Сорт атома в данном случае определяет функцию атомного рассеяния, описывающую рассеяние рентгеновского излучения электронной плотностью атома [235].

Координаты атомов, соответствующие вершинам T', легко получить из исходной информации об атомной структуре, например, CIF-файла. Достаточно пересчитать координаты атомов КП таким образом, чтобы центральный атом находился в начале координат. Множество S' формируется следующим образом

$$\vec{s}_i' = O^{-1} \cdot \vec{s}_i \cdot \langle d \rangle , \tag{3.53}$$

где O^{-1} – обратная матрица (3.44), переводящая координаты вершины КП в кристаллографическую систему координат, $\langle d \rangle$ – средняя длина связи между центральным атомом и атомами окружения T'. Атомный состав S' изоморфен T'.

Оптимизация (3.41) проводится нелинейным методом наименьших квадратов [241], в ходе которой уточняется матрица ориентации β и среднее расстояние $\langle d \rangle$.

Сумма в (3.41) является бесконечной суммой ряда Фурье по индексам вектора обратной решётки $\vec{H}$. На практике диапазон индексов суммирования ограничен некоторым минимальным значением межплоскостного расстояния d_{min} [10]. Чем шире берётся диапазон индексов суммирования, тем более точно рассчитывается распределение электронной плотности. С другой стороны, расширение диапазона индексов суммирования приводит к обострению пиков функции электронной плотности, и наоборот, при увеличении d_{min} ширина пиков электронной плотности увеличивается.

Таким образом, величина $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ будет зависеть от диапазона суммирования в (3.41). Сокращение диапазона суммирования приводит к повышению значения степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы. Оптимальное значение для расчёта (3.41) составляет $d_{min} = 0.5$ Å ($\frac{\sin\theta}{\lambda} = 1$ Å^{-1}).

Описанный алгоритм реализован в программе *Polyhedron*, входящей в состав свободно распространяемого программного комплекса *PseudoSymmetry* [121].

3.6 Анализ координационных полиэдров комплексных соединений сурьмы и висмута

В качестве иллюстрации возможностей применения описанных выше методов оценки степени подобия КП и их программной реализации приведём результаты анализа геометрии некоторых комплексных соединений сурьмы и висмута.

При анализе пятикоординированных соединений зачастую возникает вопрос о выборе типа полиэдра, имеющего наиболее близкую геометрию к исследуемому фрагменту атомной структуры кристалла. Выбор, как правило, ведётся между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой [142; 226; 227; 229; 230; 243]. Для удобства назовём правильной тригональной бипирамидой полиэдр, получаемый объединением по грани двух правильных тетраэдров. Под правильной тетрагональной пирамидой будем понимать полуоктаэдр. При описании КП тетрагональной пирамидой возникает неоднозначность выбора положения центрального атома. В правильной тетрагональной пирамиде центральный атом располагается в центре основания. Выделим отдельно КП, координация которого соответствует тетрагональной пирамиде с центральным атомом, расположенном в центре масс такого КП.

Для анализа нами были отобраны 5-координационные полиэдры комплексов Sb(V) и Bi(V), в первой координационной сфере которых содержатся исключительно атомы кислорода и углерода. Структурная информация о кристаллах была получения из CCDC [37]. Всего было проанализировано 466 кристалла, которые содержат 546 уникальных 5-координационных полиэдра [231; 234].

Для определения типа КП удобно использовать диаграмму вида $\Phi_{\triangle} - \Phi_{\square}$ (рис. 3.12). По осям диаграммы отложены значения Ф для полуоктаэдра ($\Phi_{\square}$) и правильной тригональной бипирамиды ($\Phi_{\triangle}$). На диаграмме пунктирной линией показан псевдоротационный переход (см. п. 3.2). Линия $\Phi_{\square}/\Phi_{\triangle} = 1$ делит диа-

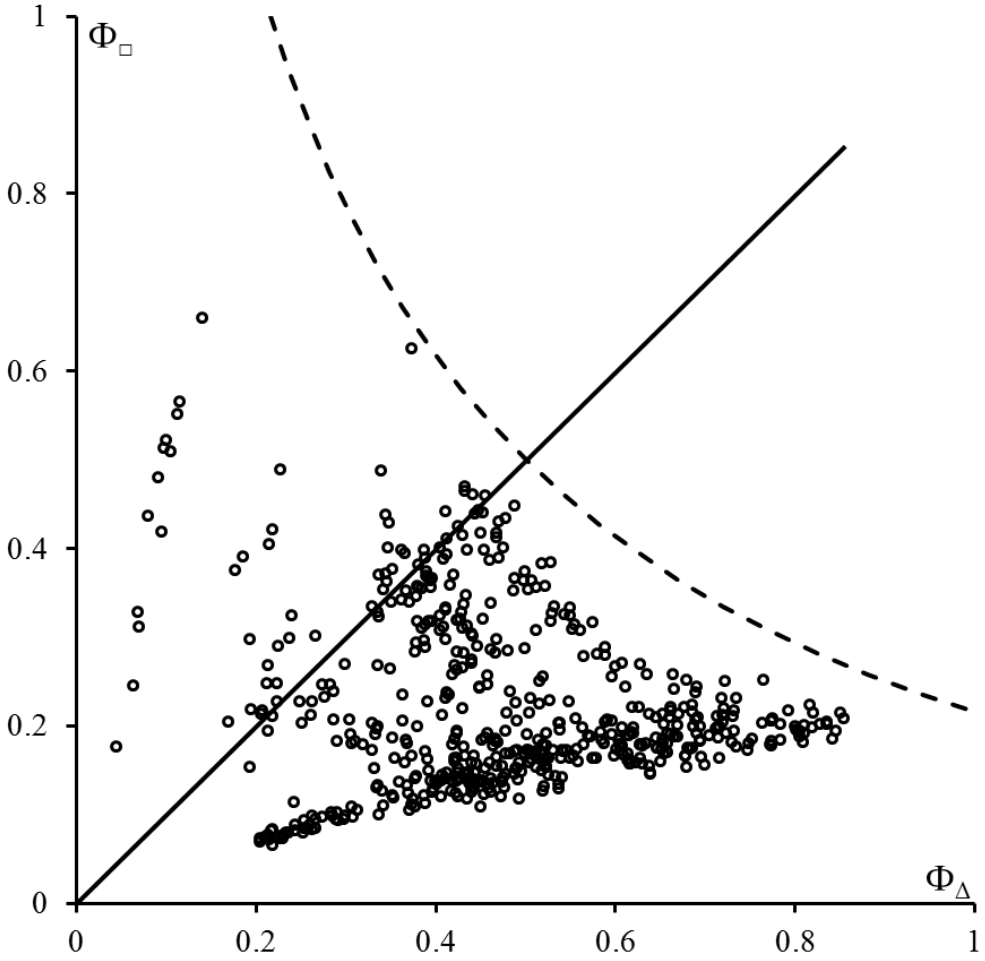


Рисунок 3.12 – Диаграмма $\Phi_\triangle - \Phi_\square$. Штриховой линией изображён псевдоротационный переход, сплошная линия соответствует прямой $\Phi_\triangle = \Phi_\square$

грамму на две части. Точки, расположенные ниже этой линии, соответствуют КП, геометрия которых ближе к тригональной бипирамиде, а те, что выше – полуоктаэдру. Геометрия КП с $\Phi_\square/\Phi_\triangle \approx 1$ в равной степени отличается от полуоктаэдра и правильной тригональной бипирамиды. Такие КП нельзя однозначно классифицировать в рамках двух рассматриваемых эталонных полиэдров.

Примерно 90% КП (493 из 546) расположились на диаграмме (рис. 3.12) ниже линии $\Phi_\square/\Phi_\triangle = 1$. Это показывает, что тригонально бипирамидальная координация комплексообразователей в исследованных соединениях встречается гораздо чаще тетрагонально пирамидальной.

На рис. 3.13 представлена диаграмма $\Phi - \tau$, каждый КП представлен в виде маркера с координатами (τ, Φ), вид маркера соответствует эталонному полиэдру с максимальным Ф. Для каждого КП были рассчитаны степени подобия Ф относительно эталонных полиэдров: правильной тригональной бипирамиды (▲), правильной тетрагональной пирамиды (□) и правильной тетрагональной пирамиды с центром описанной сферы в центре масс (◇).

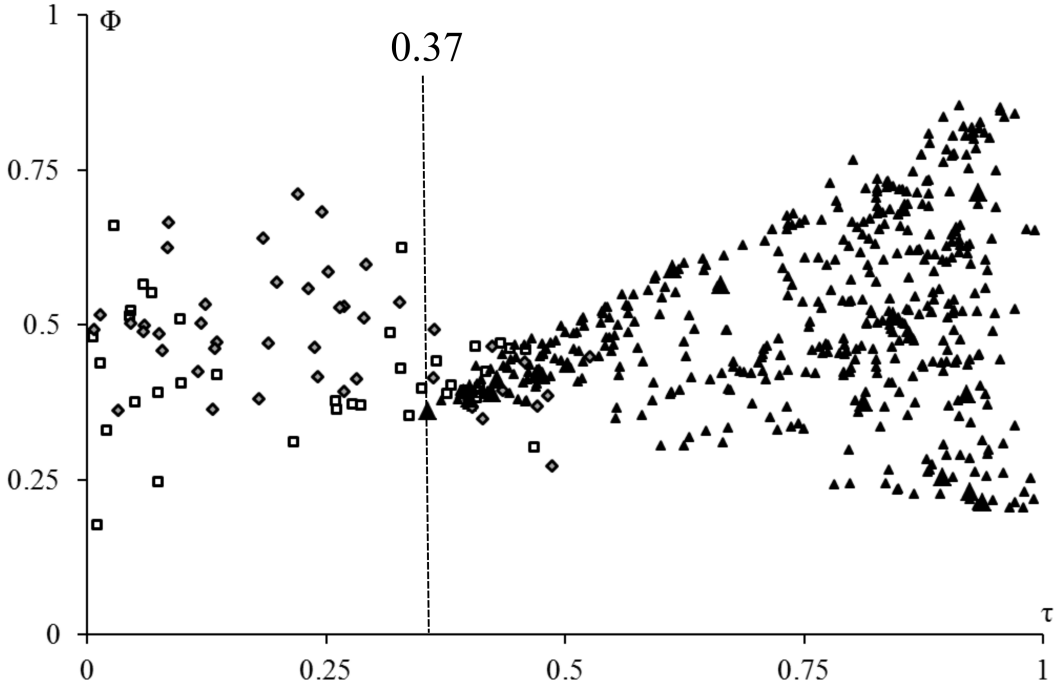


Рисунок 3.13 – Диаграмма Ф – τ распределения 5-координационных полиэдров комплексов Sb(V) и Bi(V). Треугольниками обозначены КП, соответствующие тригональной бипирамиде; квадратами и серыми ромбами – тетрагональной пирамиде с центральным атомом в основании и центре масс соответственно

В правой части диаграммы ($\tau < 0.37$) располагаются КП, определённые как тетрагональные пирамиды. Данная область содержит информацию о 15% КП. Соотношение тетрагональных пирамид с различным расположением центрального атома на диаграмме примерно равное.

В область с $0.37 < \tau < 0.5$ попали КП разных типов. Значения Ф, рассчитанные относительно разных эталонных полиэдров для КП из этой области диаграммы, как правило, отличаются друг от друга незначительно. Геометрия данных КП сильно искажена ($\Phi < 0.5$) и занимает некоторое промежуточное положение между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой.

В левой части диаграммы, при $\tau > 0.5$, располагаются приблизительно 77% исследованных КП, надёжно определяемых как тригональные бипирамиды ($\Phi_{\square}/\Phi_{\triangle} < 1$). В тоже время при $\tau < 0.5$ ряд КП характеризуется $\Phi_{\square}/\Phi_{\triangle} \approx 1$, то есть сильно искажённой координацией. Данный факт указывает на то, что параметр τ наиболее эффективен для описания тригонально бипирамидальной конфигурации. В области $\tau > 0.5$ разброс значений Ф для фиксированного значения параметра τ увеличивается с ростом τ. Если при $\tau \approx 0.6$ разброс Ф приблизительно составляет 0.3, то при $\tau \approx 1$ эта величина примерно равна 0.6.

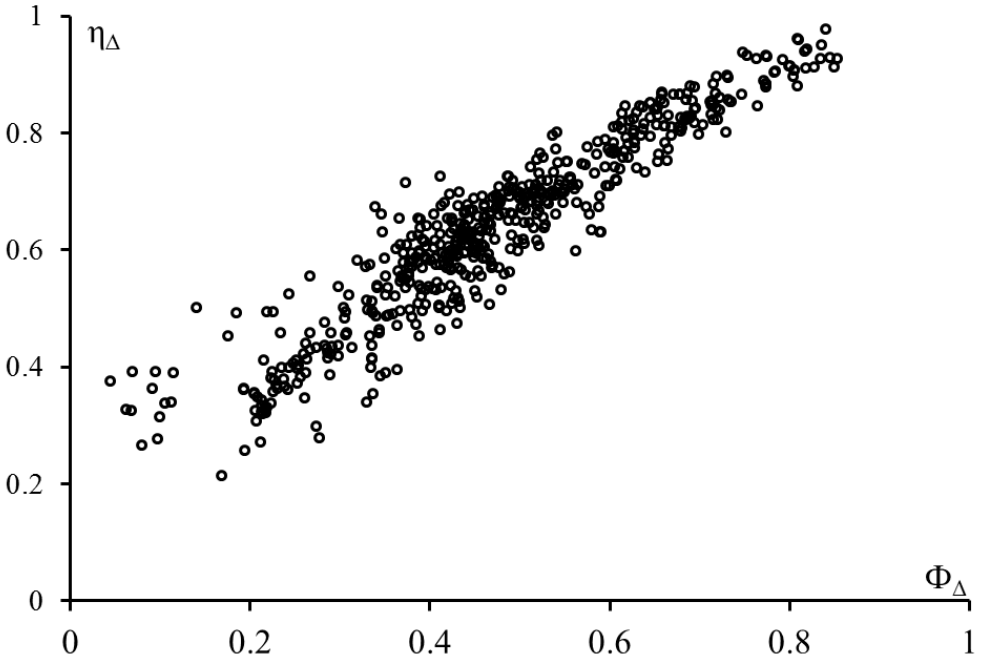


Рисунок 3.14 – Диаграмма Ф–η распределения 5-координационных полиэдров Sb(V) и Bi(V), соответствующих тригональным бипирамидам

Для той же выборки кристаллов нами была рассчитана степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы по отношению к эталонному распределению электронной плотности, соответствующему тетрагональной пирамиде и тригональной бипирамиде. Расчёты были выполнены, методом описанным в п. 3.4. На рис. 3.14 и 3.15 показаны полученные зависимости [231]. Зависимость между Ф (3.2) и η (3.36) носят стохастической характер, что свидетельствует о принципиальном различии подходов. С ростом величин Ф и η разброс значений на диаграммах рис. 3.14 и 3.15 уменьшается. Это свидетельствует о росте корреляции между Ф и η при их стремлении к единице.

Полученный результат объясняется свойствами величины η. При достижении определённой степени искажения исследуемого КП электронные облака некоторых его атомов смещаются настолько, что вклад в интеграл (3.36) от их перекрытия с электронными облаками эталонного КП становится незначительным. Дальнейшее искажение исследуемого КП посредством смещения этих же атомов не будет влиять на величину η.

Полученный результат подтверждает тезис, что область применения метода степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы, ограничивается сравнением КП с малыми искажениями по отношению к эталону.

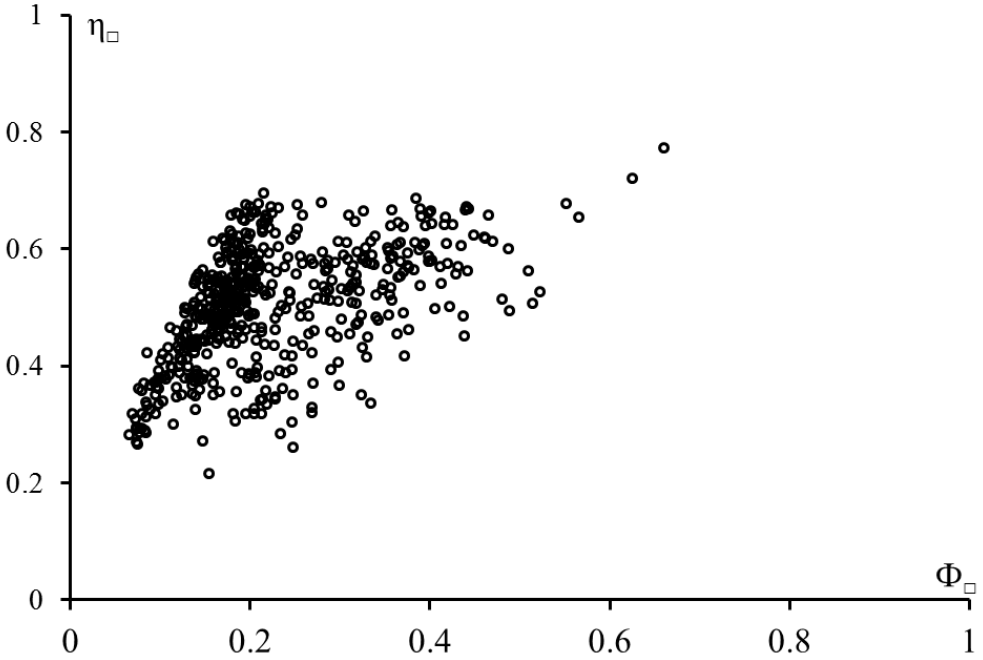


Рисунок 3.15 – Диаграмма Ф–η распределения 5-координационных полиэдров Sb(V) и Bi(V), соответствующих тетрагональным пирамидам

Таблица 3.1 – Угловые параметры ω в КП Sb(V) для двух атомных структур: 1 – $(CH_3)_3Sb(C_3H_3)_2$ и 2 – $(C_6H_5)_4SbONO_2$. Символом Δ обозначено отклонение углового параметра КП от соответствующего значения в правильной тригональной бипирамиде

	1		**2**	
Refcode	MPYNSB		XULHUH	
τ	0.9699(5)		0.9798(5)	
$\Phi_{\triangle}$	0.8400		0.2299	
	ω, °	Δ, °	ω, °	Δ, °
Углы КП, °	178.5(7)	1.5	178.39(9)	1.61
	120.3(3)	0.3	119.61(8)	0.39
	120.3(6)	0.3	116.46(7)	3.54
	119.3(6)	0.7	114.66(7)	5.34
	91.1(3)	1.1	100.46(6)	10.46
	91.1(5)	1.1	100.20(6)	10.20
	89.6(4)	0.4	100.05(6)	10.05
	89.6(4)	0.4	81.28(4)	8.72
	89.3(3)	0.7	79.84(4)	10.16
	89.3(2)	0.6	78.12(3)	11.88

В качестве частного случая рассмотрим две атомные структуры с высоким τ и существенно отличающимися значениями Ф (табл. 3.1). Атомная структура кристалла $(CH_3)_3Sb(C_3H_3)_2$ (**1**) [244] характеризуется высокими значениями τ и $\Phi_{\triangle}$

Таблица 3.2 – Характеристики КП Bi(V) в кристаллах дисалицилата трифенилвисмута $(C_6H_5)_3Bi(OCOC_6H_4OH)_2$

	3		**4**
Refcode	EFIXOI01		EFIXOI
Атом	Bi1	Bi2	Bi1
$\Phi_{\square}$	0.3141(3)	0.3033(4)	0.2639(2)
$\Phi_{\triangle}$	0.4084(5)	0.3948(5)	0.4145(2)
τ	0.4710(5)	0.4703(5)	0.5055(5)

для КП Sb(V), отклонения углов от соответствующих углов в правильной тригональной пирамиде не превышают 1.5°. В отличие от **1**, КП Sb(V) атомной структуры $(C_6H_5)_4SbONO_2$ (**2**) [245] характеризуется высоким τ и низким значением $\Phi_{\triangle}$. Значения $\Phi_{\triangle}$ для структур **1** и **2** отличаются более чем в 3.5 раз, отклонения углов КП Sb(V) в **2** лежат в пределах 12°, что практически на порядок выше аналогичного значения в **1**.

Расчёт величины Φ для нескольких эталонных полиэдров позволяет более надёжно определить реальный тип КП. В качестве примера рассмотрим две полиморфные модификации структуры дисалицилата трифенилвисмута [246; 247] (табл. 3.2). КП Bi(V) в структурах **3** и **4** характеризуется значениями τ приблизительно равными 0.5, что неоднозначно определяет тип КП. При этом $\Phi_{\triangle}/\Phi_{\square} > 1.3$, что надёжно свидетельствует о тригонально-бипирамидальной координации рассматриваемых КП.

ГЛАВА 4. Развитие количественных методов описания псевдосимметричных кристаллов

4.1 Быстрый алгоритм поиска псевдосимметрии атомной структуры кристалла

Электронная плотность кристалла является ограниченной, периодичной, положительно определённой функцией, отражающей симметрию кристалла. Симметрия электронной плотности кристалла описывается той же группой симметрии, что и атомная структура. Если кристалл псевдосимметричен, то часть его электронной плотности будет инвариантна относительно группы H, являющейся надгруппой группы симметрии кристалла G ($G \subset H$). Надгруппу H можно разложить на левые смежные классы по подгруппе G следующим образом

$$H = G \cup h_1 G \cup h_2 G \cup h_3 G \cup \cdots \cup h_i G, \tag{4.1}$$

где h_i – операторы симметрии, принадлежащие группе H и не принадлежащие группе G ($h_i \notin G \wedge h_i \in H$).

В п. 1.2 описан функционал степени инвариантности электронной плотности (1.4), предложенный Е.В. Чупруновым с соавторами [7]. Данный структурный дескриптор позволяет количественно оценить степень инвариантности электронной плотности относительно заданного оператора преобразования.

Сложность применения (1.4) на практике заключается в том, что далеко не всегда известны операторы, относительно которых псевдоинвариантна атомная структура исследуемого кристалла. Функционал $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ невыпуклый и, как правило, характеризуется множеством локальных максимумов. В связи с этим возникает необходимость разработки алгоритма поиска множества максимумов функционала (1.4). Решить поставленную задачу можно, например, при помощи алгоритма, описанного ниже.

В работах [89; 121] было показано, что вычисление (1.4) удобно проводить в обратном пространстве

$$\eta_q[\rho(\vec{r})] = K^{-1} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) F(-m^T \vec{H}) e^{-2\pi i(\vec{H},\vec{t})}, \tag{4.2}$$

где $F(\vec{H})$ – структурная амплитуда [235], m и $\vec{t}$ – матрица обобщённого поворота и вектор переноса в операторе q. Нормировочный коэффициент K может быть

определён следующим образом

$$K = V \int_V \rho^2(\vec{r}) dv = \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|^2. \tag{4.3}$$

Суммирование в (4.2) и (4.3) ведётся в заданной области обратного пространства, ограниченного некоторым максимальным модулем вектора обратной решётки

$$|\vec{H}| < \frac{1}{d_{min}}, \tag{4.4}$$

где d_{min} – минимальное межплоскостное расстояние, часто называемое *разрешением* в рентгеноструктурном анализе. Величина d_{min} задаётся исследователем при расчёте (4.2), чем она меньше, тем более точно рассчитывается функция распределения электронной плотности кристалла $\rho(\vec{r})$.

Пусть искомая операция симметрии q задана матрицей обобщённого поворота m, тогда (4.2) можно переписать в следующем более удобном виде

$$\eta_m(\vec{t}) = K^{-1} \sum_{\vec{H}} G(\vec{H}) e^{-2\pi i(\vec{H},\vec{t})}, \tag{4.5}$$

где

$$G(\vec{H}) = F(\vec{H}) \cdot F(-m^T \vec{H}). \tag{4.6}$$

При заданной матрице обобщённого поворота функционал (1.4) превращается в функцию трёх переменных. Функция (4.5) зависит от вектора переноса $\vec{t} = (t_x, t_y, t_z)$, который будет определять трансляционную компоненту q.

Функция $\eta_m(\vec{t})$ в общем случае будет иметь несколько максимумов, которым будут соответствовать различные векторы переноса $\{\vec{t}_i\}$. Все максимумы (4.5) можно разделить по следующему критерию на две группы

$$\begin{array}{c} \{m|\vec{t}_i\} \in G, \qquad \text{если } \eta_m(\vec{t}_i) = 1 \\ \{m|\vec{t}_i\} \notin G \wedge \{m|\vec{t}_i\} \in H, \quad \text{если } \eta_m(\vec{t}_i) \in (0,1) \end{array}. \tag{4.7}$$

Вычисление максимумов (4.5) удобно проводить по следующему алгоритму. Для заданного через (4.4) диапазона векторов обратной решётки рассчитывается G-карта значений (4.6).

Поскольку (4.5) представлять собой трёхмерное преобразование Фурье G-карты, его расчёт удобно выполнять методом быстрого преобразования Фурье (*БПФ*) [248]. Использование *БПФ* позволяет с высокой эффективностью рассчи-

тать в одном преобразовании значения $\eta_m(\vec{t})$, соответствующие некоторой регулярной сетке векторов переноса $\vec{t}$. Обозначим массив рассчитанных значений (4.5), как $[\eta_m^{npk}]$, где n, p и k определяют вектор переноса $\vec{t}_{npk} = (n \cdot \Delta x, p \cdot \Delta y, k \cdot \Delta z)$.

В массиве $[\eta_m^{npk}]$ производится поиск локальных максимумов. Из найденных максимумов формируется список векторов переноса $[\vec{t}_{npk}]$, отсортированный по убыванию соответствующих значений η_m^{npk} и ограниченный некоторым пороговым значением. Пороговое значение, как правило, формируется на основе двух критериев: η_{min} – минимальное значение (4.5), N_{max} – максимальное число наиболее сильных пиков (4.5).

Полученные таким образом значения η_m^{npk} и соответствующие им векторы переноса являются приближенными значениями, т.к. получены при анализе регулярной сетки значений (4.5), заданной с некоторым шагом. Для получения точного результата положение каждого максимума необходимо уточнить. Уточнение максимумов функции (4.5) можно выполнить различными методами поиска максимума нелинейной функции [249]. На практике нами был реализован следующий подход, основанный на модифицированном методе Ньютона [249].

Найденный на предыдущем шаге вектор переноса примем как первое приближение и обозначим $\vec{t}_0$. Потребуем равенства нулю частных производных по компонентам уточняемого вектора переноса

$$\frac{\partial \eta}{\partial t_x} = \frac{\partial \eta}{\partial t_y} = \frac{\partial \eta}{\partial t_z} = 0. \tag{4.8}$$

Откуда на основе (4.5) из (4.8) получим систему уравнений

$$\begin{cases} \sum_{\vec{H}} ihG(\vec{H}) e^{-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)} = 0 \\ \sum_{\vec{H}} ikG(\vec{H}) e^{-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)} = 0 \\ \sum_{\vec{H}} ilG(\vec{H}) e^{-2\pi i(ht_x + kt_y + lt_z)} = 0 \end{cases}. \tag{4.9}$$

Воспользуемся приближением, основанным на разложении в ряд Тейлора

$$e^{ai\Delta x} \approx \alpha + \beta \Delta x + \gamma \Delta x^2, \tag{4.10}$$

где $\Delta x = x - x_0$ – некоторая малая вариация параметра x, α, β и γ – константы разложения в ряд Тейлора. Перепишем первое уравнение (4.9) с учётом (4.10)

$$\sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H}) \left(\alpha_h + \beta_h \Delta t_x + \gamma_h \Delta t_x^2 \right) = 0, \tag{4.11}$$

где

$$G_h(\vec{H}) = ihG(\vec{H})e^{-2\pi i(kt_y+lt_z)}, \tag{4.12}$$

$$\alpha_h = e^{-2\pi iht_x}, \tag{4.13}$$

$$\beta_h = -2\pi ihe^{-2\pi iht_x}, \tag{4.14}$$

$$\gamma_h = -2\pi^2 h^2 e^{-2\pi iht_x}. \tag{4.15}$$

Перепишем (4.11) в следующем виде

$$\sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\alpha_h + \Delta t_x \sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\beta_h + \Delta t_x^2 \sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\gamma_h = 0. \tag{4.16}$$

Уравнение (4.16) является обычным квадратным уравнением, решение которого можно записать в следующем виде

$$\Delta t_{x1}, \Delta t_{x2} = \frac{-B_h \pm \sqrt{D_h}}{2A_h} \tag{4.17}$$

где

$$A_h = \sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\alpha_h;\ B_h = \sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\beta_h;\ C_h = \sum_{\vec{H}} G_h(\vec{H})\gamma_h; \tag{4.18}$$

$$D_h = B_h^2 - 4A_hC_h. \tag{4.19}$$

Поскольку нас интересует поиск максимума (4.5), сдвиг в сторону максимального значения осуществляется первым корнем уравнения (4.17). Аналогичным образом можно получить сдвиговые компоненты для проекций y и z. Тогда вектор сдвига примет следующий вид

$$\Delta\vec{t} = \left(\frac{-B_h + \sqrt{D_h}}{2A_h}, \frac{-B_k + \sqrt{D_k}}{2A_k}, \frac{-B_l + \sqrt{D_l}}{2A_l} \right). \tag{4.20}$$

Уточнение максимума (4.5) выполняется по итерационной схеме. Для текущего значения вектора переноса $\vec{t}_i$ по формуле (4.20) находится смещение, определяющее новое значение $\vec{t}_{i+1} = \vec{t}_i + \Delta\vec{t}$. Процедура повторяется до тех пор, пока не будет выполнено условие

$$|\Delta t_x| + |\Delta t_y| + |\Delta t_z| < \delta. \tag{4.21}$$

Значение δ определяет точность уточнения и задаётся пользователем. Характерные значения δ лежа в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-7}. Описанный в данном пункте алгоритм уточнения трансляционных компонентов довольно быстро сходится, обычно заданная точность достигается за $10 - 20$ итераций.

Из уточнённых таким образом векторов переноса формируется список операторов, относительно которых наблюдается хотя бы частичная инвариантность функции электронной плотности.

Данный алгоритм реализован в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав свободно распространяемого программного комплекса *PseudoSymmetry* [121; 159].

4.2 Применение параллельных вычислений при расчёте степени инвариантности электронной плотности

Повысить эффективность расчётов в алгоритме вычисления степени инвариантности электронной плотности (п. 4.1) можно за счёт применения параллельных вычислений. Наиболее простым с точки зрения программной реализации является использование технологии *OpenMP* (Open Multi-Processing) [250; 251].

Технология *OpenMP* позволяет на уровне директив компиллятора таких языков программирования как *C*, *C++* и *Фортран* создавать параллельно выполняемые блоки программы. Реализуемый таким образом параллелизм работает на многопоточных системах с общей памятью. Другими словами, в целевую группу попадают вычислительные системы, построенные на основе многоядерных процессоров или многопроцессорные станции. В настоящее время большинство персональных компьютеров оснащены многоядерными процессорами. Поэтому использование данной технологии позволяет существенно повысить эффективность расчётов вычислительных алгоритмов.

Первым вычислительным блоком, требующим продолжительных вычислений, является расчёт *G*-карты по формуле (4.6). Вычисления *G*-карты представляют собой тройной цикл по индексам вектора обратной решётки h, k и l. Данный цикл удобно сделать параллельным по внешнему индексу, например, по индексу h. В этом случае расчёт *G*-карты будет разбит на блоки, каждый из которых будет обрабатываться в отдельном вычислительном потоке (рис. 4.1).

Для того что бы быстро получить массив значений $[\eta_m^{npk}]$ удобно воспользоваться БПФ для (4.5). Хороший результат даёт использование библиотеки *FFTW* [252], поддерживающей многомерные преобразования Фурье.

$$\begin{cases} \text{поток } 1 \to & G(h := h_{min} \dots h_1, k := k_{min} \dots k_{max}, l := l_{min} \dots l_{max}) \\ \text{поток } 2 \to & G(h := h_1 + 1 \dots h_2, k := k_{min} \dots k_{max}, l := l_{min} \dots l_{max}) \\ \dots & \dots \\ \text{поток n} \to & G(h := h_{n-1} + 1 \dots h_{max}, k := k_{min} \dots k_{max}, l := l_{min} \dots l_{max}) \end{cases}$$

Рисунок 4.1 – Схема параллельно вычисления значений $G(\vec{H})$

Следующим «тонким» местом является уточнение сдвиговых компонентов операторов симметрии. Как было показано в п. 4.1 расчёт сдвиговых компонент на каждой итерации представляет собой вычисление сумм вида (4.18). Данные суммы вычисляются для одного и того же диапазона индексов вектора обратной решётки, поэтому могут вычисляться совместно. Для реализации параллельного алгоритма необходимо воспользоваться схемой аналогичной той, которая нами использовалась для вычисления G-карты.

Практические вычислительные эксперименты показали, что приведённая схема параллельных вычислений позволяет достичь ускорения близкого к p, где p – число исполняемых процессов.

Другой достаточно доступной и высокоэффективной технологией параллельных вычислений является *CUDA* (Compute Unified Device Architecture) [253; 254]. Данная технология позволяет существенно увеличить вычислительную производительность благодаря использованию графических процессоров фирмы *Nvidia*. В последние годы технология *CUDA* приобрела большую популярность за счёт невысокой стоимости графических процессоров и активно развивающегося программного обеспечения.

Отличительной особенностью архитектуры *CUDA* по сравнению с архитектурой центрального процессора (*CPU*), является наличие большого числа параллельно выполняемых потоков. Число потоков, как правило, составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч (например, *GeForce GTX 1060* – 1280 потоков). Исторически сложилось так, что графические ускорители (*GPU*) были всегда нацелены на скоростную обработку двумерных массивов – изображений. Также современные *GPU* хорошо обрабатывают трёхмерные векторные объекты – выполняют рендеринг. Очень упрощённо вычисления на *GPU* можно представить как одновременную обработку одного пиксела одним вычислительным потоком. За счёт того, что потоков много, вычислительная мощность отдельного потока может быть невысокой.

Таким образом, архитектура вычислений *CUDA* идеально подходит для нашей задачи. Вычисление многомерных сумм прекрасно вписывается сеточную топологию вычислений, реализованную в данной технологии.

В *CUDA* вычислительное пространство разбивается трёхмерной сеткой на вычислительные блоки. Каждый вычислительный блок состоит из трёхмерной сетки вычислительных потоков [253; 254].

Рассмотрим особенности вычисления (4.5) на *CUDA*. Роль пиксела изображения в этом случае будет играть $G(\vec{H})$. Суммирование осуществляется по трём индексам вектора обратной решётки. Размер *G*-карты обычно значительно превышает 10^4, поэтому организовать вычисления каждого $G(\vec{H})$ отдельным потоком не получится. На практике было установлено, что наибольшая скорость вычислений наблюдается, если пространство векторов $\vec{H}$ разбить на вычислительные блоки $4 \times 4 \times 4$ по всем трём индексам. Таким образом, в каждом блоке будет 64 потока, каждый из которых будет вычислять своё значение $G(\vec{H})$.

В вычислительном потоке производится проверка соответствующего потоку вектора обратной решётки условию (4.4). Если условие (4.4) выполняется, то производиться расчёт $G(\vec{H})$ в соответствии с (4.6). Далее выполняется синхронизация всех потоков одного блока. Другими словами, все потоки блока останавливаются в одной точке синхронизации и ожидают, пока в эту точку придут остальные потоки блока. Нулевой поток вычислительного блока после синхронизации выполняет расчёт частичной суммы ряда (4.5) для $G(\vec{H})$, рассчитанных в данном блоке.

Отдельно следует упомянуть, что более высокой скорости расчётов можно добиться путём использования специальных видов памяти. Для хранения параметров функций атомного рассеяния удобно использовать константную память. В ней же можно разместить информацию о координатах атомов, если планируется исследовать структуры с небольшим числом атомов. Необходимо помнить, что объём константной памяти в *CUDA* ограничен (64 КБайт). Для хранения промежуточных сумм внутри блока удобно использовать общую память (*shared*). В виду большого размера *G*-карты её размещение возможно только в глобальной памяти.

Аналогичным образом, используя то же разбиение вычислительного пространства может быть вычислена величина уточняющих сдвиговых компонент вектора переноса (4.20). Описанный алгоритм был успешно реализован в свободно распространяемом комплексе программ *PseudoSymmetry* [121; 159].

Совместно с Лозгачёвым И.Н. был разработан универсальный комплекс программ для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов, поз-

воляющий запускать вычислительные эксперименты как на системах с общей памятью, используя многопоточность центрального процессора и графического ускорителя, так и на системах с разделённой памятью (кластерах, суперкомпьютерах) [255].

Использование технологии *OpenCL* позволило расширить список поддерживаемых графических ускорителей. Комплекс поддерживает запуск вычислений на видеокартах *NVidia*, *AMD* и графических сопроцессорах *Intel*. Возможен запуск вычислений на гибридных кластерных системах, представляющих собой классический компьютерный кластер, узлы которого дополнительно оснащены графическими ускорителями.

Алгоритм построения карты структурных амплитуд и *G*-карты в данном комплексе программ реализован как для центрального процессора, так и для графического ускорителя. Разделение нагрузки между параллельными потоками происходит равномерно по узлам сетки, так что выполнение происходит независимо друг от друга: каждый поток вычисляет своё значение карты, поочерёдно выполняя приведённые действия. На последнем этапе вычислений запускается параллельный цикл вычисления степени инвариантности электронной плотности.

На центральном процессоре распараллеливание осуществляется с использованием стандартных директив *OpenMP*, реализующих параллельные циклы *for* и редукцию (вычисление η). Для выполнения на графическом ускорителе необходимо предварительно скопировать исходные данные в память устройства, что является трудоёмкой операцией. Для достижения наибольшей эффективности обработки данных максимально используется локальное адресное пространство. За счёт большого числа потоков на графических процессорах и отсутствия информационной зависимости между параллельными потоками предложенный алгоритм даёт хорошее ускорение.

Полученная на первом этапе карта структурных амплитуд используется в других алгоритмах в качестве массива комплексных Фурье-коэффициентов разложения функции электронной плотности. Например, карта структурных амплитуд используется как набор входных данных для решения задачи глобальной оптимизации функционала (1.4). Однако для ее хранения требуется много памяти, и в случае больших объёмов данных вычисление на графическом ускорителе становится невозможным. В данном случае вычисление функционала (1.4) производится прямым путём – итерации циклов разделяются между потоками, значения $G(\vec{H})$ вычисляются непосредственно при суммировании.

4.3 Проверка корректности выбора пространственной группы симметрии методом степени инвариантности электронной плотности кристалла

Проведение рентгеноструктурного анализа псевдосимметричных кристаллов зачастую является нетривиальной задачей. Иногда необходимо делать непростой выбор между центросимметричной и нецентросимметричной пространственной группой. Однако на практике встречаются и более сложные случаи.

Занижение симметрии кристалла представляет собой серьёзную проблему, точно так же, как и завышение. Уточнение параметров атомной структуры стандартными методами МНК в пространственной группе со слишком низкой симметрией может привести к получению некорректных геометрических параметров и ложным выводам, основанным на ошибках уточнения.

Сделать окончательный вывод о том, какой пространственной группой симметрии описывается исследуемый кристалл зачастую возможно только на финальной стадии поиска модели кристалла. Проведение такого анализа, ввиду его сложности, целесообразно проводить при помощи специального программного обеспечения. В настоящее время наиболее популярной является программа *PLATON/ADDSYM* [256; 257], позволяющая находить потерянные элементы симметрии: трансляции, центр инверсии и т.д.

Описанный в п. 4.1 алгоритм расчёта степени инвариантности электронной плотности, реализованный в программе *PseudoSymmetry Studio* [121; 159], наряду с указанными алгоритмами также может быть эффективно использован для подробного исследования симметрии кристалла. В отличие от программы *PLATON/ADDSYM*, поиск повышения симметрии в *PseudoSymmetry Studio* осуществляется на основе анализа функции распределения электронной плотности. Процедура поиска утерянной симметрии в программе *PseudoSymmetry Studio* выполняется следующим образом.

На основе Лауэ класса исследуемого кристалла строится множество матриц обобщённого поворота (точечные преобразования), относительно которых может быть инвариантна данная атомная структура. Расчёты в программе *PseudoSymmetry Studio* выполняются в режиме *Search for pseudosymmetry* – поиск псевдосимметрии. Этот режим работы позволяет определить трансляционные компоненты операторов симметрии, построенных на заданных матрицах обобщённого поворота, и вычислить соответствующие им значения η.

После проведения расчётов необходимо проанализировать найденные операторы симметрии со значениями η близкими к единице. Напомним, что в симметричной структуре значение η, для оператора симметрии принадлежащего группе симметрии кристалла, должно равняться единице. Однако при уточнении параметров атомной структуры с заниженной группой симметрии значение η может оказаться немного ниже, поскольку координаты атомов могут быть определены недостаточно точно.

Среди найденных операторов с высокими η отбираются те, которые не принадлежат текущей группе симметрии кристалла. Для этих операторов проводится анализ атомных смещений. Если найденным оператором симметрии все атомы структуры преобразуются в себя в пределах заданной точности, то оператор можно считать оператором группы симметрии кристалла. Таким образом, формируется новое групповое множество группы симметрии кристалла, на основе которого будет определяться истинная группа симметрии кристалла.

Описанную процедуру проверки правильности выбора пространственной группы симметрии целесообразно проводить на финальной стадии определения атомной структуры любого нового кристалла. Расчёты занимают небольшое время (в среднем менее 1 минуты), при этом позволяют избежать ряда ошибок в определении пространственной группы симметрии кристалла.

4.4 Иллюстрация метода: описание структурных перестроек при фазовых переходах второго рода в кристалле метилпреднизолона ацепоната

В качестве примера применения разработанных новых алгоритмов и компьютерных программ исследования и описания структуры псевдосимметричных кристаллов рассмотрим кристалл метилпреднизолона ацепоната ($C_{27}H_{36}O_7$, CAS: 86401-95-8), для которого характерен структурный фазовый переход [161]. Ранее, при исследовании температурной зависимости теплоёмкости метилпреднизолона ацепоната был обнаружен обратимый фазовый переход при температуре 131K [161] (п. 1.5). Однако, в работе [161] не удалось установить характер структурных изменений, которые испытывает кристалл метилпреднизолона ацепоната, т.к. структурные исследования в области фазового перехода в этой работе не проводились.

Для проведения рентгеноструктурных исследований на химическом факультете ННГУ им. Н.И. Лобачевского, группой под руководством профессора А.В. Князева, методом изотермической кристаллизации из раствора ацетона при

280K был получен монокристалл $C_{27}H_{36}O_7$ [258]. Атомная структура кристалла метилпреднизолона ацепоната была исследована рентгеновскими методами при двух температурах 150K (**Ia**) и 90K (**Ib**). Первичный фрагмент структуры был найден прямым методом в программных комплексах *SHELX* [259] и *WinGX* [260]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов (табл. 4.1). Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC Ia – 1509285 и Ib – 1509283. Координаты атомов, длины химических связей приведены Приложении в табл. П2 – П7.

Таблица 4.1 – Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры метилпреднизолона ацепоната при разных температурах

Параметр	Значение	Значение
Обозначение	**Ia**	**Ib**
Формула	$C_{27}H_{36}O_7$	
M	472.56	
Сингония, Z	ромбическая, 4	ромбическая, 12
Пр. гр.	$P2_12_12_1$	
T, K	150(2)	90(2)
a, Å	6.57348(14)	14.8592(2)
b, Å	14.8295(3)	19.6844(5)
c, Å	26.2214(5)	26.1626(4)
$\alpha = \beta = \gamma$, °	90	
V, Å^3	2556.11(9)	7652.4(2)
D_x, г·см$^{-3}$	1.228	1.231
μ, mm^{-1}	0.088	0.088
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.57481 / 1	0.66058 / 1
Учет поглощения	Мультискан	
F(000)	1016	3048
Размер кристалла, мм	0.973 × 0.298 × 0.248	
Дифрактометр / Излучение / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoKα, λ= 0.71073 / ω-сканирование	
Диапазон θ, °	3.467 - 26.369	3.319 - 26.371
Диапазон индексов	-8 ≤ h ≤ 8 -18 ≤ k ≤ 18 -32 ≤ l ≤ 32	-18 ≤ h ≤ 18 -24 ≤ k ≤ 24 -32 ≤ l ≤ 32
Измерено рефлексов, всего / независимых / с I > 2σ(I) / R_{int}	44287 / 5225 / 4583 / 0.0634	133064 / 15622 / 12647 / 0.0663
Число уточнямых параметров	401	943
GOOF	1.064	1.022
R-факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	R_1 = 0.0426 wR_2 = 0.0858	R_1 = 0.0417 wR_2 = 0.0913

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 4.1

Параметр	Значение	Значение
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0518$ $wR_2 = 0.0889$	$R_1 = 0.0598$ $wR_2 = 0.0986$
$\Delta\rho$(min/max), e·Å^{-3}	-0.193 / 0.175	-0.207 / 0.451

Молекулы метилпреднизолона ацепоната образуют типичные молекулярные кристаллы, молекулы которых связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями. Параметры водородных связей при разных температурах приведены в табл. П4 и П7.

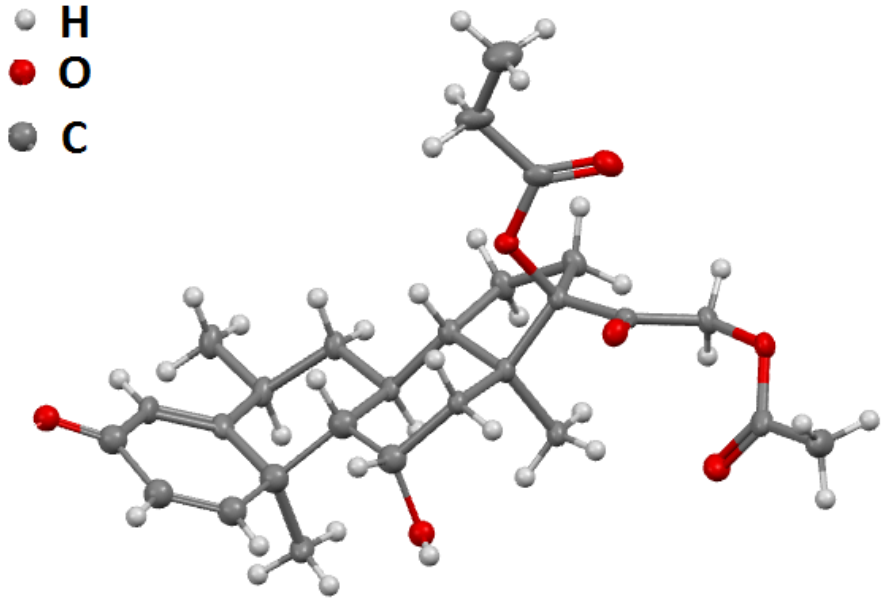


Рисунок 4.2 – Молекула метилпреднизолона ацепоната, полученная при 90K. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны на уровне вероятности 50%

Общий вид молекулы метилпреднизолона ацепоната показан на рис. 4.2. На рис. 4.3 показана упаковка молекул в кристалле $C_{27}H_{36}O_7$ при $T < 131K$.

В низкотемпературной фазе ($T = 90K$) вдоль направления [010], на один период элементарной ячейки, приходится 3 молекулы $C_{27}H_{36}O_7$ (рис. 4.4). В целом, пространственная ориентация данных молекул практически совпадает, однако метильные группы C54, C27 и C80 ориентированы по-разному. Если ориентации метильных групп условно обозначить стрелками вверх (↑) и вниз (↓), то схематически распределение ориентаций метильных групп в Ib вдоль [010] можно представить в виде

$$\ldots[C_{54}\downarrow C_{27}\uparrow C_{80}\downarrow][C_{54}\downarrow C_{27}\uparrow C_{80}\downarrow]\ldots$$

На рис. 4.4 показано чередование положений метильных групп в кристалле Ib вдоль направления [010].

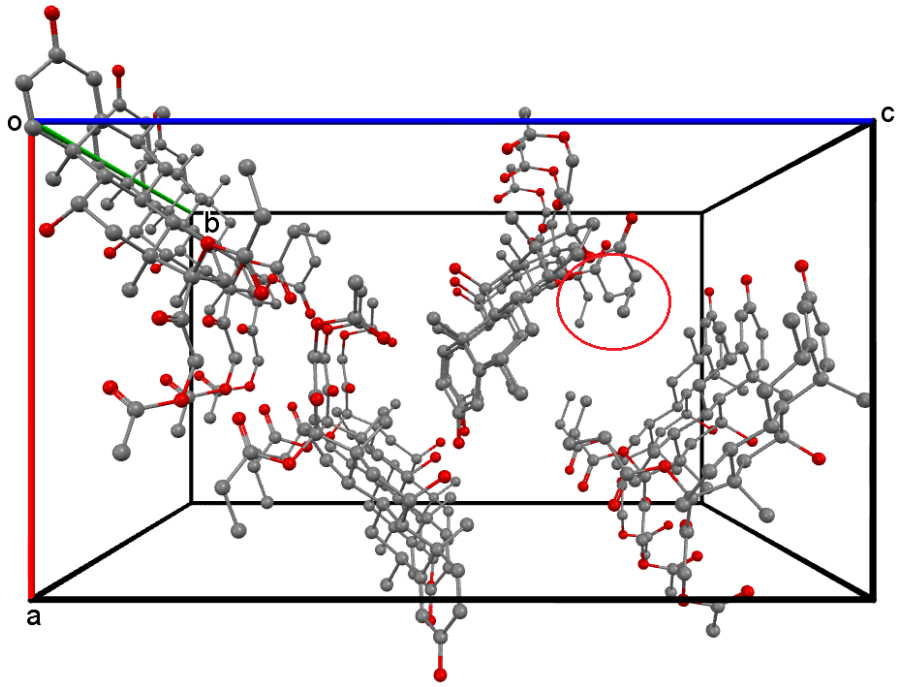


Рисунок 4.3 – Упаковка молекул в кристалле метилпреднизолона ацепоната при $T < 131K$. Красным цветом выделен наиболее асимметричный фрагмент структуры

Фазовый переход при T=131K, с одной стороны, сопровождается упорядочением молекул $C_{27}H_{36}O_7$ вдоль [010], что создаёт дополнительную трансляцию $\frac{b}{3}$. Пространственная группа симметрии при этом не меняется (табл. 4.1), но объём элементарной ячейки сокращается приблизительно в 3 раза. Переход в высокотемпературную фазу Ia ($T = 150K$) сопровождается трансформацией элементарной ячейки:

$$\begin{aligned} a_{Ia} &\xleftrightarrow{131K} \frac{b_{Ib}}{3} \\ b_{Ia} &\xleftrightarrow{131K} a_{Ib} \\ c_{Ia} &\xleftrightarrow{131K} c_{Ib} \end{aligned}$$

С другой стороны, периодичность ориентаций метильных групп C54, C27 и C80 в Ib нарушается – возникает разупорядоченность. Метильные группы C27A и C27B в Ia разупорядочена с заселённостями 0.637(7) и 0.363(7) соответственно (рис. 4.5).

При полной разупорядоченности метильных групп C27A и C27B в Ia должно соответствовать соотношение заселённостей 0.5/0.5. В этом случае можно говорить о том, что оба положения метильной группы равновероятны. В данном эксперименте получено, что в Ia при $T = 150$ вероятности ориентаций метильных групп примерно соотносятся как $1/3$ и $2/3$. Следовательно, можно ожидать, что с

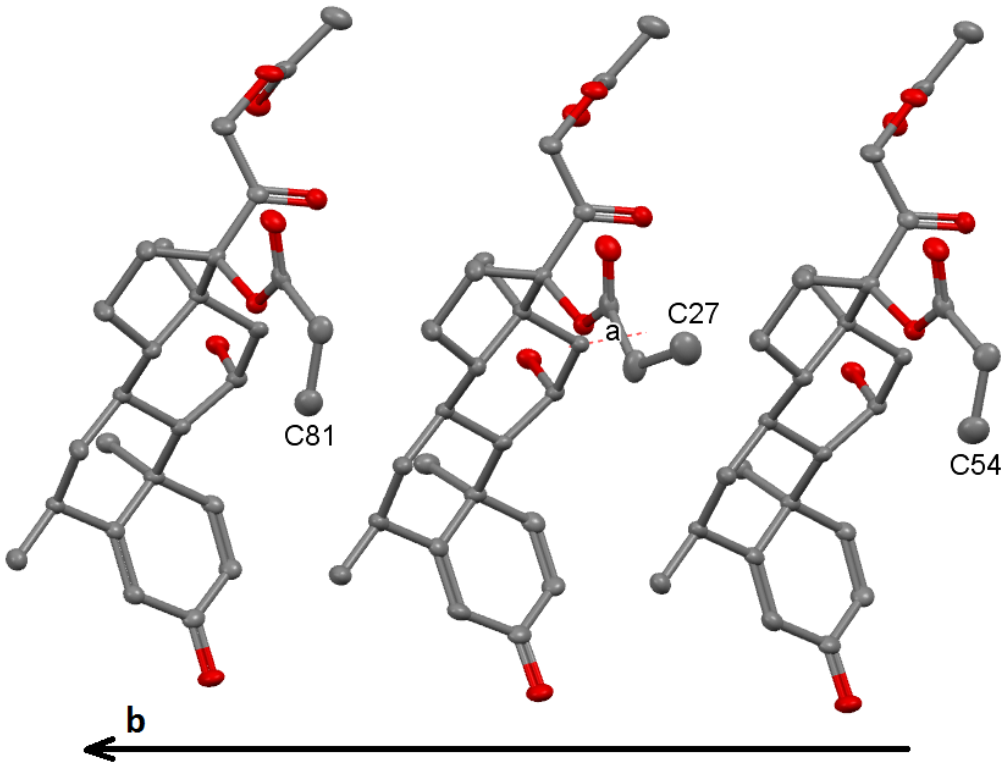


Рисунок 4.4 – Чередование положений метильных групп в кристалле метилпреднизолона ацепоната при $T = 90K$. Горизонтальное направление рисунка соответствует оси b, показан один период решётки

ростом температуры соотношение заселённостей будет стремится к идеальному беспорядку, т.е. заселённостям $0.5/0.5$.

Для оценки величины параметра порядка [106] предлагается воспользоваться функционалом степени инвариантности электронной плотности (1.4). Как уже отмечалось, величина $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ описывает степень инвариантности электронной плотности относительно некоторого преобразования q. Если атомная структура полностью асимметрична относительно преобразования q, то $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ стремиться к нулю. Функционал $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ принимает максимальное значение, равное единице, если атомная структура инвариантна относительно q. Таким образом, степень инвариантности электронной плотности кристалла $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ удовлетворяет всем требованиям к параметру порядка, введённому *Л.Д. Ландау* [106].

Поиск псевдосимметрии электронной плотности для кристаллов Ia и Ib выполнялся основе (1.4) в открытом программном комплексе программ *PseudoSymmetry* [121], при разрешении 0.5 Å (см. п. 4.1). В табл. 4.2 приведены результаты поиска операторов симметрии, относительно которых наблюдается максимальная степень инвариантности электронной плотности в Ib. Символом *e* в

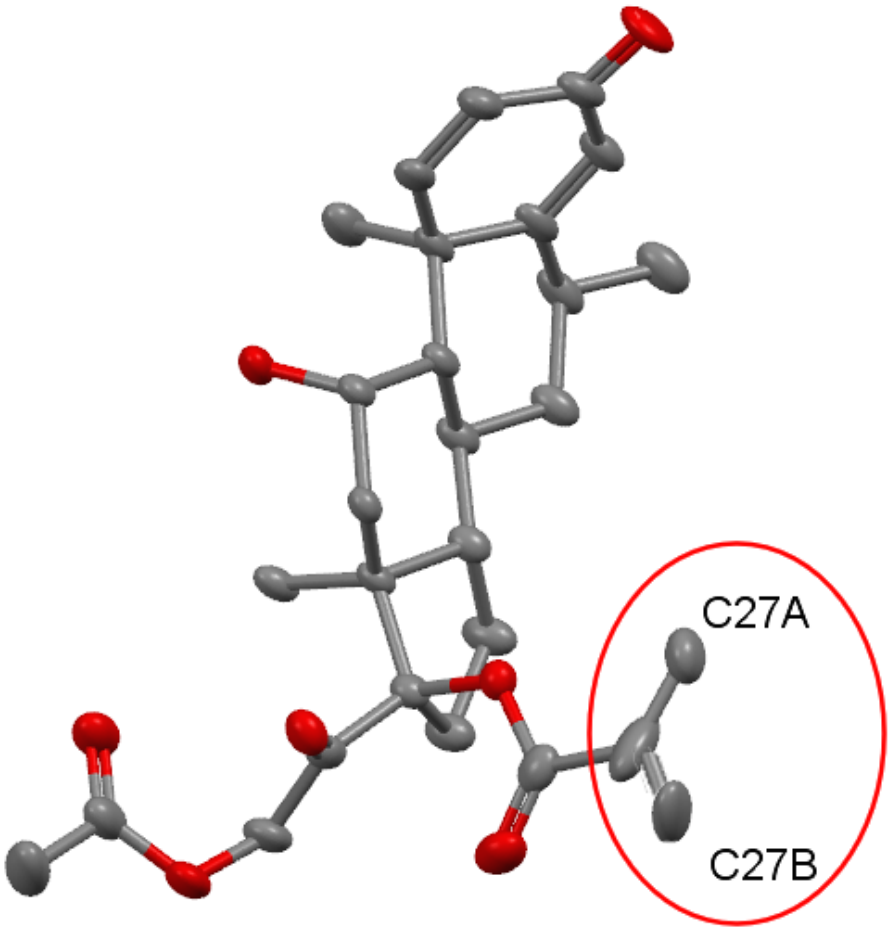


Рисунок 4.5 – Разупорядочение метильных групп в кристалле $C_{27}H_{36}O_7$ при $T > 131K$ (выделены красной линией)

табл. 4.2 обозначена тривиальная операция симметрии, описываемая единичной матрицей, 2_x – матрица поворота относительно оси второго порядка, направленной вдоль оси x. Повышения симметрии в атомной структуре Ia обнаружено не было.

Таблица 4.2 – Результаты расчёта $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ для атомной структуры Ib (T=90K)

Обобщённый поворот	Трансляция	$\eta_q[\rho(\vec{r})]$
e	$0.328(5)\cdot\vec{b}$	0.362(1)
e	$0.672(5)\cdot\vec{b}$	0.362(1)
2_x	$\frac{\vec{a}}{2}+0.828(5)\cdot\vec{b}$	0.362(1)
2_x	$\frac{\vec{a}}{2}+0.172(5)\cdot\vec{b}$	0.362(1)

Согласно данным, приведённым в табл. 4.2, в атомной структуре наблюдается псевдосимметрия электронной плотности, обусловленная её псевдоинвариант-

ностью относительно трансляции вдоль оси y и винтового поворота относительно оси x. Найденные трансляции соответствуют максимумам $\eta_q[\rho(\vec{r})]$, но несколько отличаются от идеализированных значений $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$. Это свидетельствует о наличии некоторой небольшой доли электронной плотности кристалла, инвариантной относительно нефедоровской симметрии. Одна из винтовых осей проходит вблизи начала координат, имея небольшое смещение $0.086(5)\cdot\vec{b}$. Другая винтовая ось второго порядка смещена ближе к середине трансляции вдоль y, перпендикулярной оси вращения – $0.414(5)\cdot\vec{b}$. Расстояние между этими осями симметрии составляет примерно $0.328(5)$, что в пределах погрешности соответствует трансляции $\frac{\vec{b}}{3}$.

Расчёт степени инвариантности электронной плотности для структуры Ib относительно трансляции $\frac{\vec{b}}{3}$ показал немного меньшее значение $\eta_{\frac{\vec{b}}{3}}[\rho(\vec{r})] = 0.329(1)$. В качестве характеристики псевдосимметрии данной структуры будет правильно выбрать именно это значение, поскольку оно отражает степень инвариантности электронной плотности кристалла относительно федоровского повышения симметрии.

Зная оператор симметрии, относительно которого псевдоинвариантна атомная структура, несложно выявить атомы имеющие наименьшие или наибольшие смещения относительно идеализированных симметричных положений. Для этого необходимо рассчитать расстояния между исходными атомами структуры и атомами преобразованными операцией псевдосимметрии [8].

Таблица 4.3 – Атомы структуры Ib, заселяющие наиболее псевдосимметричные позиции. Верхним индексом показаны коды симметрично эквивалентных позиций: 0) x,y,z; 1) $-x+1/2,-y,z+1/2$; 2) $-x,y+1/2,-z+1/2$; 3) $x+1/2,-y+1/2,-z$

Атом №1	Атом №2	Смещение, Å	Атом №1	Атом №2	Смещение, Å
$C61^1$	$C6^0$	0.249(1)	$C60^1$	$C18^0$	0.210(1)
$C75^3$	$C21^2$	0.249(1)	$C55^3$	$C1^2$	0.205(1)
$C72^3$	$C17^2$	0.230(1)	$C69^3$	$C14^2$	0.196(1)
$O20^1$	$O6^0$	0.228(1)	$C64^3$	$C9^2$	0.188(1)
$C74^3$	$C20^2$	0.226(1)	$O17^3$	$O3^2$	0.173(1)
$O16^3$	$O2^2$	0.223(1)	$C68^1$	$C13^0$	0.155(1)
$C63^1$	$C8^0$	0.222(1)	$C65^1$	$C10^0$	0.149(1)
$C81^2$	$C54^1$	0.217(1)	$C66^3$	$C11^2$	0.086(1)
$C80^0$	$C53^3$	0.218(1)	$C67^3$	$C12^2$	0.057(1)

В табл. 4.3 приведена информация об атомах структуры Ib, заселяющих наиболее псевдосимметричные позиции по отношению к преобразованию

$\{e|0.328(5)\cdot\vec{b}\}$. Здесь и в дальнейшем нами используется операторная форма записи преобразования симметрии [10; 71]. Расчёты были выполнены в открытом программном комплексе программ *PseudoSymmetry*. Атом №1 – исходный атом структуры, атом №2 – атом приближённо совмещаемый $\{e|0.328(5)\cdot\vec{b}\}$ с атомом №1. Смещение в табл. 4.3 соответствует расстоянию между центрами масс атомов №1 и №2, в таблицу отобраны все неводородные атомы со смещением не превышающем 0.25 Å.

При температуре 90K из 34 атомов кислорода и углерода, составляющих молекулу метилпреднизолона ацепоната, 18 занимают псевдосимметричные положения с максимальным смещением не превышающим 0.25 Å.

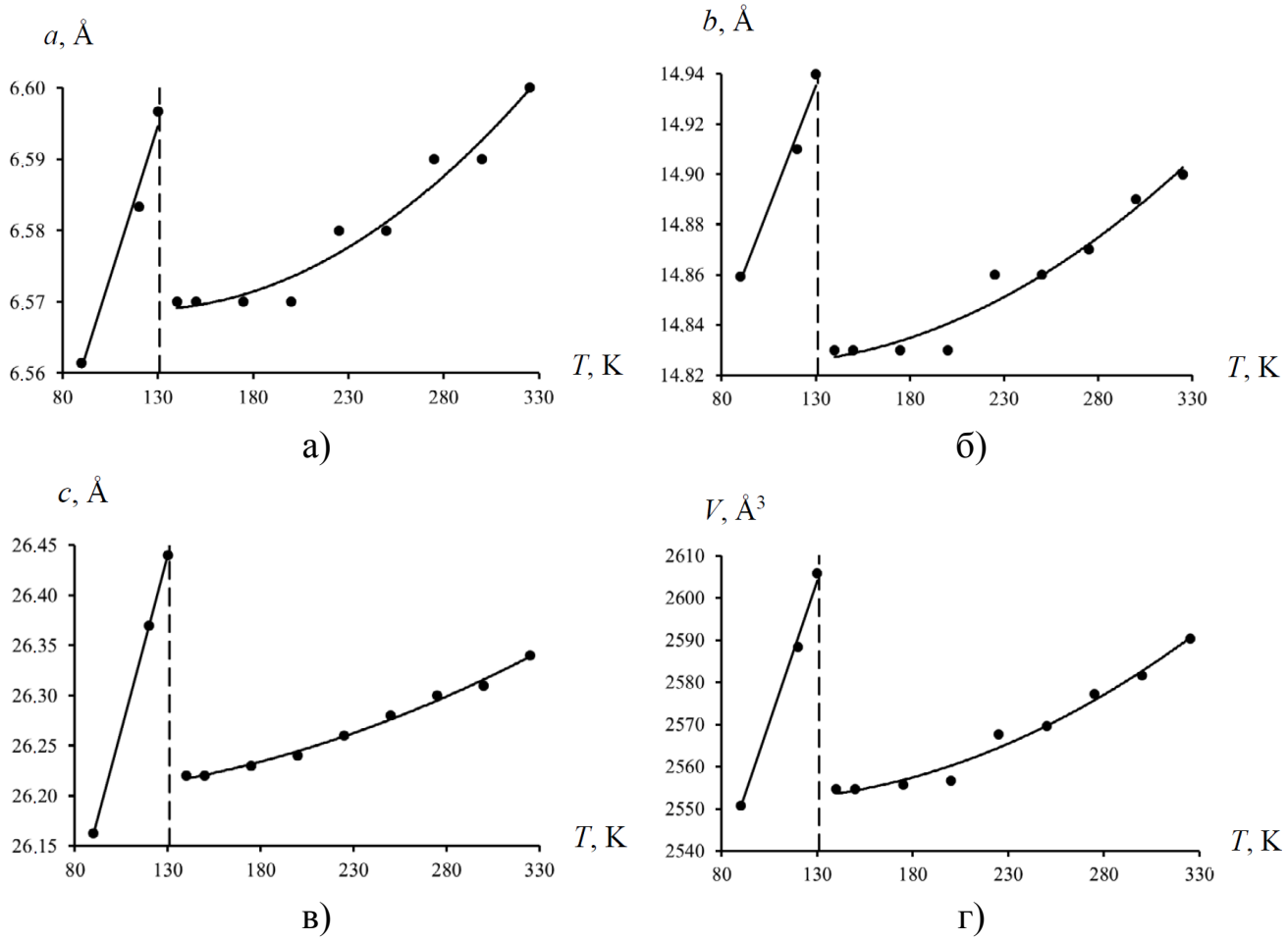


Рисунок 4.6 – Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры для кристалла метилпреднизолона ацепоната, полученная по данным порошковой дифракции [258]: а) зависимость для параметра *a*, б) зависимость для параметра *b*, в) зависимость для параметра *c*, г) зависимость для объёма элементарной ячейки

Заметим, что по сравнению с другими кристаллами с фазовым переходом второго рода исследуемая структура характеризуется довольно низкой степенью инвариантности (величиной параметра порядка) в низкосимметричной фазе [74;

76; 98; 111; 261]. Относительно низкая величина степени инвариантности электронной плотности может быть обусловлена тем, что молекула метилпреднизолона ацепоната состоит из атомов с приблизительно равной рассеивающей способностью. Таким образом, все атомы структуры вносят приблизительно одинаковый вклад в распределение электронной плотности кристалла. Даже незначительно смещение любого атома структуры из симметричного положения будет приводить к заметному снижению величины степени инвариантности электронной плотности кристалла $\eta_q[\rho(\vec{r})]$.

С другой стороны, соавторами работы [258] по данным порошковой дифракции было установлено, что параметры элементарной ячейки кристалла метилпреднизолона ацепоната меняются скачком при переходе через точку фазового перехода (рис. 4.6). По данным порошковой дифракции не удалось зафиксировать почти 3-х кратного изменения параметра a, обнаруженного в ходе монокристального анализа (табл. 4.1). Однако, как можно видеть на полученных зависимостях (рис. 4.6), скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки наблюдается для всех кристаллографических осей. Это может указывать на то, что данный фазовый переход является переходом первого рода.

Стандартная энтальпия фазового перехода в кристалле метилпреднизолона ацепоната при $T = 131K$ составляет $\Delta_{tr}H^{\circ} = (220 \pm 2)$ Дж$\cdot$моль$^{-1}$ [161]. На основе сказанного можно предположить, что данный фазовый переход является фазовым переходом первого рода близкого ко второму.

В любом случае аномальные значения рассчитанной степени инвариантности в несимметричной фазе для рассматриваемого и для других кристаллов всегда могут стать поводом для более внимательного изучения процесса фазового перехода в кристалле.

4.5 Количественная оценка псевдосимметрии трёхмерного объекта

Задача исследования псевдосимметрии физических объектов также может быть распространена на конечные трёхмерные объекты. На практике такими объектами могут выступить огранённые кристаллы, получаемые в процессе роста. Особый интерес к изучению псевдосимметрии конечных систем возник в биологии [190—193]. Биологические объекты зачастую обладают некоторой симметрий, при этом их симметрия редко бывает идеальной. В основном биологические объекты псевдосимметричны, поэтому задача количественной оценки степени симметричности для них особенно актуальна. Задача оценки псевдосиммет-

рии конечных биологических объектов позволяет, например, решить вопрос о количественных экспресс-оценках экологического состояния биологических систем [192].

Развитие современной техники позволяет относительно просто получить трёхмерное «изображение» реального физического объекта посредством 3D лазерного сканирования. Результатом такого сканирования является набор координат в трёхмерном пространстве, описывающих точки поверхности сканируемого объекта. Для удобства создания компьютерных 3D-моделей объектов точки поверхности зачастую объединяются в троки. Данная операция называется – *триангуляция*.

Для проведения количественной оценки степени инвариантности трёхмерного объекта относительно заданной операции симметрии $\hat{q}$ удобно воспользоваться *воксельной моделью*. *Вокселем*, по аналогии с 2D-изображением, называется элементарный объём трёхмерного пространства. Все пространство, в котором задан трёхмерный объект, разбивается на элементарные объёмы кубической формы. Таким образом, вокселям, принадлежащим объёму описываемого объекта, можно поставить в соответствие 1, а вокселям пустого пространства 0.

Пусть исследуемый объект задан функцией плотности следующего вида

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если } \vec{r} \in V_0 \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}. \tag{4.22}$$

где V_0 – объём исследуемого объекта.

Тогда оценить степень инвариантности трёхмерного объекта относительно заданной операции симметрии можно при помощи следующего функционала

$$\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})] = \left[\frac{\int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho(\hat{q}\vec{r}) dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) dV} \right]^2, \tag{4.23}$$

где V – интегрируемый объём пространства, в котором задан исследуемый объект $V_0 \subset V$ и $\vec{r}, \hat{q}\vec{r} \in V$, $\hat{q}$ – оператор преобразования пространства. В отличие от (1.4) правая часть функционала (4.23) возведена в квадрат. Это обусловлено тем, что большинство конечных трёхмерных объектов имеют большое число точек объёма, инвариантных относительно любого вращения. Точки объекта, непрерывно заполняющие сферу, построенную с центром в точке вращения объекта, будут инварианты относительно любого точечно преобразования. Таким образом, возведе-

ние в квадрат правой части (4.23) повышает чувствительность метода, не изменяя диапазон возможных значений $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$.

Вычисление (4.23) выполняется по следующему алгоритму. Трёхмерная модель, представляющая собой набор точек поверхности объекта, переводится в вексельную модель. Для этого пространство разбивается регулярной трёхмерной сеткой. Каждому узлу сетки приписывается вес, равный 1, если узел принадлежит объекту, в противном случае узлу ставится в соответствие 0. Линейные размеры сетки должен выбираться таким образом, чтобы точки исходного и преобразованного объекта не выходили за их пределы. Шаг сетки должен позволять с достаточной степенью точности детализировать исследуемый объект.

Алгоритм определения вокселей, принадлежащих объекту, может быть реализован следующим образом. Точки поверхности объекта, заданные в файле сканирования, переносятся на сетку вокселей, узлам приписывается значение 1. Таким образом, на сетке отображается поверхность исследуемого объекта. Каждому узлу сетки, принадлежащему периметру, приписывается значение 2. Далее запускается рекуррентная процедура заполнения пустого пространства вокруг объекта значениями 2. Для каждого узла, вес которого равен 2 анализируется его ближайшее окружение. Если вес соседнего узла равен 0, т.е. узел пустой, ему приписывается значение 2. Таким образом, все узлы сетки, находящиеся вне объёма объекта, получат вес равный 2.

Далее всем узлам сетки, вес которых равен 0, приписывается значение 1 – эти узлы принадлежат объёму объекта. Следующей операций узлам с весом 2 приписывается вес 0 – это пустое пространство. Таким образом, все узлы сетки, принадлежащие объёму объекта будут иметь вес равный 1, а пустое пространство – 0.

Первая проблема, которая возникает в начале расчёта, заключается в определении точки вращения – «центра» объекта. Наиболее простым и однозначным, с точки зрения расчёта, является выбор в качестве такой точки центра масс.

Для расчёта по воксельной модели объекта используется дискретный вариант формулы (4.23)

$$\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})] = \left[\frac{\sum\limits_{i,j,k} \rho_{i,j,k} \cdot \rho_{i',j',k'}}{\sum\limits_{i,j,k} \rho_{i,j,k}^2} \right]^2, \qquad (4.24)$$

где индексы i', j' и k' – являются преобразованными относительно $\hat{q}$ индексами i, j и k. Суммирование в (4.24) ведётся по всем узлам регулярной сетки.

Процедура автоматического определения симметрии трёхмерного объекта разделяется на два этапа. На первом этапе необходимо определить приближенное положение осей симметрии и нормалей плоскостей зеркального отражения. Для этого удобно использовать разбиение направлений регулярной сеткой по Эйлеровым углам. Шаг сетки выбирается исходя из требуемой точности и априорной информации о симметрии исследуемого объекта.

Для каждого направления, заданного узлом эйлеровой сеткой, вычисляется (4.24) для искомых операторов симметрии. Если полученное значение $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$ превосходит некоторый, ранее заданный порог, то данное направление уточняется методом наименьших квадратов $\max\left(\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]\right)$.

Найденные таким образом операторы симметрии позволяют определить точечную группу псевдосимметрии объекта и определить степень инвариантности объекта относительно операторов группы. Используя информацию о пространственном положении элементов симметрии объекта, можно привести операторы псевдосимметрии к каноническому виду, принятому в кристаллографии.

Описанный алгоритм реализован в программе *Symmetry3D*, входящей в программный комплекс *PseudoSymmetry* (см. п. 4.6).

Рассмотрим в качестве примера результаты автоматического анализа трёхмерного объекта. Объектом исследования стала модель кристалла (простая форма) с симметрией T_d, используемая на практических занятиях по курсу кристаллографии для обучения студентов (рис. 4.7). Объект был отсканирован на 3D-сканере, результаты сканирования были сохранены в файл с форматом *STL*, содержащий 179703 треугольников.

Таблица 4.4 – Максимальные значения $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$, полученные для трёхмерного объекта с симметрий T_d. Как x, y и z обозначены компоненты вектора направления для соответствующего оператора симметрии

№	Оператор	x	y	z	$\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$
1	m	-0.8017	0.2432	0.5460	0.952
2	2	-0.7822	-0.5029	0.3678	0.947
3	m	0.2999	0.9536	0.0276	0.946
4	2	0.5151	-0.1839	0.8372	0.944
5	$\bar{4}$	0.5109	-0.1822	0.8401	0.943
6	2	-0.3461	0.8487	0.3999	0.938
7	m	0.1136	0.4671	0.8769	0.923

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 4.4

№	Оператор	x	y	z	$\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$
8	m	0.6020	-0.7346	0.3130	0.921
9	m	0.9171	0.2199	0.3324	0.919
10	3	-0.3614	0.0905	0.9280	0.918
11	3	0.0492	-0.8830	0.4667	0.917
12	$\bar{4}$	0.7802	0.5037	-0.3709	0.916
13	$\bar{4}$	-0.7801	-0.4969	0.3803	0.915
14	$\bar{4}$	-0.3516	0.8481	0.3964	0.914
15	3	0.9510	-0.3077	0.0296	0.914
16	3	0.5467	0.6694	0.5030	0.914
17	3	-0.9530	0.3007	-0.0375	0.913
18	m	-0.1980	-0.4864	0.8510	0.910
19	$\bar{5}$	0.5358	-0.1987	0.8207	0.799
20	$\bar{5}$	-0.3146	0.8577	0.4067	0.799
21	$\bar{5}$	-0.7782	-0.5046	0.3739	0.798
22	4	0.0371	-0.8766	0.4799	0.758
23	4	-0.3589	0.1132	0.9265	0.757
24	4	0.5530	0.6733	0.4907	0.752

Поиск псевдосимметрии для данного объекта был выполнен в программе *Symmetry3D* по сетке $50 \times 50 \times 50$. Результаты поиска различных операторов симметрии приведены в табл. 4.4.

Наибольшее значение $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$ было получено для оператора плоскости симметрии m. Согласно данным о векторе нормали данной плоскости, ориентация объекта в пространстве была произвольной. Резкий скачок в значениях $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$ наблюдается в строке №19. Таким образом, можно предположить, что операторы выше этой строки будут образовывать группу псевдосимметрии объекта. Рассмотрим более подробно эти операторы.

В списке приведена информация о 6 плоскостях симметрии, именно столько плоскостей симметрии содержит группа T_d ($\bar{4}32$). Осей второго порядка было найдено 3 штуки, каждая из этих осей совпадает с соответствующей инверсионной осью 4-го прядка. Инверсионных осей 4-го порядка было найдено 4 штуки, оси $\bar{4}$ под номерами 12 и 13 практически совпадают и отличаются только направлением. Таким образом, найдены все 3 инверсионных оси 4-го порядка и 3 оси второго порядка, входящие в качестве подгруппы в группу $\bar{4}$.

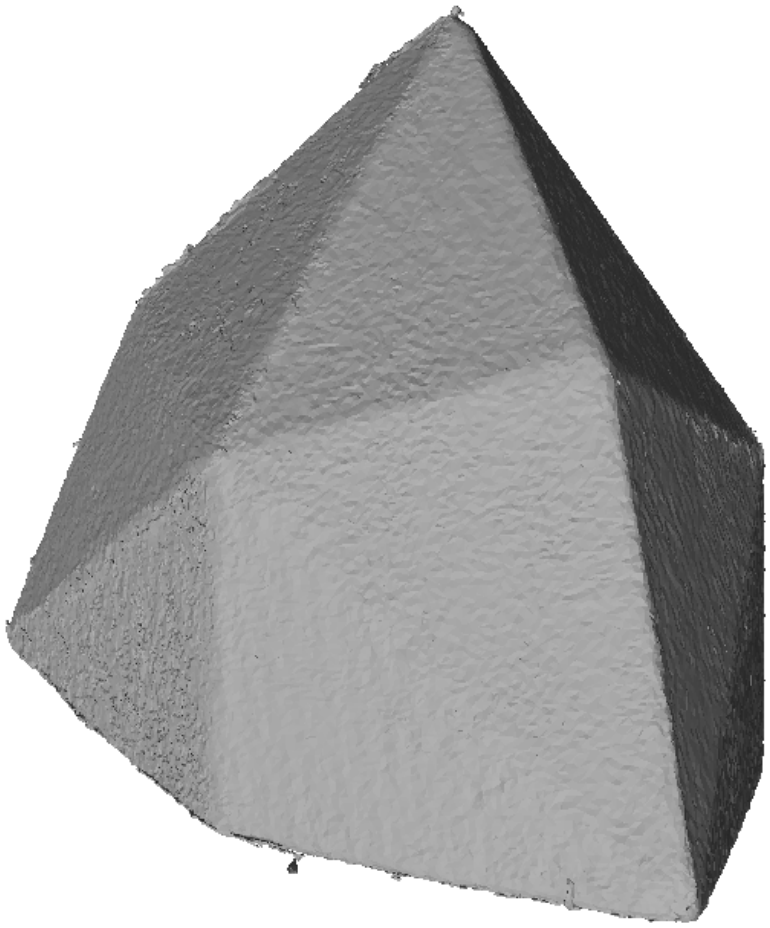


Рисунок 4.7 – Пример отсканированного трёхмерного объекта. На рисунке изображён кубик для изучения точечной симметрии и простых форм в курсе «Кристаллография» (T_d)

Осей 3-го порядка найдено 5 штук, оси под номерами 15 и 18 отличаются только направлением вектора оси, поэтому в действительности являются одной осью. Таким образом, найдены все 4 оси 3-го порядка.

Среднее значение $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$ составило 0.926 со стандартным отклонением 0.014. Полученное значение отличается от единицы. Это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, форма кубика не была идеальна (рис. 4.7). Во-вторых, вокселизация трёхмерной модели объекта вносит определённую погрешность, которая растёт с увеличением шага сетки разбиения. Например, при увеличении числа разбиений с $50 \times 50 \times 50$ до $80 \times 80 \times 80$ максимальное значение $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$, полученное для плоскости симметрии (1 строка табл. 4.4) составило 0.960, что немного выше полученного ранее. Среднее значение $\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$, полученное при разбиении $80 \times 80 \times 80$, составило 0.917 (стандартное отклонение 0.047), что даже ниже, полученного ранее значения. Увеличение числа разбиений повышают роль мелких дефектов исследуемого объекта, что приводит к увеличению значений

$\eta_{\hat{q}}^{3D}[\rho(\vec{r})]$ для одних операторов и уменьшения для других. Как видно из приведённого примера, стандартное отклонение, при росте числа разбиений с $50 \times 50 \times 50$ до $80 \times 80 \times 80$ выросло более чем в 3 раза.

Таким образом, показано, что представленный алгоритм автоматического определения степени инвариантности трёхмерных объектов эффективно работает на произвольных геометрических объектах.

4.6 Программное обеспечение для исследования псевдосимметрии кристаллов и конечных физических и геометрических систем

Изложенный в п. 4.1 и п. 4.2 алгоритмы расчёт степени инвариантности электронной плотности кристалла, а также всевозможных конечных физических и геометрических систем, относительно заданной операции симметрии был реализован в авторском комплексе программ *PseudoSymmetry* [121; 159]. Данный программный комплекс содержит полезные инструменты для исследования различных геометрических особенностей атомных структур кристаллов. Ниже приведён программ, входящих в программный комплекс *PseudoSymmetry* с кратким перечислением их основных возможностей

PseudoSymmetry – консольное приложение, предназначенное для проведения исследований псевдосимметрических особенностей кристаллов, анализ координационных полиэдров и многое другое. Поддерживает выполнение сценариев обработки данных.

PseudoSymmetry Launcher – интерактивная оболочка для запуска программы *PseudoSymmetry*. В программе *PseudoSymmetry Launcher* реализованы возможности редактирования, просмотра и запуска командных файлов программы *PseudoSymmetry*.

PseudoSymmetry Studio – интерактивная среда, позволяющая проводить исследования псевдосимметрических особенностей атомных структур кристаллов. Расчёты производятся на основе функционала электронной плотности. Основные возможности программы *PseudoSymmetry Studio* перечислены ниже:

- Расчёт степени инвариантности электронной плотности кристалла относительно заданного оператора преобразования координат.

- Уточнение трансляционной компоненты оператора преобразования координат. Осуществляется поиск трансляционной компоненты оператора преобразования координат, отвечающей локальному максимуму степени инвариантности электронной плотности кристалла (п. 4.1).
- Расчёт карты распределения степени инвариантности электронной плотности кристалла для заданной матрицы обобщённого поворота.
- Поиск трансляционных компонент, соответствующих локальным максимальным значениям степени инвариантности электронной плотности для заданной матрицы обобщённого поворота.
- Расчёт атомных смещений для заданных операторов преобразования.
- Вычисления по выбору пользователя могут выполняться только на центральном процессоре с применением параллельных вычислений на системах с общей памятью (*OpenMP*) либо на графических процессорах с использованием технологий *CUDA*.

Polyhedron – программа для исследования псевдосимметрических особенностей координационных полиэдров. Кратко возможности программы перечислены ниже:

- Количественная оценка степени подобия двух полиэдров на основе их геометрических параметров.
- Количественная оценка степени подобия двух полиэдров на основе их функций электронных плотностей.
- Автоматическое определение типа координационного полиэдра на основе базы данных стандартных полиэдров.
- Расчёт степени подобия КП может быть осуществлён, как для заданных в базе данных стандартных полиэдров, так и для произвольных КП, заданных пользователем. Например, возможно проведение сравнительного анализа между КП одной атомной структуры, либо принадлежащим разным атомных структурам.
- Вычисления по выбору пользователя могут выполняться только на центральном процессоре с применением параллельных вычислений на системах с общей памятью (*OpenMP*) либо на графических процессорах с использованием технологий *CUDA*.

Symmetry3D – программа для исследования псевдосимметрических особенностей трёхмерных объектов. Трёхмерный объект задаётся в виде стандартного STL-файла. Возможности программы перечислены ниже:

- Поиск элементов симметрии и их пространственной ориентации.
- Определение вероятной точечной группы симметрии трёхмерного объекта.
- Построение симметрограмм трёхмерного объекта.
- Вычисления по выбору пользователя могут выполняться только на центральном процессоре с применением параллельных вычислений на системах с общей памятью (*OpenMP*) либо на графических процессорах с использованием технологий *CUDA*.

AtomInfo – база данных атомов. Содержит информацию о степени окисления, электронных оболочках, координации, спиновые состояния, ионном и атомном радиусе.

Bonds – база данных межатомных расстояний, предназначенная для автоматического формирования координационных полиэдров в программе *Polyhedron*.

Charge – программа для анализа заряда элементарной ячейки кристалла. Работает с CIF-файлами. Позволяет в интерактивном режиме рассчитывать заряд всей элементарной ячейки или выбранной группы атомов.

Polyhedra editor – база данных стандартных полиэдров, используемых в программе *Polyhedron*. В настоящее время база данных содержит 23 стандартных полиэдра с числом вершин в диапазоне от 3 до 12.

Radii – база данных ионных и Ван-дер-Ваальсовых радиусов.

CIF-Database – программа автоматически формирует базу данных из CIF-файлов, имеющихся на ПК. В базе данных индексируются CIF-файлы, содержащие информацию об атомной структуре и рентгеноструктурном эксперименте. В программе реализованы следующие возможности:

- Быстрый поиск CIF-файла.
- Просмотр CIF-файла в различных программах: *Notepad*, *Mercury* и т.д. Список программ задаётся пользователем.

- Создание таблиц для публикации рентгеноструктурных данных (поддерживаются два языка: русский и английский).
- Быстрое открытие рентгеноструктурного эксперимента в *WinGX* [260].
- Копирование выделенных CIF-файлов в один каталог.
- Возможность хранения дополнительной информации о CIF-файле: CSD код структуры или кода депонирования, названия статьи, пути к файлу статьи на ПК и т.д.

К настоящему моменту времени комплекс программ *PseudoSymmetry* используется рядом исследовательских коллективов в Российской Федерации и за рубежом. Согласно данным, приведённым в *Scopus*, результаты их исследований опубликованы в таких научных журналах, как *Acta Crystallographica Section B*, *International Journal of Modern Physics B*, *Journal of Applied Physics*, *Crystallography Reports*, *Iranian Journal of Physics Research*, *Journal of Alloys and Compounds* [262—267].

ГЛАВА 5. Применение методов анализа координационных полиэдров в кристаллохимическом анализе некоторых комплексных соединений NTP

Данная глава содержит результаты рентгеноструктурного анализа ряда комплексов органофосфоновых кислот, для которых был применены представленные в данной работе методы количественного описания атомных структур кристаллов. Комплексы органофосфоновых кислот являются перспективными материалами в области ингибиторов коррозии сталей и солеотложений. Кроме того, данные вещества проявляют себя как эффективные бактерициды с низкой токсичностью для человека.

Автором диссертации выполнен рентгеноструктурный анализ всех, описанных в этой главе кристаллов, проведены исследования атомных структур этих кристаллов методами степени подобия КП и степени инвариантности электронной плотности. Образцы для исследования были предоставлены к.х.н. Ф.Ф. Чаусовым (г. Ижевск).

В этой главе предлагается классическую схему проведения рентгеноструктурного анализа атомной структуры монокристалла дополнить методами количественного анализа на основе структурных дескрипторов, описанных в главах 3 и 4.

Псевдосимметрия довольно распространена в мире кристаллов [98], поэтому важно проводить исследование каждой новой атомной структуры кристалла на её наличие. Кристаллы, для которых была обнаружена высокая степень инвариантности электронной плотности, могут испытывать структурные фазовые переходы [73; 74; 76; 86; 103; 114; 119]. Наличие сильной псевдосимметрии является необходимым условием (но не достаточным [74; 103—105; 111]) структурного фазового перехода второго рода. В любом случае кристаллы с сильной псевдосимметрией целесообразно подвергать дополнительным исследованиям, позволяющим выявить возможные фазовые переходы и их температуры. Например, можно провести дополнительное исследование кристалла методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, расчёт степени инвариантности электронной плотности кристалла позволяет проверить корректность выбора пространственной группы симметрии кристалла (см. п. 4.3).

Применение методов степени подобия КП позволяет автоматизировать и унифицировать процедуру описания КП при кристаллохимическом анализе. Зачастую некоторые КП в реальных кристаллах достаточно сложно идентифициро-

вать. Разные авторы могут по-разному описывать такие КП. Применение расчётных методов, основанных на структурных дескрипторах, минимизирует случаи неоднозначного выбора КП и исключает влияние человеческого фактора.

Появление в арсенале исследователя «числа» (количественного метода) позволяет однозначно проводить сравнительный кристаллохимический анализ как внутри одной кристаллической структуры, так и сравнивать изоструктурные кристаллы между собой.

5.1 Хелатные комплексы свинца(II) с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой

Рассмотрим особенности атомной структуры нитрило-трис-метиленфосфонато-свинца(II) [$Pb\{\mu^5\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}$] (**IIa**) и декагидрата бис(нитрило-трис-метиленфосфонато)-аква-плюмбата(II) тетранатрия $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\text{-}\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]\cdot 10H_2O$ (**IIb**). Соединения IIa и IIb являются комплексами нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $N(CH_2PO_3)_3H_6$ (**NTP**) [268].

Монокристаллы IIa и IIb были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [216]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму.

Первичные фрагменты структур IIa и IIb найдены прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов [216]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC: IIa –1456700, IIb – 1456699. Параметры РСА экспериментов для кристаллов IIa и IIb приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов свинца(II) с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой

Параметр	Значение	Значение
Формула	IIa – $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$	IIb – $C_6H_{40}N_2Na_4O_{30}P_6Pb_2$
M	504.22	1312.56
Сингония, Z	триклинная, 2	
Пр. гр.	$P\bar{1}$	
T, K	293(2)	

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 5.1

Параметр	Значение	Значение
a, Å	5.9476(2)	10.8942(3)
b, Å	8.4998(4)	13.1882(4)
c, Å	11.2242(4)	14.0016(4)
α, °	80.953(3)	65.885(3)
β, °	81.255(3)	82.401(2)
γ, °	75.052(4)	83.143(2)
V, $Å^3$	537.69(4)	1815.23(10)
D_x, $г·см^{-3}$	3.114	2.401
μ, mm^{-1}	16.174	9.677
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.253 / 0.713	0.254 / 0.495
Учет поглощения	Аналитический [269]	Аналитический (Гаусс)
F(000)	468	1256
Размер кристалла, мм	0.1055 × 0.0837 × 0.0251	0.216 × 0.158 × 0.079
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S / MoKα, λ= 0.71073 / Графит / ω-сканирование	
Диапазон θ, °	3.702 - 28.276	3.359 - 33.106
Диапазон индексов	$-7 \le h \le 7$ $-11 \le k \le 11$ $-14 \le l \le 14$	$-16 \le h \le 15$ $-20 \le k \le 18$ $-20 \le l \le 21$
Измерено рефлексов, всего / независимых / с $I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	7102 / 2625 / 2447 / 0.0601	37236 / 12373 / 10956 / 0.0292
Число уточнямых параметров	158	508
GOOF	1.057	1.091
R-факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0258$ $wR_2 = 0.0496$	$R_1 = 0.0244$ $wR_2 = 0.0512$
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0325$ $wR_2 = 0.0509$	$R_1 = 0.0304$ $wR_2 = 0.0535$
Δρ(min/max), $e·Å^{-3}$	-2.254 / 1.591	-1.592 / 1.627

Фрагмент структуры IIa изображён на рис. 5.1. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 5.2, водородные связи – в табл. 5.3. Подробные таблицы, содержащие координаты атомов (табл. П8), длины связей (табл. П9), валентные углы (табл. П10) и водородные связи (табл. П11), приведены в Приложении.

В отличие от [180], в структуре IIa молекула NTP входит в форме цвиттериона: атом азота протонирован и не принимает участия в координации Pb. Каждая фосфонатная группа (PO_3) монопротонирована. Все PO_3-группы кристаллографически не эквивалентны между собой и симметрично независимы.

NTP в комплексе IIa выступает как гептадентатный мостиковый лиганд, связывающий пять атомов свинца. Расстояния P–O составляют в среднем 1.52(3) Å,

Таблица 5.2 – Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре [Pb{μ^5-NH($CH_2PO_3H)_3$}] (IIa)

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Pb1–O3	2.361(4)	N1–C2	1.510(8)	P1–O3	1.496(5)
Pb1–O5^{i}	2.438(5)	N1–C3	1.495(8)	P2–O4^{H}	1.563(4)
Pb1–O5^{ii}	3.123(5)	C1–P1	1.822(6)	P2–O5	1.508(5)
Pb1–O6^{ii}	2.943(4)	C2–P2	1.819(6)	P2–O6	1.511(5)
Pb1–O6^{iii}	2.494(5)	C3–P3	1.818(6)	P3–O7^{H}	1.560(5)
Pb1–O8^{iv}	2.706(5)	P1–O1^{H}	1.570(4)	P3–O8	1.496(5)
Pb1–O9^{v}	2.727(5)	P1–O2	1.511(4)	P3–O9	1.502(5)
N1–C1	1.512(8)				
Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
O5^{i}–Pb1–O9^{v}	176.95(11)	C1–N1–C3	112.3(4)	O9–P3–C3	104.6(2)
O3–Pb1–O8^{iv}	72.11(11)	C2–N1–C3	113.2(3)	O1^{H}–P1–O2	109.2(2)
O8^{iv}–Pb1–O5^{ii}	88.92(10)	O1^{H}–P1–C1	105.92(19)	O1^{H}–P1–O3	109.6(3)
O5^{ii}–Pb1–O6^{ii}	49.38(10)	O2–P1–C1	107.7(2)	O2–P1–O3	119.4(3)
O6^{ii}–Pb1–O6^{iii}	75.70(10)	O3–P1–C1	104.1(2)	O4H–P2–O5	111.7(3)
O6^{iii}–Pb1–O3	81.58(11)	O4^{H}–P2–C2	101.29(19)	O4^{H}–P2–O6	112.5(2)
N1–C1–P1	114.9(3)	O5–P2–C2	104.1(2)	O5–P2–O6	114.5(3)
N1–C2–P2	118.8(3)	O6–P2–C2	111.6(2)	O7^{H}–P3–O8	105.9(3)
N1–C3–P3	115.3(3)	O7^{H}–P3–C3	107.46(19)	O7^{H}–P3–O9	112.7(2)
C1–N1–C2	112.5(3)	O8–P3–C3	107.44(19)	O8–P3–O9	118.2(3)

Симметрично эквивалентные позиции: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, -y, -z-1$; (iii) $-x-1, -y, -z$; (iv) $-x, -y-1, -z$; (v) $-x-1, -y-1, -z$.

^{H} – Протонированный атом кислорода.

при этом среднее расстояние P–O для протонированных атомов O (1.56(4) Å) существенно отличается от P–O для непротонированных атомов (1.50(2) Å). Валентные углы в PO_3-группах (в среднем 109(5)°) соответствуют тетраэдрическому углу. Углы C–N–C (в среднем 112.6(4)°) и N–C–P (в среднем 116.3(18)°) существенно превышают тетраэдрический угол, вероятнее всего, из-за напряжений в молекуле NTP.

Координационный полиэдр Pb(II) представляет собой сильно искажённую пентагональную бипирамиду. Расстояния Pb–O варьируют от 2.361(4) до 3.123(5) Å. Угол O–Pb–O между связями с аксиальными атомами O составляет 176.95(11)°, углы между аксиальными и экваториальными связями – 69.53(10)°–99.62(10)°, между связями с экваториальными атомами O – 49.38(10)°–88.92(10)°(в среднем 73(13)°). Координационные полиэдры соседних атомов свинца соединены общими рёбрами O5–O5^{ii} и O6^{ii}–O6^{iii}, формируя

Таблица 5.3 – Водородные связи в структуре [Pb{μ^5-NH(CH$_2$PO$_3$H)$_3$}] (IIa)

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, °
O4–H4···O8^{vi}	0.82	1.8	2.598(4)	164
O7–H7···O9^{vii}	0.82	1.78	2.574(5)	163
N1–H10···O2^{viii}	0.69(5)	2.23(5)	2.797(4)	140(5)

Симметрично эквивалентные позиции: (vi) $x, y-1, z$; (vii) $-x+2, -y+2, -z$; (viii) $-x+1, -y+2, -z+1$.

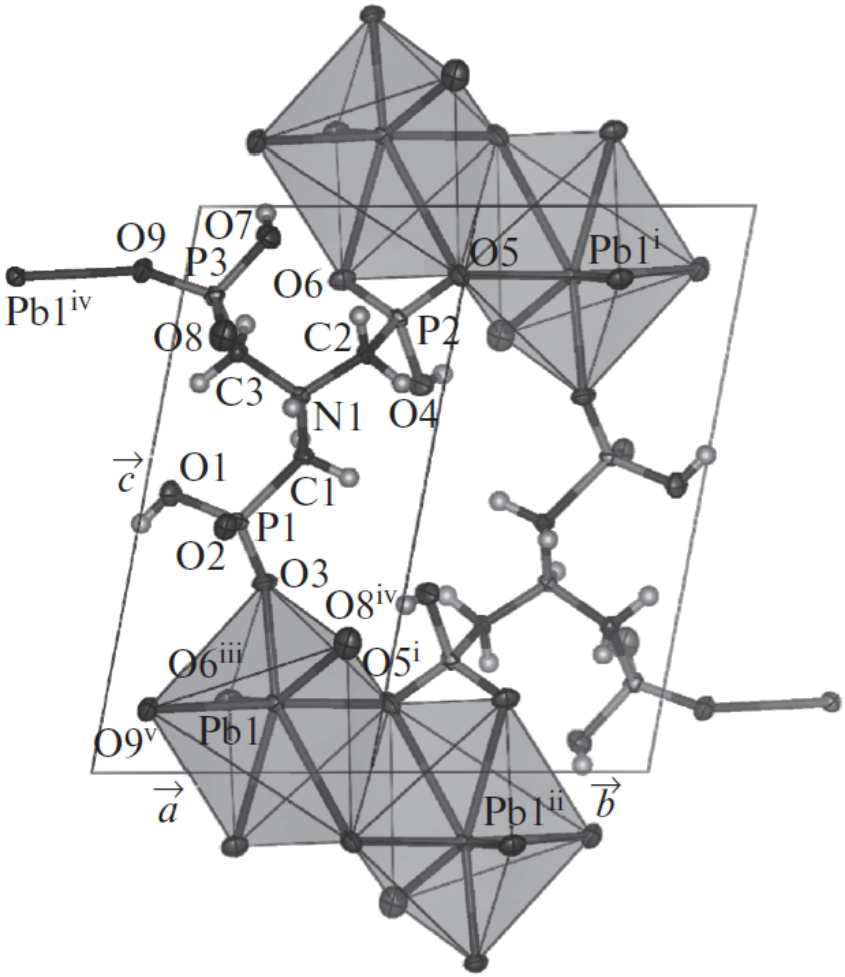


Рисунок 5.1 – Фрагмент структуры $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (проекция на плоскость (110))

таким образом простирающиеся в направлении оси *a* цепи атомов Pb, связанных друг с другом кислородными мостиками. Четырёхчленные циклы Pb–O–Pb–O представляют собой центросимметричные параллелограммы.

Кристаллическая упаковка IIa отличается от упаковки ранее изученных комплексов *d*-металлов с протонированной NTP [165; 166; 270—275]. Структура IIa представляет собой координационный 3D-полимер. Наряду с четырехчленным внутримолекулярным циклом P2^{ii}–O5^{ii}–Pb1–O6^{ii} в структуре присутствуют восьмичленный межмолекулярный цикл Pb1–O9^{v}–P3^{v}–O8^{v}–Pb1^{v}–O5^{iii}–P2^{iii}–O6^{iii} и

три 16-членных межмолекулярных цикла: Pb1–O5^{i}–P2^{i}–C2^{i}–N1^{i}–C1^{i}–P1^{i}–O3^{i}–Pb1^{i}–O5–P2–C2–N1–C1–P1–O3, Pb1–O9^{v}–P3^{v}–C3^{v}–N1^{v}–C1^{v}–P1^{v}–O3^{v}–Pb1^{v}–O9–P3–C3–N1–C1–P1–O3, Pb1–O8^{iv}–P3^{iv}–C3iv–N1^{iv}–C1^{iv}–P1^{iv}–O3^{iv}–Pb1^{iv}–O9–P3–C3–N1–C1–P1–O3.

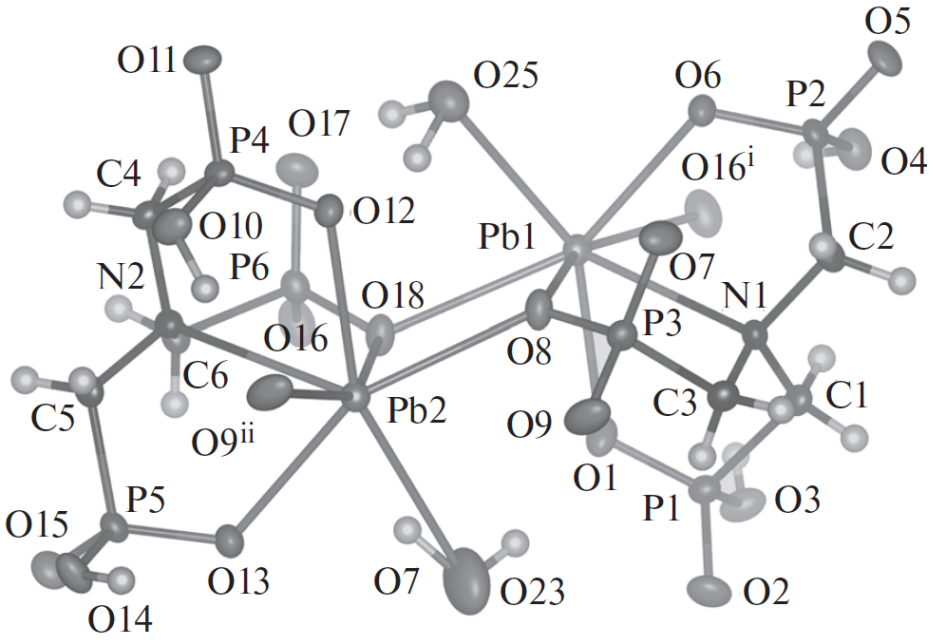


Рисунок 5.2 – Строение комплексного аниона $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$, входящего в структуру IIb

Структура комплексного иона $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$, входящего в структуру IIb, изображена на рис. 5.2. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 5.4 и 5.5, водородные связи – в табл. 5.6. Подробная информация о координатах атомов (табл. П12), межатомных расстояниях (табл. П13), валентных углах (табл. П14) и водородных связях (табл. П15) приведена в Приложении.

В каждой молекуле NTP атом азота депротонирован и участвует в координационной связи Pb–N; две фосфонатные группы монопротонированы, а одна полностью депротонирована; в координации атома Pb принимает участие только один атом кислорода каждой PO_3-группы. NTP в комплексе IIb выступает как тетрадентатный мостиковый лиганд, связывающий три атома свинца: Pb1 и Pb2 одного комплекса и один атом Pb соседнего комплекса. Среднее расстояние P–O (1.52(3) Å), расстояние P–O для протонированных (в среднем 1.57(5) Å) и непротонированных атомов O (в среднем 1.504(21) Å), валентные углы в PO_3-группах (в среднем 109.4(36)°) существенно не отличаются от соответствующих параметров для комплекса IIa. Углы C–N–C (в среднем 110.8(8)°) и N–C–P (в среднем 113.5(8)°) от-

Таблица 5.4 – Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb)

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Pb1–N1	2.775(4)	N1–C1	1.477(6)	N2–C4	1.476(5)
Pb1–O1	2.530(3)	N1–C2	1.478(5)	N2–C5	1.476(6)
Pb1–O6	2.516(3)	N1–C3	1.471(6)	N2–C6	1.478(6)
Pb1–O8	2.374(3)	C1–P1	1.827(5)	C4–P4	1.801(4)
Pb1–O16^{i}	2.798(4)	C2–P2	1.801(4)	C5–P5	1.815(4)
Pb1–O18	2.787(3)	C3–P3	1.812(4)	C6–P6	1.817(4)
Pb1–O25^{W}	2.760(3)	P1–O1	1.504(4)	P4–O10^{H}	1.573(4)
Pb2–N2	2.755(4)	P1–O2	1.499(3)	P4–O11	1.496(3)
Pb2–O8	2.637(3)	P1–O3^{H}	1.564(4)	P4–O12	1.515(3)
Pb2–O9^{ii}	2.748(4)	P2–O4^{H}	1.586(4)	P5–O13	1.506(3)
Pb2–O12	2.534(3)	P2–O5	1.490(4)	P5–O14^{H}	1.572(4)
Pb2–O13	2.563(3)	P2–O6	1.504(3)	P5–O15	1.499(4)
Pb2–O18	2.372(3)	P3–O7	1.517(3)	P6–O16	1.515(4)
Pb2–O23^{W}	2.993(4)	P3–O8	1.525(4)	P6–O17	1.517(3)
P3–O9	1.515(4)	P6–O18	1.525(4)		
Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
O8–Pb1–O16^{i}	155.24(9)	C2–N1–C3	110.1(3)	O17–P6–C6	109.61(16)
N1–Pb1–O1	67.33(9)	C4–N2–C5	109.7(3)	O18–P6–C6	105.23(15)
O1–Pb1–O18	74.75(9)	C4–N2–C6	110.5(3)	O1–P1–O2	115.09(17)
O18–Pb1–O25^{W}	73.97(9)	C5–N2–C6	112.2(3)	O1–P1–O3H	112.25(16)
O25^{W}–Pb1–O6	77.92(9)	O1–P1–C1	106.55(17)	O2–P1–O3H	107.95(17)
O6–Pb1–N1	69.61(9)	O2–P1–C1	110.70(16)	O4^{H}–P2–O5	108.42(17)
O18– Pb2–O9^{ii}	154.20(9)	O3^{H}–P1–C1	103.72(15)	O4H–P2–O6	109.11(16)
N2–Pb2–O12	68.95(8)	O4^{H}–P2–C2	107.06(16)	O5–P2–O6	117.76(18)
O12–Pb2–O8	73.69(9)	O5–P2–C2	107.63(16)	O7–P3–O8	110.35(17)
O8–Pb2–O23^{W}	84.53(9)	O6–P2–C2	106.36(16)	O7–P3–O9	112.94(16)
O23^{W}–Pb2–O13	68.98(9)	O7–P3–C3	110.99(16)	O8–P3–O9	112.20(17)
O13–Pb2–N2	67.35(9)	O8–P3–C3	104.66(15)	O10^{H}–P4–O11	107.34(16)
N1–C1–P1	113.34(19)	O9–P3–C3	105.26(17)	O10^{H}–P4–O12	109.10(16)
N1–C2–P2	114.65(19)	O10–P4–C4	107.72(16)	O11–P4–O12	118.08(17)
N1–C3–P3	113.1(3)	O11–P4–C4	107.73(16)	O13–P5–O14^{H}	110.12(17)
N2–C4–P4	112.4(2)	O12–P4–C4	106.47(15)	O13–P5–O15	116.78(17)
N2–C5–P5	114.4(2)	O13–P5–C5	107.71(16)	O14^{H}–P5–O15	108.43(17)
N2–C6–P6	113.0(3)	O14–P5–C5	103.53(16)	O16–P6–O17	112.72(17)
C1–N1–C2	110.4(3)	O15–P5–C5	109.45(16)	O16–P6–O18	112.79(16)
C1–N1–C3	111.7(3)	O16–P6–C6	105.27(16)	O17–P6–O18	110.77(17)

Симметрично эквивалентные позиции: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x, -y, -z-1$.

^{H} – Протонированный атом кислорода.

^{W} – Молекула воды.

Таблица 5.5 – Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в КП натрия структуры $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb)

Связь	d, Å	Угол	ω, °
Na1–O	2.300(4)–2.599(4)	O–Na1–O	130.38(13)–147.14(12); 94.22(11)–115.90(12)
Na2–O	2.348(4)–2.567(12)	O–Na2–O	180.00(11)–180.00(19); 74.63(16)–105.37(16)
Na3–O	2.373(13)–2.614(5)	O–Na3–O	166.83(15)–176.32(13); 78.49(18)– 95.42(12)
Na4–O	2.380(4)–2.454(3)	O–Na4–O	180.00(9)–180.00(10); 77.19(9)–102.81(9)
Na5–O	2.347(4)–2.789(5)	O–Na5–O	145.55(13)–170.87(15); 64.26(11)–111.82(12)

клоняются от тетраэдрического угла меньше, чем в комплексе IIa; можно полагать, что напряжения в молекуле лиганда в комплексе IIb также существенно меньше.

Координационные полиэдры Pb(II) также представляют собой искажённые пентагональные бипирамиды; Pb–O = 2.372(3)–2.993(4), Pb–N = 2.755(4)–2.775(4) Å. Углы O–Pb–O между связями с аксиальными атомами O составляют 154.20(9)°–155.24(9)°; между аксиальными и экваториальными – 71.34(8)°–127.20(8)°. Углы между связями Pb с экваториальными атомами O варьируют от 67.33(9)°до 84.53(9)°(в среднем 73(5)°). Координационные полиэдры Pb1 и Pb2 соединены общим ребром O8–O18.

При образовании комплексного иона $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$ замыкаются шесть внутримолекулярных хелатных циклов Pb–N–C–P–O, каждые три из которых имеют общую связь Pb–N; циклы существенно неплоские: торсионные углы N–C–P–O равны 26.61(6)°–67.33(6)°.

Структура комплекса IIb имеет сходство со структурой ранее изученных комплексов *d*-металлов (Zn, Cu, Co) с полностью депротонированной NTP [165; 180; 271; 272], также имеющих димерную структуру с образованием цикла M–O–M–O. Однако, в ранее известных структурах четырёхчленный цикл плоский и его центр совпадает с положением центра инверсии.

Комплекс IIb низкосимметричен, а цикл Pb–O–Pb–O заметно не плоский: торсионный угол Pb–O–Pb–O равен 2.07(3)°. Координационные полиэдры Pb1 и Pb2 значительно отличаются друг от друга: различия соответственных углов O–Pb–O составляют 1.37(18)°–10.84(18)°. Для атомов Zn, Cu, Co в соответствующих

Таблица 5.6 – Параметры водородных связей в атомной структуре $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb)

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, °
O20–H13···O2^{viii}	0.845(2)	1.976(2)	2.813(3)	169.92(16)
O20–H14···O14^{iv}	0.900(2)	1.848(2)	2.739(3)	170.22(17)
O21–H17···O6	0.884(2)	1.898(2)	2.756(3)	163.07(17)
O21–H18···O2^{viii}	0.917(2)	2.037(2)	2.948(3)	171.91(17)
O27–H19···O13^{viii}	0.902(2)	1.982(2)	2.861(3)	164.40(16)
O27–H20···O11	0.889(2)	1.925(2)	2.813(3)	175.17(16)
O28–H21···O11^{vii}	0.795(3)	1.997(2)	2.783(3)	169.8(3)
O28–H22···O15^{iv}	0.918(3)	1.884(2)	2.779(4)	164.2(2)
O26–H24···O12^{v}	0.870(2)	1.8815(19)	2.749(3)	174.78(19)
O22–H28···O1^{viii}	0.85(1)	1.97(1)	2.788(4)	162(3)
O19–H29···O2^{x}	0.804(2)	1.986(2)	2.779(3)	168.70(18)
O19–H30···O5^{ix}	0.796(2)	1.977(2)	2.743(3)	161.44(18)
O29–H31···O15^{iii}	0.85(1)	2.05(1)	2.886(4)	167(3)
O29–H32···O4^{vi}	0.85(1)	2.12(1)	2.961(4)	171(4)
O25–H36···O17	0.968(2)	1.852(2)	2.801(3)	166.07(16)

Симметрично эквивалентные позиции: (iii) $x+1, y+1, z$; (iv) $-x, -y, -z+1$; (v) $-x+2, -y+1, -z$; (vi) $x-1, y-1, z$; (vii) $-x+1, -y, -z+1$; (viii) $x+1, y, z$; (ix) $-x+2, -y+2, -z$; (x) $-x+1, -y+2, -z$.

комплексах к.ч. = 5, а КП – искажённая тригональная бипирамида. КЧ = 7 для Pb(II) объясняется большим ковалентным радиусом.

Аналогичные комплексы Zn, Cu, Co имеют островную структуру, а комплекс IIb благодаря координации Pb с атомом кислорода соседнего комплекса образует лестничный координационный полимер, в котором соседние комплексные ионы образуют восьмичленные циклы O16–P6–O18–Pb1–O16^{i}–P6^{i}–O18^{i}–Pb1^{i} и O9–P3–O8–Pb2–O9^{i}–P3^{i}–O8^{i}–Pb2^{i}. Ещё одна позиция в координационной сфере Pb(II) занята молекулой H_2O.

Кристаллическая упаковка IIb (рис. 5.3) включает в себя ленты комплексных ионов $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$, идущие вдоль оси *c* в плоскости (200), и слои гидратированных ионов Na^+, параллельные плоскостям (100). Координационные полиэдры иона Na1 – искаженная тетрагональная пирамида (Na–O = 2.248(4)–2.599(4) Å, геометрический параметр $\tau = 0.28$ [142]), ионов Na2–Na5 – искажённые октаэдры (Na–O = 2.347(4)–2.789(5) Å, O–Na–O = 145.55(13)°–180.00(11)°и 76.72(13)°– 105.37(16)°). В КП иона Na3 одна, а в КП иона Na2 – две молекулы воды разупорядочены, каждая между двумя позициями с заселен-

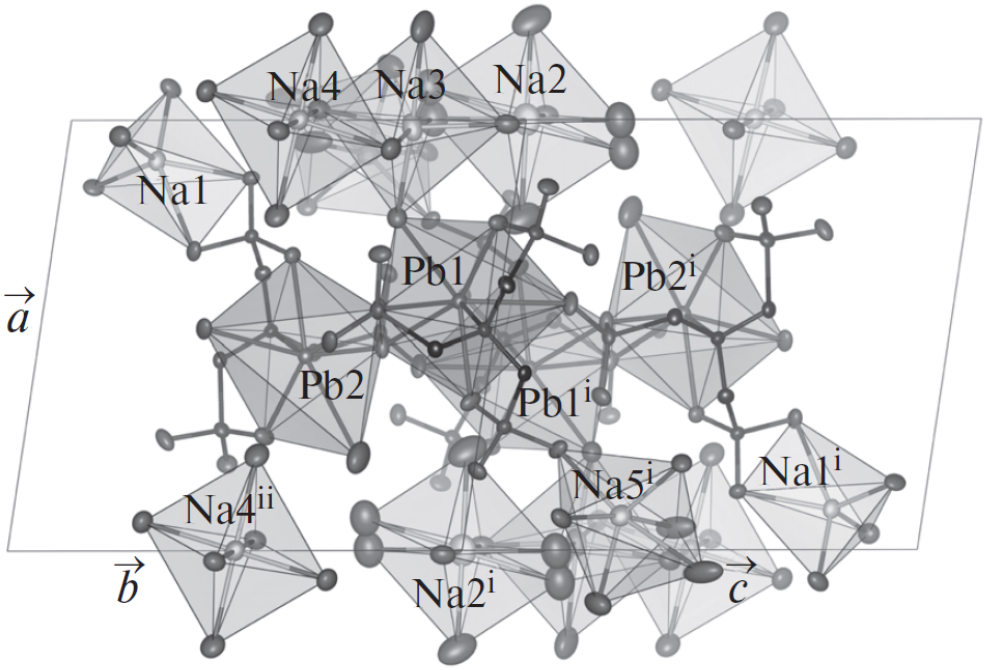


Рисунок 5.3 – Кристаллическая упаковка IIb в полиэдрах Pb и Na (проекция на плоскость (011)). Атомы водорода не показаны

ностью 0.41 и 0.59, отстоящими друг от друга на 0.84(2) Å. Координационный полиэдр иона Na3 соединён с КП ионов Na2 и Na4 общими рёбрами.

Координационные полиэдры ионов Na1, Na3 и Na5 включают в себя атомы кислорода групп PO_3; во всех вершинах КП ионов Na2 и Na4 находятся молекулы воды. Ионы Na1, Na3 и Na5 занимают общие позиции с кратностью 2, ионы Na2 и Na4 – позиции в с кратностью 1. Элементарная ячейка включает в себя две формульные единицы: два комплексных иона $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$ и восемь гидратированных ионов Na^+.

Углы O–Pb–O для IIa существенно отличаются от IIb: различие соответственных углов составляет 4.64(20)°–18.40(20)°. В качестве универсального критерия подобия КП атомов Pb(II), учитывающего отклонения друг от друга как расстояний Pb–O, так и углов O–P–O, впервые был применён метод оценки степени подобия КП [216], описанный в п. 3.1.

Полученные значения степени подобия КП атомов Pb(II) в IIa и IIb приведены в табл. 5.7. Расчёты проводились в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121; 159; 234] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$. Диагональные элементы в таблице соответствуют степени подобия совпадающих КП и поэтому значения Ф тождественно равны единице. Наибольшее значение Ф соответствует степени подобия КП Pb1 полиэдру Pb2 в структуре IIb. Степень подобия КП Pb(II) относительно правильной пентагональной бипирамиды харак-

Таблица 5.7 – Значения степени подобия Ф для координационных полиэдров Pb(II) в структурах IIa и IIb

Эталонный КП ($\vec{s}_i$)	Исследуемые КП ($\vec{t}_i$)			
	Pb1 в IIa	Pb1 в IIb	Pb2 в IIb	Правильная пентагональная бипирамида
Pb1 в IIa	1.000	0.055(1)	0.071(1)	0.064(1)
Pb1 в IIb		1.000	0.309(1)	0.074(1)
Pb2 в IIb			1.000	0.058(1)

теризуется довольно низкими значениями, при этом Ф для Pb1 в IIa лежит между значений Ф для Pb1 и Pb2 в структуре IIb. Малые значения Ф для полиэдров Pb(II) в IIa и IIb и для двух полиэдров Pb(II) в IIb свидетельствуют о значительной асимметрии КП свинца(II), обусловленной всего скорее влиянием 6*s*-пары Pb(II) [216].

Таким образом, впервые показано, что в координационных соединениях Pb(II) с одним и тем же лигандом асимметрия локализации неподеленной 6*s*-пары Pb(II) уменьшается при участии в координации атома Pb(II) более электронодонорного центра молекулы лиганда (при замене O на N). С уменьшением асимметрии КП уменьшается и дисторсия, что проявляется, например, как уменьшение среднее расстояние Pb–L согласно теореме дисторсии В.С. Урусова [138]. Полученные результаты также хорошо согласуются с данными спектроскопических и термогравиметрических исследований [216].

Исследование атомных структур кристаллов IIa и IIb на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å для операции инверсии и трансляции. Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для IIa $\eta = 0.467(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.507, 0.269, 0.754)\}$ и $\{\bar{1}|(0.507, 0.269, 0.754)\}$. Здесь и в дальнейшем нами используется операторная форма записи преобразования симметрии [10; 71]. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы свинца, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии.

Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для кристалла IIb $\eta = 0.483(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.031, 0.000, 0.503)\}$ и $\{\bar{1}|(0.031, 0.000, 0.503)\}$. Степень инвариантности электронной плотности η для кристалла IIb немного превосходит аналогичное значение для IIa. Как и в случае

структуры IIa, в структуре IIb основной вклад в величину η вносится атомами свинца. Кроме этого, псевдосимметричные положения занимают атомы O1, O6, O8, O12, O13, O18 и Na3. Псевдотрансляция в IIb направлена практически вдоль оси *c* и составляет приблизительно половину соответствующей трансляции.

На основе проведённого анализа установлено, что атомные структуры кристаллов IIa и IIb не являются псевдосимметричными. На это указывает относительно невысокое значение $\eta < 0.5$ и малое количество атомов, занимающих псевдосимметричные позиции.

5.2 Структура бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-додекааква-тригидро-гексанатрий-европия(III)

Рассмотрим особенности координации иона Eu^{3+} в комплексе $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$ (**III**). Монокристаллы III были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [276]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для кристалла III приведены в табл. 5.8.

Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC 1527149.

Таблица 5.8 – Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III)

Параметр	Значение
Формула	$C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$
M	1092.09
Сингония, Z	триклинная, 2
Пр. гр.	$P\bar{1}$
T, K	100(2)
a, Å	11.0801(3)
b, Å	11.5992(3)
c, Å	14.6879(4)
α, °	70.096(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 5.8

Параметр	Значение
β, °	77.730(2)
γ, °	80.452(2)
V, Å^3	1725.38(9)
D_x, г·см$^{-3}$	2.102
μ, mm^{-1}	2.279
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.81537 / 1
Учет поглощения	Мультискан
F(000)	1090
Размер кристалла, мм	0.9 × 0.12 × 0.1
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoKα, λ= 0.71073 Å / MicroMax-003 / ω-сканирование
Диапазон θ, °	3.576 - 31.475
Диапазон индексов	-16 ≤ h ≤ 15 -16 ≤ k ≤ 16 -21 ≤ l ≤ 21
Измерено рефлексов, всего / независимых / с I > 2σ(I) / R_{int}	55124 / 10006 / 8530 / 0.0621
Число уточнямых параметров	530
GOOF	1.02
R-факторы для $F^2 > 2\ \sigma(F^2)$	R_1 = 0.0298 wR_2 = 0.0548
R-факторы для всех рефлексов	R_1 = 0.0422 wR_2 = 0.0569
Δρ(min/max), e·Å^{-3}	-0.771 / 0.807

Структура комплекса $EuNTP_2$ (рис. 5.4) представляет собой трёхмерный каркас, упаковка которого резко отличается от всех структур ранее изученных комплексов металлов с NTP [165; 166; 181; 270; 272; 274; 275; 277; 278]. Атом Eu имеет КЧ = 8, а его КП представляет собой искажённый *тригон-додекаэдр*. Напомним, что тригон-додекаэдр также называемый «додекадельтаэдр» или «бисдисфеноид», можно представить как сильно искажённую тригональную призму, дополненную двумя шапочными вершинами на боковых гранях. Грани тригон-додекаэдра представляют собой 12 равносторонних треугольников. Координаты восемь вершин тригон-додекаэдра инвариантны относительно точечной группы D_{2d}.

В двух вершинах КП находятся атомы азота двух молекул NTP, а в остальных – атомы кислорода шести различных групп PO_3. При этом образуются хелатные циклы: шесть пятичленных циклов Eu–O–P–C–N и шесть восьмичленных циклов Eu–O–P–C–N–C–P–O. В координации атомов Na принимают участие 11 атомов кислорода групп PO_3: по три атома кислорода групп P1, P3 и P5 и два атома кислорода группы P4. Атомы кислорода групп P2 и P6, не принимающие

участия в координации атома Eu, участвуют в межмолекулярных водородных связях.

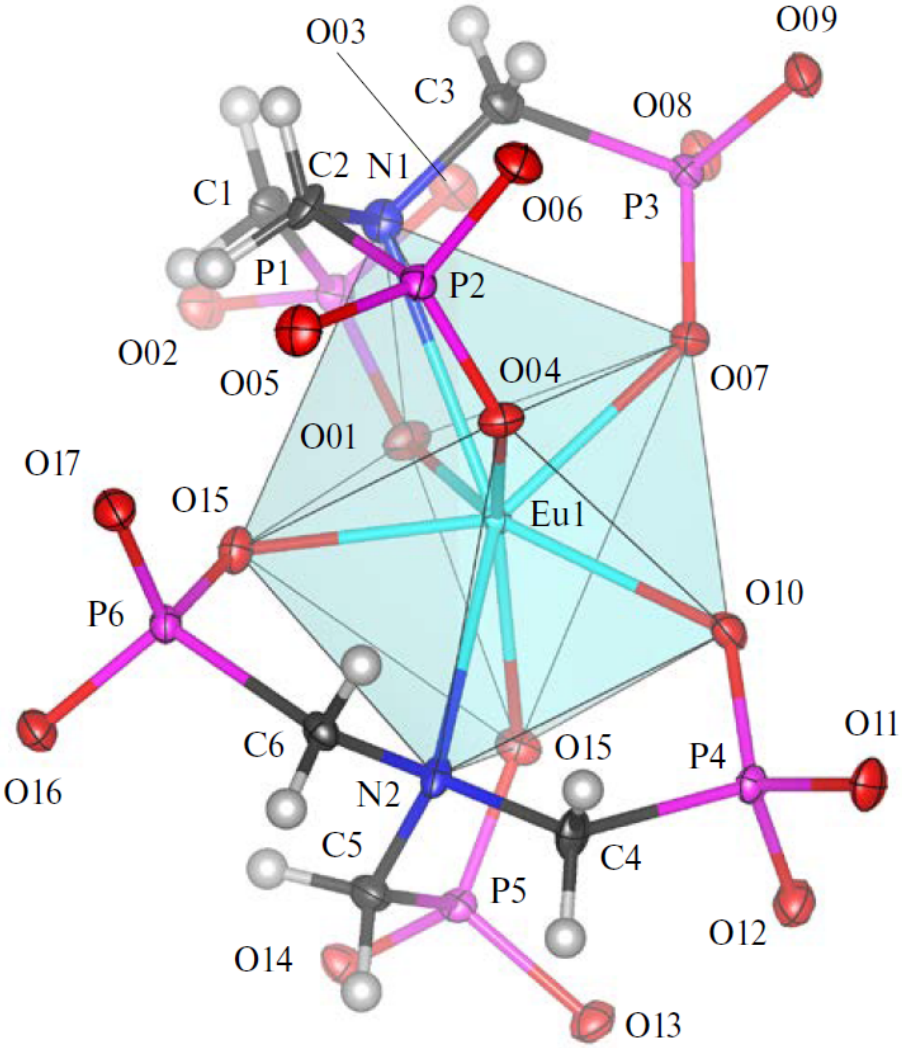


Рисунок 5.4 – Строение внутренней координационной сферы $EuNTP_2$

Некоторые межатомные расстояния, валентные и торсионные углы приведены в табл. 5.9. Подробные таблицы, содержащие координаты атомов (табл. П16), длины связей (табл. П17), валентные углы (табл. П18) и водородные связи (табл. П19) приведены в Приложении.

Различия расстояний P–O, обусловленные участием соответствующих атомов кислорода в координации Eu и Na, а также в H-связях с молекулами воды, не превосходят 0.067(6) Å, что не позволяет достоверно установить степень протонирования атомов кислорода путём сравнения со строением комплексов NTP с ранее известной структурой [165; 166; 270; 272; 274; 275; 277; 278].

Валентные углы C–N–C (в среднем 110.1(2)°) и C–P–O (в среднем 107.1(2)°) близки к тетраэдрическому углу; заметное отклонение углов O–P–O (в среднем 111.7(2)°) вызвано электростатическим отталкиванием атомов кисло-

Таблица 5.9 – Некоторые межатомные расстояния d (Å), валентные ω и торсионные τ углы (°) в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Eu1–N1	2.8252(19)	P1–O01	1.5210(16)	P4–O10	1.5291(17)
Eu1–N2	2.746(2)	P1–O02	1.5067(17)	P4–O11	1.5180(17)
Eu1–O01	2.3660(16)	P1–O03	1.5528(18)	P4–O12	1.5459(17)
Eu1–O04	2.3613(16)	P2–O04	1.5244(16)	$P5^{ii}$–O13	1.5773(16)
Eu1–O07	2.3564(17)	P2–O05	1.5744(18)	$P5^{iii}$–O14	1.5070(17)
Eu1–O10	2.3847(15)	P2–O06	1.5078(18)	P5–O15	1.5278(17)
Eu1–O15	2.4597(16)	P3–O07	1.5312(17)	P6–O16	1.5198(17)
Eu1–O18	2.3667(16)	$P3^{i}$–O08	1.5451(17)	P6–O17	1.5309(17)
N–C	1.484(3)–1.492(3)	$P3^{i}$–O09	1.5126(17)	P6–O18	1.5398(18)
C–P	1.814(2)–1.836(2)				
Na1–O(P)	2.432(2)–2.6103(19)	Na3–O(P)	2.405(2)	Na5–O(H)	2.358(2)–2.408(2)
Na1–O(H)	2.434(2)–2.2950(18)	Na3–O(H)	2.413(2)–2.526(2)		
Na2–O(P)	2.478(2)–2.6844(19)	Na4–O(P)	2.2740(18)–2.4768(18)	Na6–O(P)	2.297(2)–2.856(2)
Na2–O(H)	2.3145(19)–2.375(2)	Na4–O(H)	2.396(2)–2.574(2)	Na6–O(H)	2.3798(19)–2.439(2)
Валентный угол	ω, °	Валентный угол	ω, °	Валентный угол	ω, °
N1–Eu1–N2	134.19(6)	N1–Eu1–O01	67.97(5)	N2–Eu1–O18	67.37(5)
N1–Eu1–O07	68.36(6)	N2–Eu1–O10	70.96(6)	N2–Eu1–O15	67.94(5)
N1–Eu1–O04	69.05(5)	N2–Eu1–O04	80.22(6)	O07–Eu1–O10	71.84(5)
N1–Eu1–O18	75.97(6)			O01–Eu1–O15	76.14(5)
C–N–C	109.03(18)–111.66(18)	O–P–C	104.14(10)–111.56(11)	O–P–O	108.11(10)–116.64(10)
O–Na1–O	154.19(7)–165.79(6); 71.07(6)–122.28(7)	O–Na3–O	164.13(7)–172.69(7); 74.28(6)–108.61(7)	O–Na5–O	163.98(8); 113.60(7)–123.73(8); 78.44(7)–109.33(8)
O–Na2–O	145.10(7)–164.18(7); 58.08(6)–111.53(6)	O–Na4–O	163.84(7)–175.91(7); 77.50(6)–103.06(7)	O–Na6–O	158.22(8)–164.40(7); 75.37(6)–108.26(7)
Торсионный угол	τ, °	Торсионный угол	τ, °	Торсионный угол	τ, °
O01–Eu1–N1–C1	26.27(5)	O07–Eu1–N1–C3	1.46(5)	O15–Eu1–N2–C5	30.32(5)
O04–Eu1–N1–C2	33.42(5)	O10–Eu1–N2–C4	12.71(5)	O18–Eu1–N2–C6	42.07(5)

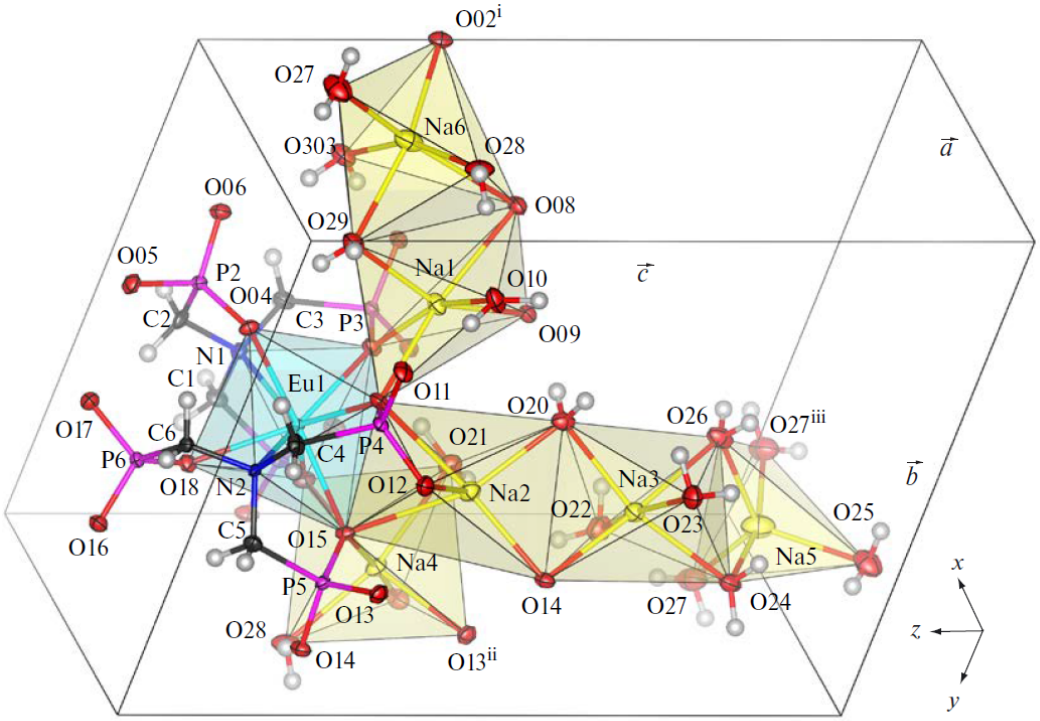
Симметрично эквивалентные позиции: (i) $-x,-y+1,-z+1$; (ii) $x+1,y,z$; (iii) $-x-1,-y+2,-z+1$.

рода. Валентные углы между смежными вершинами КП атома Eu составляют в среднем 79(12)°, что хорошо согласуется с углами для правильного тригондодекаэдра (65.0°–95.3°, в среднем 78.5°). Торсионные углы O–Eu–N–C имеют значительный разброс (1.46(5)°–42.07(5)°), что свидетельствует о значительной механической деформации молекул лиганда из-за ориентирующего действия иона европия. Деформация молекул лиганда в комплексе европия сопоставима с таковой в комплексе никеля [275] (O–Ni–N–C = 3.64(4)°–31.27(4)°) и намного больше, чем для комплекса кобальта [274] (O–Co–N–C = 10.31(6)°–19.85(6)°).

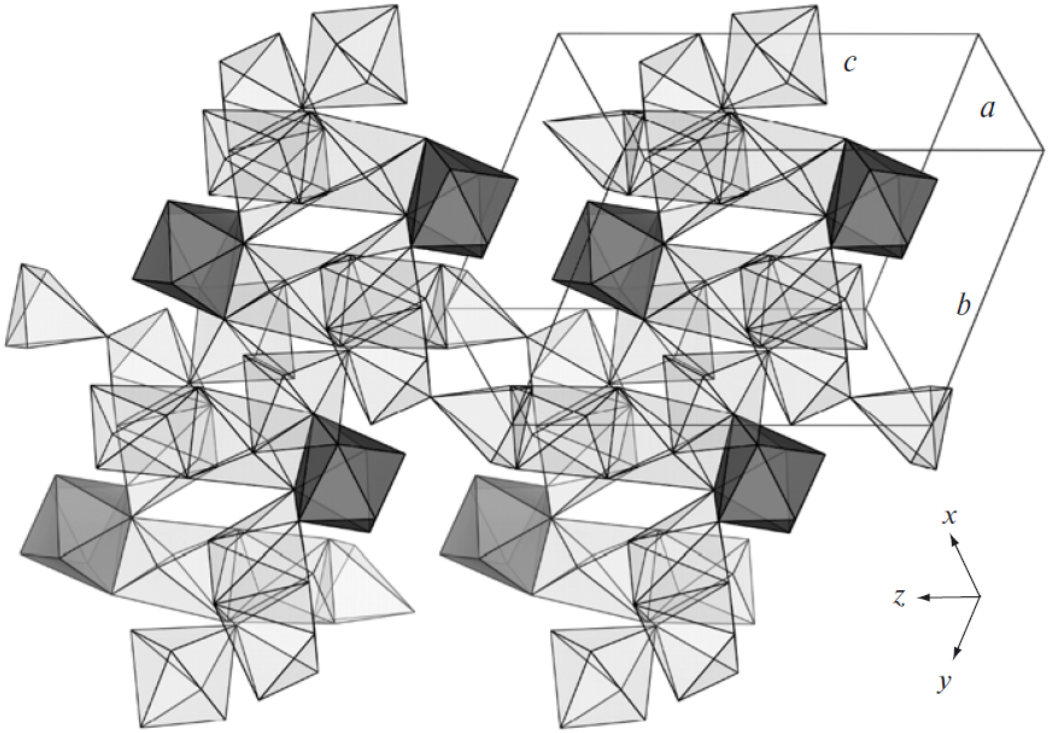
Валентные углы Eu–N–C (в среднем 108(3)°) находятся в хорошем соответствии с тетраэдрическим углом, что свидетельствует о локализации неподеленной электронной пары атома азота на линии связи N–Eu. Среднее расстояние Eu–N составляет 2.78(3), а Eu–O – 2.38(2) Å; разность $< \text{Eu–N} > - < \text{Eu–O} > = 0.40(5)$ Å, что хорошо согласуется с известными данными о расстояниях Ln–N и Ln–O в координационных соединениях [179; 279].

Координационные полиэдры европия окружены координированными ионами натрия, связанными друг с другом гидратными мостиками (рис. 5.5а). КП иона Na5 – искажённая тригональная бипирамида (геометрический параметр $\tau = 0.67$ [142]), во всех вершинах которой находятся мостиковые молекулы H_2O. КП остальных ионов Na – искаженные октаэдры. В КП иона Na1 четыре вершины заняты атомами O двух симметрично эквивалентных молекул NTP, а две (в осевом положении) – молекулами воды. КП иона Na2 содержит в трёх вершинах одной грани октаэдра атомы O молекулы NTP, ещё в одной – атом O соседней молекулы лиганда, а в двух смежных вершинах – мостиковые молекулы воды. В КП иона Na3 одна вершина занята атомом O молекулы NTP, а остальные пять – молекулами воды. В окружении иона Na4 – четыре атома кислорода четырёх соседних молекул NTP и две молекулы H_2O в осевом положении. В полиэдре Na6 два атома кислорода симметрично эквивалентных молекул NTP замещают две смежные вершины, в остальных находятся мостиковые молекулы H_2O. Полиэдры Na1 и Na2 имеют одну общую вершину O1. Все остальные КП ионов Na соединены друг с другом общими рёбрами: Na2 и Na3 – O11–O32; Na2 и Na4 – O21–O22; Na3 и Na5 – O26–O28; Na1 и Na6 – O5–O24. С КП атома Eu1 соединены полиэдры Na1 (по ребру O1–O4), Na2 (по ребру O1–O21) и Na4 (по ребру O18–O21).

Формульная единица комплекса $EuNTP_2$ асимметрична (группа симметрии C_1). Кристаллическая структура $EuNTP_2$ представляет собой непрерывную трёхмерную вязь КП ионов европия и натрия (рис. 5.5б), связанных друг с другом гидратными мостиками и водородными связями (табл. 5.10).



а)



б)

Рисунок 5.5 – Кристаллическая упаковка $EuNTP_2$: а) – одна из двух формульных единиц, симметричных относительно $\bar{1}$; симметрически эквивалентные позиции: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x-1, -y+1, -z+1$; б) – трёхмерная вязь координационных полиэдров Eu (тёмные) и Na (светлые)

Таблица 5.10 – Водородные связи в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$

D–H···A	D–H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D–H···A, °
O19–H19A···O12^{vii}	0.908(2)	1.886(2)	2.734(2)	154.51(12)
O20–H20A···O09	0.800(2)	2.022(2)	2.815(2)	170.72(13)
O20–H20B···O11^{vii}	0.926(2)	1.865(2)	2.768(2)	164.47(12)
O24–H24B···O16^{ii}	0.926(2)	1.834(2)	2.731(2)	162.19(12)
O25–H25A···O18^{vi}	0.863(2)	1.948(2)	2.809(2)	174.75(14)
O26–H26B···O17^{vi}	0.815(2)	2.001(2)	2.796(2)	164.87(14)
O27–H27A···O06^{i}	0.836(2)	1.946(2)	2.719(3)	153.38(14)
O29–H29A···O23^{vii}	0.897(2)	1.946(2)	2.837(2)	172.55(13)
O30–H30A···O06^{v}	0.885(2)	1.927(2)	2.763(2)	156.90(12)
O30–H30B···O09^{iii}	0.839(2)	1.924(2)	2.758(2)	172.72(13)
O27–H27B···O22^{v}	0.864(2)	2.002(2)	2.794(3)	151.88(14)
O28–H28B···O19^{i}	0.762(2)	2.002(2)	2.761(3)	174.39(15)
O21–H21A···O02^{iii}	0.896(2)	1.866(2)	2.750(2)	168.64(12)
O19–H19A···O12^{vii}	0.908(2)	1.886(2)	2.734(2)	154.51(12)
O20–H20A···O09	0.800(2)	2.022(2)	2.815(2)	170.72(13)
O20–H20B···O11^{vii}	0.926(2)	1.865(2)	2.768(2)	164.47(12)
O24–H24B···O16^{ii}	0.926(2)	1.834(2)	2.731(2)	162.19(12)
O25–H25A···O18^{vi}	0.863(2)	1.948(2)	2.809(2)	174.75(14)
O26–H26B···O17^{vi}	0.815(2)	2.001(2)	2.796(2)	164.87(14)
O29–H29A···O23^{vi}	0.897(2)	1.946(2)	2.837(2)	172.55(13)
O29–H29B···O04	0.799(2)	2.201(2)	2.980(2)	164.81(14)
O30–H30B···O09^{iii}	0.839(2)	1.924(2)	2.758(2)	172.72(13)
O28–H28B···O19^{i}	0.762(2)	2.002(2)	2.761(3)	174.39(15)
O21–H21A···O02^{iii}	0.896(2)	1.866(2)	2.750(2)	168.64(12)

Симметрично эквивалентные позиции: (i) $-x,-y+1,-z+1$; (ii) $-x-1,-y+2,-z+1$; (iii) $-x,-y+2,-z+1$; (iv) $-x,-y+2,-z$; (v) $x,y+1,z$; (vi) $x,y,z-1$; (vii) $-x-1,-y+1,-z+1$.

В качестве универсального критерия для сравнения КП атомов металлов, входящих в состав $EuNTP_2$, с правильными полиэдрами рассчитывали степень подобия по методике, подробно описанной в п.3.1. Расчёты проводили в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121; 159] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$. Полученные значения степени подобия КП ионов европия и натрия в $EuNTP_2$ приведены в табл. 5.11.

Отметим, что КП Eu1 имеет значительные искажения по сравнению как с кубом, так и с правильным тригон-додекаэдром; однако тригон-додекаэдр все же является лучшим приближением КП. Среди ионов Na сильнее других искажены

Таблица 5.11 – Значения степени подобия Ф координационных полиэдров в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$ и правильных (эталонных) полиэдров

Полиэдр $T = \{\vec{t}_i\}$	КЧ	Эталонный полиэдр $S = \{\vec{s}_i\}$				
		Куб	Тригон-додекаэдр	Октаэдр	Тригональная бипирамида	Тетрагональная пирамида
Eu1	8	0.0061452(12)	0.13580(2)			
Na1	6			0.10501(2)		
Na2	6			0.09514(2)		
Na3	6			0.31566(5)		
Na4	6			0.25700(4)		
Na5	5				0.39892(6)	0.26325(4)
Na6	6			0.11766(2)		

КП Na1 и Na2, а ближе всех к правильному октаэдру КП Na3 и Na4. КП Na5 ближе к тригональной пирамиде, чем к тетрагональной, что согласуется с ранее сделанной оценкой по параметру τ [142].

Таким образом, можно констатировать, что кристаллическая структура комплекса III характеризуется низкой симметрией и представляет редкий пример, когда при комплексообразовании стереохимические требования иона металла доминируют над стереохимическими свойствами лиганда. Атом Eu координирован в конфигурации искаженного тригон-додекаэдра. КП ионов Na^+ также сильно искажены.

Низкая симметрия кристаллической структуры находит подтверждение в спектроскопических данных: ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния указывают на неэквивалентность групп PO_3 в молекулах лиганда, снятие альтернативного запрета свидетельствует об асимметрии их конформации [276].

Исследование спектров люминесценции, выполненные соавторами работы [276] показали, что характер штарковского расщепления в спектре люминесценции Eu^{3+} соответствует низкой симметрии координационного окружения центра люминесценции. Спектр люминесценции $EuNTP_2$ включает в себя переходы $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ $(J = 0 - 4)$. О низкой симметрии окружения центров люминесценции свидетельствует высокая интенсивность сверхчувствительного электродипольного перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, которая превосходит интенсивность магнитодипольного перехода $5_0^D \rightarrow {}^7F_1$, а также заметная интенсивность запрещённых переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ [280; 281]. Переходы с $J > 0$ расщеплены на максимально возможное количество $(2J + 1)$ штарковских компонент. Следовательно,

симметрия окружения атомов европия не может превосходить C_{2n}, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа о сильно искажённой тригонально-додекаэдрической координации ионов европия.

Исследование атомной структуры кристалла III на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии и трансляции. Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для III $\eta = 0.355(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.497, 0.412, 0.425)\}$, $\{e|(0.503, 0.588, 0.575)\}$, $\{\bar{1}|(0.497, 0.412, 0.425)\}$ и $\{\bar{1}|(0.503, 0.588, 0.575)\}$. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы европия, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. Согласно полученным данным и в соответствии с критериями [74; 76; 108; 111] атомная структура кристалла III не является псевдосимметричной.

5.3 Кристаллическая структура тетра- и пентанатриевых солей нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты

Рассмотрим особенности координации ионов Na^+ в двух комплексах $[Na_8(H_2O)_{12}\{NH(CH_2PO_3)_3H\}_2] \cdot H_2O$ (**IVa**) и $[Na_5(H_2O)_{11}\{NH(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 2H_2O$ (**IVb**). Монокристаллы IVa и IVb были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [282]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для кристаллов IVa и IVb приведены в табл. 5.12.

Первичные фрагменты структур IVa и IVb найдены прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов [282]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC: IVa –1432091, IVb – 1497161.

Таблица 5.12 – Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов $[Na_8(H_2O)_{12}\{NH(CH_2PO_3)_3H\}_2] \cdot H_2O$ и $[Na_5(H_2O)_{11}\{NH(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 2H_2O$

Параметр	Значение	Значение
Формула	IVa – $C_6H_{42}N_2Na_8O_{31}P_6$	IVb – $C_3H_{33}NNa_5O_{22}P_3$
M	1008.15	643.16
Сингония, Z	триклинная, 1	моноклинная, 4
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
T, K	293(2)	
a, Å	7.1515(2)	6.3024(2)
b, Å	11.1590(3)	21.5639(7)
c, Å	12.0583(3)	18.1608(6)
α, °	92.077(2)	90
β, °	106.145(2)	91.261(3)
γ, °	95.628(2)	90
V, Å^3	917.86(4)	2467.53(14)
D_x, г·см$^{-3}$	1.824	1.731
μ, mm^{-1}	0.494	0.421
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.827 / 0.939	0.878 / 0.965
Учет поглощения	Аналитический [269]	
F(000)	518	1336
Размер кристалла, мм	0.25 × 0.1461 × 0.0852	0.247 × 0.128 × 0.038
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S / MoKα, λ= 0.71073 Å / Графит / ω-сканирование	
Диапазон θ, °	3.324 - 30.508	3.369 - 26.371
Диапазон индексов	$-10 \le h \le 10$ $-15 \le k \le 15$ $-17 \le l \le 17$	$-7 \le h \le 7$ $-26 \le k \le 26$ $-22 \le l \le 22$
Измерено рефлексов, всего / независимых / с $I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	17907 / 5585 / 5196 / 0.0183	35238 / 5031 / 4486 / 0.0703
Число уточнямых параметров	288	393
GOOF	1.101	1.211
R-факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0265$ $wR_2 = 0.0685$	$R_1 = 0.0588$ $wR_2 = 0.1154$
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0294$ $wR_2 = 0.0698$	$R_1 = 0.0692$ $wR_2 = 0.1198$
Δρ(min/max), e·Å^{-3}	-0.428 / 0.62	-0.369 / 0.499

Межатомные расстояния и валентные углы для структур IVa и IVb приведены в табл. 5.13. Подробные таблицы, содержащие координаты атомов (табл. П20 и П24), длины связей (табл. П21 и П25), валентные углы (табл. П22 и П26) и водородные связи (табл. П23 и П27) приведены в Приложении.

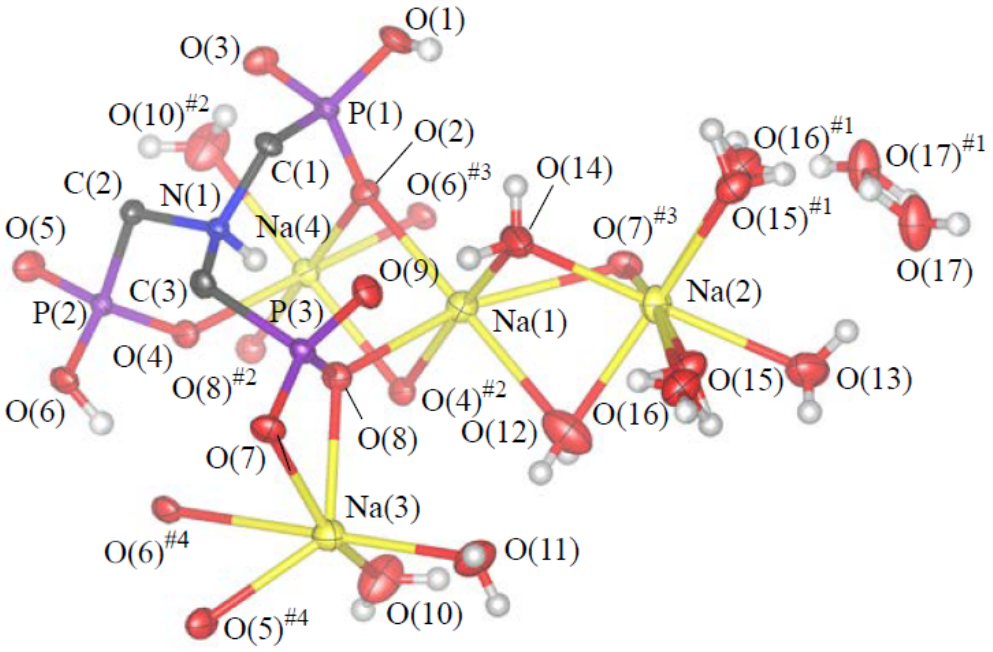


Рисунок 5.6 – Фрагмент структуры IVa. Атомы водорода групп CH_2 не показаны для простоты, номера атомов указаны в скобках

Формульная единица IVa состоит из двух фрагментов (рис. 5.6)[1], связанных между собой центром инверсии.

Кислотный остаток H_2NTP^{4-} в структуре IVa сохраняет структуру цвиттериона, характерную для свободной NTP [283]; атом азота протонирован и не участвует в координации атомов натрия. Ещё один протон разупорядочен в позициях при атомах O1 и O6 с заселённостью 0.5. Каждая молекула NTP координирует атомы натрия трёх формульных единиц комплекса. С атомами Na связан один атом O2 фосфонатной группы P1, три атома (O4, O5 и O6) фосфонатной группы P2 и два атома (O7 и O8) фосфонатной группы P3. Таким образом, дентатность NTP в структуре IVa равна шести.

Расстояния P–O для депротонированных атомов кислорода в структуре IVa составляют в среднем 1.512(8) Å; для протонированных атомов кислорода P–OH (средн. 1.543(2) Å) на 0.031 Å больше. (Для свободной NTP [283] $\langle P-O\rangle = 1.51(3)$ Å; P–OH больше P–O в среднем на 0.045 Å.) Углы O–P–O в структуре IVa (средн. 113.0(19)°) отклоняются от идеального тетраэдрического угла не более чем на 6.72(11)°. Заметим, что в молекуле свободной NTP [283] отклонение углов O–P–O от тетраэдрического угла достигает 8.33°. Углы C–P–O в структуре IVa (среднее значение 105.8(21)°) максимально отклоняются от тетраэдрического угла на

[1]Здесь и далее используются обозначения симметрично эквивалентных позиций: $^{\#1}\ -x,-y,-z$; $^{\#2}\ -x,1-y,1-z$; $^{\#3}\ -1-x,1-y,1-z$; $^{\#4}\ 1-x,1-y,1-z$; $^{\#5}\ x-\frac{1}{2},-y-\frac{1}{2},z-\frac{1}{2}$; $^{\#6}\ x+\frac{1}{2},-y-\frac{1}{2},z-\frac{1}{2}$; $^{\#7}\ \frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z$; $^{\#8}\ -x-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z$; $^{\#9}\ x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-y,z+\frac{1}{2}$; $^{\#10}\ x-\frac{1}{2},\frac{1}{2}-y,z+\frac{1}{2}$; $^{\#11}\ -x+\frac{1}{2},-y,-z$.

Таблица 5.13 – Основные межатомные расстояния (d, Å) и валентные углы (ω, °) в структурах IVa и IVb

d	IVa	IVb	d	IVa	IVb
N1–C1	1.5041(11)	1.498(4)	P1–O3	1.5137(10)	1.516(2)
N1–C2	1.5002(13)	1.503(4)	P2–O4	1.5034(8)	1.530(2)
N1–C3	1.5037(13)	1.494(4)	P2–O5	1.5089(10)	1.506(2)
C1–P1	1.8335(11)	1.836(3)	P2–O6	1.5463(8)	1.509(2)
C2–P2	1.8276(13)	1.831(3)	P3–O7	1.5140(9)	1.515(2)
C3–P3	1.8331(13)	1.846(3)	P3–O8	1.5267(8)	1.520(2)
P1–O1	1.5403(19)	1.528(2)	P3–O9	1.5200(9)	1.509(2)
P1–O2	1.5017(9)	1.504(2)			
Na1–O	2.3970(11)–2.6116(10)	2.399(3)–2.519(3)	Na4–O	2.3186(10)–2.5323(11)	2.351(2)–2.530(3)
Na2–O	2.3229(9)–3.157(2)	2.343(3)–2.497(3)	Na5–O		2.322(3)–2.936(4)
Na3–O	2.3381(10)–2.8358(10)	2.312(3)–2.421(4)			
ω	IVa	IVb	ω	IVa	IVb
C1–N1–C2	112.31(15)	111.2(2)	O4–P2–C2	107.32(10)	103.58(14)
C1–N1–C3	112.84(15)	112.4(2)	O5–P2–C2	103.65(10)	109.89(14)
C2–N1–C3	112.19(13)	111.9(2)	O6–P2–C2	107.97(10)	103.43(14)
N1–C1–P1	109.50(12)	114.4(2)	O4–P2–O5	116.19(11)	112.09(13)
N1–C2–P2	112.75(13)	114.7(2)	O4–P2–O6	110.56(10)	112.93(14)
N1–C3–P3	110.43(11)	115.2(2)	O5–P2–O6	110.58(11)	113.98(13)
O1–P1–C1	104.57(7)	103.26(14)	O7–P3–C3	105.01(9)	103.92(14)
O2–P1–C1	103.71(9)	102.97(13)	O8–P3–C3	103.13(10)	108.90(14)
O3–P1–C1	109.32(9)	110.43(14)	O9–P3–C3	107.21(10)	102.88(14)
O1–P1–O2	115.39(8)	115.11(13)	O7–P3–O8	113.24(10)	113.45(14)
O1–P1–O3	108.43(8)	110.86(13)	O7–P3–O9	113.87(11)	114.29(14)
O2–P1–O3	114.70(11)	113.35(13)	O8–P3–O9	113.22(10)	112.33(14)
O–Na1–O	160.81(9)–179.56(9); 73.05(7)–107.02(7)	170.43(11)–174.97(11); 78.50(10)–105.32(10)	O–Na4–O	174.67(9)–178.67(9); 86.12(7)–95.19(7)	165.95(11)–171.86(10); 76.56(10)–113.82(11)
O–Na2–O	164.75(9)–175.49(10); 82.09(8)–111.91(9)	176.18(13); 71.23(12)–137.10(12)	O–Na5–O		153.29(13)–166.26(11); 76.60(11)–107.79(12)
O–Na3–O	128.74(8)–168.73(8); 57.11(6)–128.60(9)	165.46(13); 83.26(12)–152.46(12)			

6.34(10)°. Отметим, что в молекуле свободной NTP [283] аналогичная величина углов C–P–O составляет в среднем 108(9)°, а отклонение от тетраэдрического угла достигает 25°. Таким образом, при формировании структуры IVa происходит выравнивание геометрических параметров групп PO_3 по сравнению с молекулой свободной NTP. Валентные углы C–N–C в IVa составляют в среднем 112.4(3)°; углы N–C–P в среднем равны 110.9(14)°.

Все четыре иона натрия координированы по вершинам искажённых октаэдров атомами кислорода групп PO_3 и молекул H_2O. В координационной сфере атома Na4 находится одна молекула воды, атомов Na1 и Na3 – по две, атома Na2 – пять молекул воды.

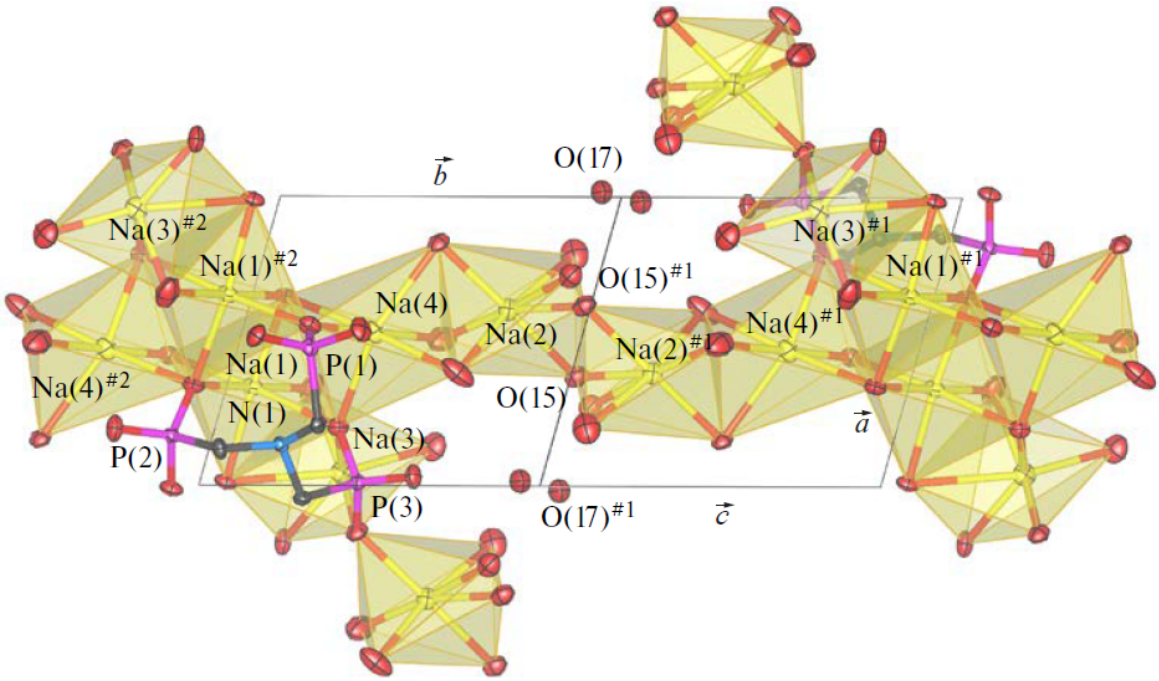


Рисунок 5.7 – Кристаллическая упаковка комплекса IVa: фрагмент двумерной вязи Na-октаэдров в плоскости $(01\bar{1})$ и позиции сольватных молекул воды. Номера атомов показаны в скобках

Кристаллическая упаковка IVa (рис. 5.7) представляет собой ажурные слои, выполненные двумерной вязью координационных октаэдров натрия. При этом октаэдры Na1 и Na4 связаны друг с другом по ребру $O4^{\#2}$–O8, а также с симметрично эквивалентными октаэдрами $Na4^{\#2}$ и $Na1^{\#2}$ по рёбрам $O4^{\#2}$–O2 и $O2^{\#2}$–O4 соответственно. Октаэдр Na2 соединён по грани O7–O12–O14 с октаэдром Na1, по ребру O15–$O15^{\#1}$ с октаэдром $Na2^{\#1}$ и общей вершиной $O7^{\#3}$ – с октаэдром $Na3^{\#3}$. Октаэдр Na3 соединён по грани O6–O8–O10 с октаэдром Na4. В пустотах ажурного слоя (в симметрично эквивалентных позициях O17 и $O17^{\#1}$ с заселённостью

0.5) находятся сольватные молекулы воды, удерживаемые водородными связями. Слои Na-полиэдров, параллельные плоскостям (011), сцеплены друг с другом ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями.

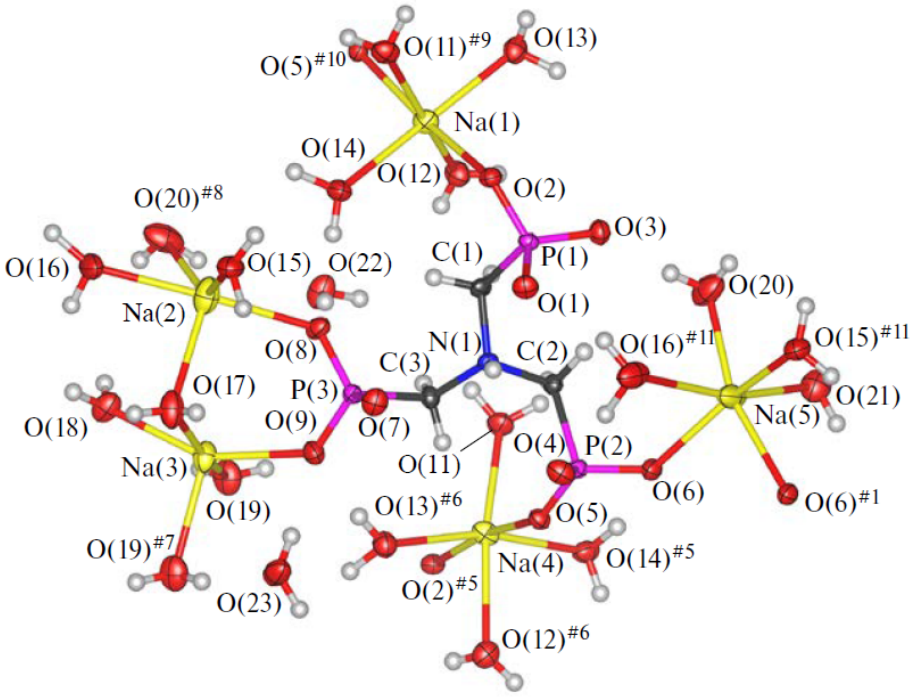


Рисунок 5.8 – Фрагмент атомной структуры комплекса IVb

Формульная единица IVb представлена на рис. 5.8; она не имеет собственных элементов симметрии (группа симметрии C_1). Кислотный остаток $HNTP^{5-}$ также имеет структуру цвиттер-иона с протонированным атомом N. Занимая мостиковую позицию, он координирует атомы натрия четырёх формульных единиц комплекса. Все атомы кислорода кислотного остатка депротонированы. С атомами Na связаны атом O2 фосфонатной группы P1, два атома (O5 и O6) фосфонатной группы P2 и два атома (O8 и O9) фосфонатной группы P3. Дентатность NTP в структуре IVb равна пяти.

Расстояния P–O в структуре IVb (средн. 1.52(3) Å) незначительно больше, чем в свободной NTP. Углы O–P–O в структуре IVb (средн. 113.2(12)°) максимально отклоняются от тетраэдрического угла на 5.64(13)°. Углы C–P–O в структуре IVb (средн. 105(3)°) максимально отклоняются от тетраэдрического угла на 6.59(14)°. В целом конфигурация фосфонатных групп в структуре IVb близка к таковой в IVa. У глы C–N–C в IVb составляют в среднем 111.8(5)°. Валентные углы N–C–P в (средн. 114.8(3)°) существенно больше, чем в IVa; их отклонение от правильного тетраэдрического угла достигает 5.7(2)°(против 3.28(13)°в структуре

IVa). Это показывает, что структура IVb в большей степени напряжена в органическом скелете NTP, чем структура IVa.

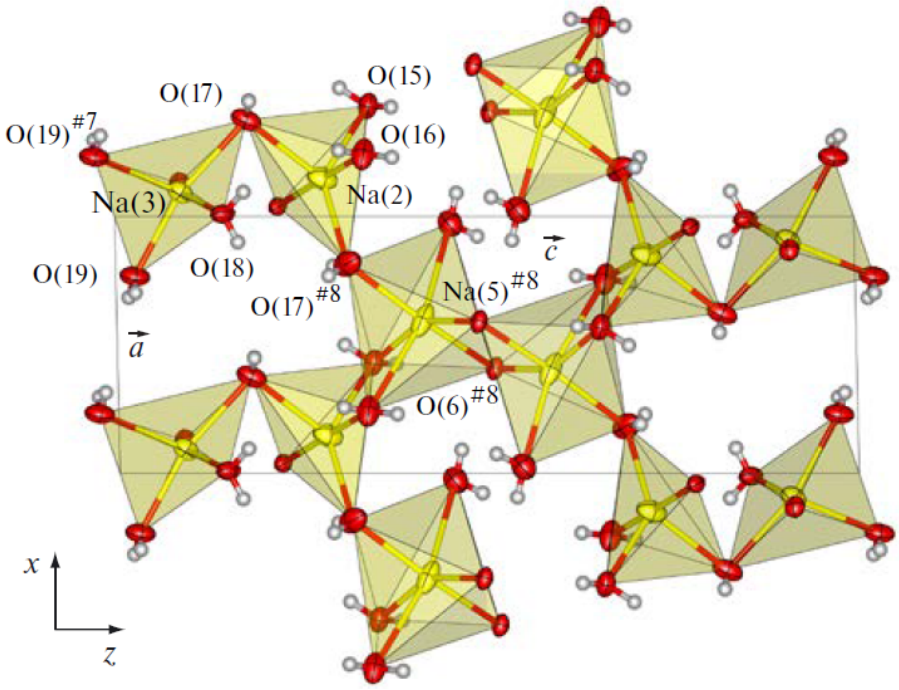


Рисунок 5.9 – Кристаллическая упаковка IVb. Двумерная вязь Na-гидратных полиэдров в плоскости (020)

Кристаллическая упаковка IVb состоит из чередующихся слоёв. В плоскостях [020] лежат слои, выполненные двумерной ажурной вязью Na-гидратных полиэдров (рис. 5.9). КП атомов Na2 и Na3 связаны общей вершиной O17, а вершинами $O17^{\#8}$ и $O19^{\#7}$ – с октаэдрами атомов $Na5^{\#8}$ и $Na5^{\#7}$ соответствующих симметрично эквивалентных структурных единиц. Октаэдр Na5 лежит в соседней плоскости семейства [020], отстоящей на $b/2 = 5.575$ Å.

Октаэдры Na5 и $Na5^{\#1}$ соединены по ребру O6–$O6^{\#1}$, середина которого совпадает с центром инверсии. Между плоскостями [020], в плоскостях [040] (рис. 5.10), проходят вдоль оси a бесконечные колонки, состоящие из октаэдров Na1 и Na4, соединенных общими гранями O2–O11–O14 и O5–O12–O13. Шаг этой «колоннады» $c/2 = 6.029$ Å. Атомы Na1 и Na4, входящие в соседние колонки, связаны, соответственно, с атомами O2 и O5 одного и того же кислотного остатка NTP. Кислотные остатки NTP находятся в «колодцах», стенками которых служат слои Na-гидратных полиэдров в плоскостях [020] и Na-гидратные колонки в плоскостях [040].

Каждый кислотный остаток NTP соединён с атомами натрия, лежащими в соседних плоскостях [020] и в соседних колонках. Таким образом, кислотный оста-

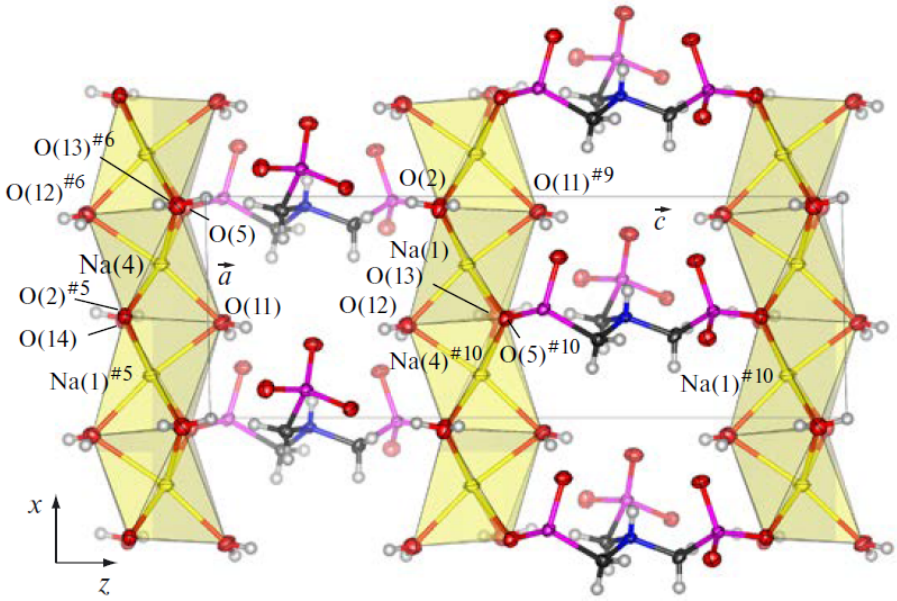


Рисунок 5.10 – Кристаллическая упаковка IVb. Колонки Na-гидратных октаэдров и «колодцы» с расположенными в них кислотными остатками NTP в плоскости (040)

ток NTP «растянут» между всеми четырьмя стенками «колодца». Такая кристаллическая упаковка содержит много пустот, что приводит к меньшей плотности структуры IVb по сравнению с IVa. В пустотах кристаллической упаковки IVb находятся две сольватные молекулы воды – O22 и O23, удерживаемые водородными связями.

Для более детального анализа координационных полиэдров воспользуемся степенью подобия координационных полиэдров (п. 3.1). Расчёты 3.2 были выполнены в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121] при $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$. Полученные значения степени подобия координационных полиэдров Na в структурах IVa и IVb и эталонных полиэдров приведены в табл. 5.14.

Ближе всего к правильному октаэдру в структуре IVa оказывается КП атома Na4 (степень подобия правильному октаэдру 0.545(1)). Наиболее искажён КП атома Na3, в координации которого участвуют сразу два атома кислорода одной PO_3-группы с замыканием сильно напряжённого четырёхчленного цикла P–O–Na–O. Если рассматривать координационную сферу атома Na3 (за исключением наиболее удалённого от Na3 атома O6), то координационный полиэдр атома Na3 близок к тригональной бипирамиде ($\Phi = 0.207(1)$).

Структура IVb характеризуется разнообразием координационных полиэдров атомов Na. Атомы Na1, Na4 и Na5 координированы в октаэдрической конфигурации. В окружении каждого из этих атомов четыре позиции занимают моле-

Таблица 5.14 – Степени подобия Ф координационных полиэдров Na в структурах IVa и IVb

IVa		
Атом	Октаэдр	Тригональная бипирамида
Na1	0.292(1)	0.207(1)[a]
Na2	0.421(1)	
Na3	0.045(1)	
Na4	0.545(1)	

IVb			
Атом	Октаэдр	Тригональная бипирамида	Тетрагональная пирамида
Na1	0.337(1)	0.260(1)	0.414(1)
Na2			
Na3			
Na4	0.311(1)		
Na5	0.110(1)		

[a]Без учёта атома O6 (Na3–O6 2.8370(15) Å).

кулы H_2O, две – атомы кислорода соседних кислотных остатков NTP. Наиболее правильную октаэдрическую координацию имеет КП атома Na1, КП атома Na5 наиболее искажён (табл. 5.14). Атом Na2 координирован по вершинам искажённой тригональной бипирамиды ($\tau = 0.653$, степень подобия правильной тригональной бипирамиде $\Phi = 0.260(1)$). КП атома Na3 близок к тетрагональной пирамиде с центром, расположенным в центре масс полиэдра ($\tau = 0.217$, степень подобия $\Phi = 0.414(1)$). Максимальное отклонение координационных углов в КП атома Na3 от соответствующих углов тетрагональной пирамиды не превышает 15°. Четыре позиции в окружении каждого из атомов Na2 и Na3 занимают молекулы H_2O, а пятую – атом кислорода кислотного остатка NTP.

Исследование атомных структур кристаллов IVa и IVb на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии и трансляции. Для атомных структур кристаллов IVa и IVb обнаружить операторы симметрии, для которых было бы получено значение $\eta > 0.1$ не удалось.

5.4 Особенности атомного строения тетрагидрата бис-(нитрило-трис-метиленфосфонато)декааква-моногидрогексанатрийгадолината бис-гексаакванатрия

Рассмотрим особенности координации иона Gd^{3+} в комплексе $[Na(H_2O)_6]_2 \cdot [GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 4H_2O$ (**V**). Монокристаллы V были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [284]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для кристалла V приведены в табл. 5.15.

Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC 1527676.

Таблица 5.15 – Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Параметр	Значение
Формула	$C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$
M	1396.58
Сингония, Z	моноклинная, 2
Пр. гр.	$P\frac{2_1}{c}$
T, K	293(2)
a, Å	11.87470(10)
b, Å	10.54330(10)
c, Å	19.9522(2)
α, °	90
β, °	94.7150(10)
γ, °	90
V, Å^3	2489.53(4)
D_x, г·см$^{-3}$	1.862
μ, mm^{-1}	1.708
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.832 / 0.954
Учет поглощения	Аналитический [269]
F(000)	1416
Размер кристалла, мм	0.284 × 0.147 × 0.058

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 5.15

Параметр	Значение
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S / MoKα, λ= 0.71073 Å / Графит / ω-сканирование
Диапазон θ, °	3.388 - 30.507
Диапазон индексов	-16 ≤ h ≤ 16 -15 ≤ k ≤ 15 -28 ≤ l ≤ 28
Измерено рефлексов, всего / независимых / с I > 2σ(I) / R_{int}	46311 / 7578 / 6804 / 0.0335
Число уточнямых параметров	379
GOOF	1.078
R-факторы для $F^2 > 2\ \sigma(F^2)$	R_1 = 0.0294 wR_2 = 0.0727
R-факторы для всех рефлексов	R_1 = 0.0345 wR_2 = 0.0752
Δρ(min/max), e·Å^{-3}	-1.048 / 1.504

Строение первой координационной сферы иона Gd^{3+} представлено на рис. 5.11. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 5.16. Ион Gd^{3+} в кристалле находится в частном положении в центре симметрии, в результате образует с двумя молекулами NTP центросимметричную клетку, в которой одна молекула лиганда повёрнута относительно другой на 180° вокруг оси, проходящей через атомы азота, расположенные на «полюсах» клетки.

Таблица 5.16 – Некоторые длины связей d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Связь	d, Å	Угол	ω, °
Gd1–N1	3.0258(19)	N1–Gd1–O1	63.78(7)
Gd1–O1	2.3401(16)	N1–Gd1–O4	63.48(7)
Gd1–O4	2.3475(16)	N1–Gd1–O8	63.24(7)
Gd1–O8	2.3569(16)	O1–Gd1–O4	101.82(8)
P–O(Gd)	1.5315(17)–1.5342(16)	O1-Gd1–O8	100.82(8)
P–O(Na)	1.5194(18)–1.5233(17)	O4–Gd1–O8	102.20(8)
P–O	1.5171(18)–1.5214(18)		
Na1–O	2.399(3)–2.622(3)	O–Na1–O	130.43(10)–161.44(11); 60.11(8)–125.09(11)
Na2–O	2.368(3)–2.538(3)	O–Na2–O	130.45(10)–161.28(12); 60.40(9)–129.14(11)
Na3–O	2.377(3)–2.584(3)	O–Na3–O	128.69(11)–165.76(12); 58.35(8)–124.83(13)
Na4–O	2.361(3)–2.530(3)	O–Na4–O	171.72(13)–178.47(13); 77.01(10)–99.53(11)

Молекулы NTP связаны друг с другом шестью ионами Na^+, расположенными вблизи «экватора»; каждый ион Na^+ координирует три атома кислорода (один – одной молекулы NTP и два – другой) и три молекулы воды. В каждой PO_3-группе

один атом кислорода координирует ион Gd^{3+} и ион Na^{+}, другой – только ион Na^{+}, а третий не принимает участия в координации атомов металла и связан водородными связями с гидратными молекулами воды.

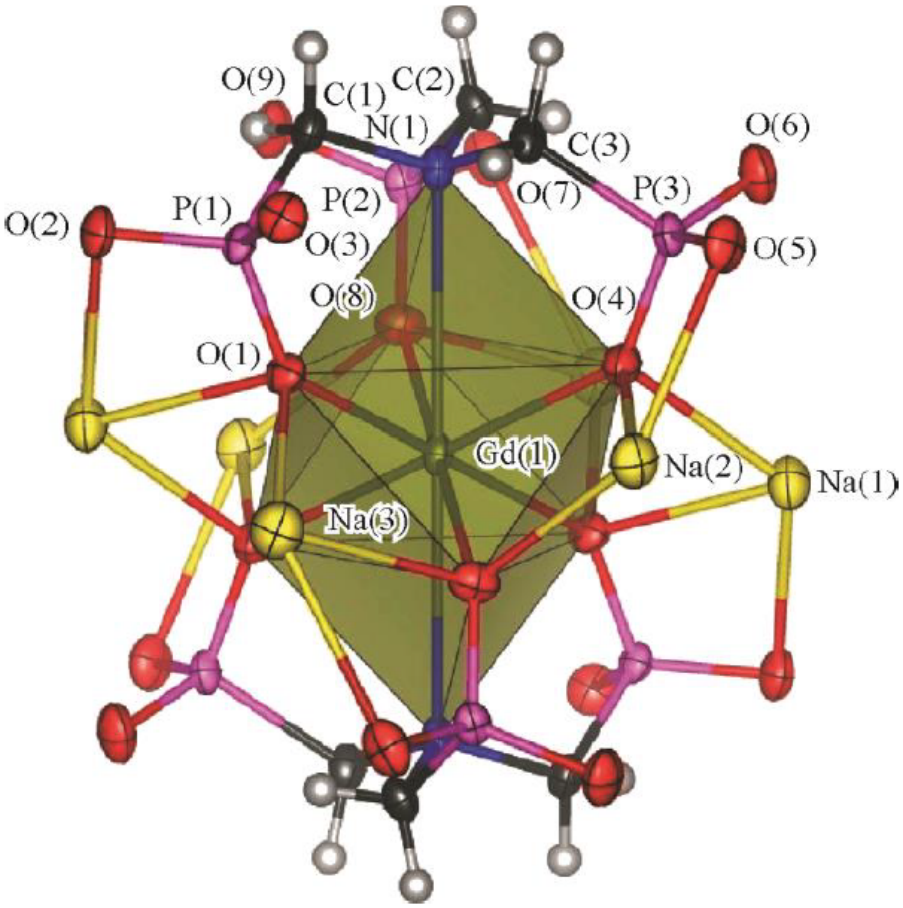


Рисунок 5.11 – Фрагмент атомной структуры комплекса V. Показана структура комплексного аниона $[GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$. Номера атомов указны в скобках [284]

При координации иона Gd^{3+} двумя молекулами NTP замыкается шесть восьмичленных хелатных циклов Gd–O–P–C–N–C–P–O. Принимая во внимание наличие сравнительно слабых взаимодействий Gd–N, можно выделить также шесть пятичленных хелатных циклов Gd–N–C–P–O, которые имеют конформацию *конверта*: фрагмент P–O–La–N практически плоский (торсионные углы составляют 5.06(3)–7.21(3)°), а атомы C отклоняются из этих плоскостей (торсионные углы N–C–P–O = 36.50(5)–37.31(5)°).

Молекулы NTP полностью депротонированы. Валентные углы при атомах азота (Gd–N–C = 107.81(15)–108.15(15)°, C–N–C = 110.8(3)–111.1(2)°) очень близки к тетраэдрическому углу, что указывает на кватернизацию азота с участием в координации Gd. О полном депротонировании PO_3-групп свидетельствуют очень

близкие расстояния P–O (1.5171(18)–1.5342(16) Å) для всех атомов кислорода (известно [270; 272; 274; 275; 277; 285—287], что в комплексах NTP протонирование PO_3-группы ведёт к увеличению соответствующего расстояния P–O примерно на 0.06 Å).

Таблица 5.17 – Степень подобия (Ф) КП атомов металлов в структуре V эталонным многогранникам

Атом	Тригональная призма	Кубический октаэдр	Ромбоэдр ($c/a \approx 1.2887$)	Куб	Гексагональная бипирамида
КЧ	6	6	8	8	8
Na1	**0.09699(11)**	0.07643(9)			
Na2	**0.11961(8)**	0.08655(6)			
Na3	**0.09286(8)**	0.08495(7)			
Na4	0.02535(4)	**0.4816(7)**			
Gd1	0.02953(3)[a]	0.3055(2)[a]	**0.3905(4)**	0.08665(8)	0.017116(19)

[a]Без учёта атомов азота.

КП иона Gd^{3+} – практически правильный ромбоэдр, вытянутый по оси N–Gd–N; длина ребра ромбоэдра составляет 2.93(4) Å. Каждый ион Na^+ окружен шестью атомами кислорода. Для ионов Na^+ в позициях Na1, Na2 и Na3, входящих в структуру комплексного аниона $[GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$, КП представляют собой сильно искажённые октаэдры или тригональные призмы (ближе к последним). Для ионов Na^+ в позиции Na4, входящих в состав комплексных катионов $[Na(H_2O)_6]^+$, КП – почти правильный октаэдр. Значения степени подобия КП ионов металлов эталонным многогранникам приведены в табл. 5.17. Расчёты проводились в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121; 159; 234] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$.

В комплексе V ионы Gd^{3+} расположены в центрах инверсии пространственной группы $P\frac{2_1}{c}$ (рис. 5.12). Ось N–Gd–N не совпадает ни с одной из кристаллографических осей и занимает общее положение. Между позициями Gd1 вдоль оси *b* (перпендикулярно плоскости рис. 5.12) проходят винтовые оси 2_1, вокруг которых размещаются комплексные анионы $[GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$. Соединённые друг с другом мостиковыми молекулами воды O14, эти анионы образуют непрерывные ленты, проходящие перпендикулярно плоскости рис. 5.12.

Вокруг винтовых осей 2_1 расположены позиции Na4 комплексных катионов $[Na(H_2O)_6]^+$ – по два на каждый комплексный анион. Такая упаковка имеет много пустот, в которых располагаются разупорядоченные молекулы сольватной воды, связанной водородными связями с группами PO_3. Размещение молекул сольват-

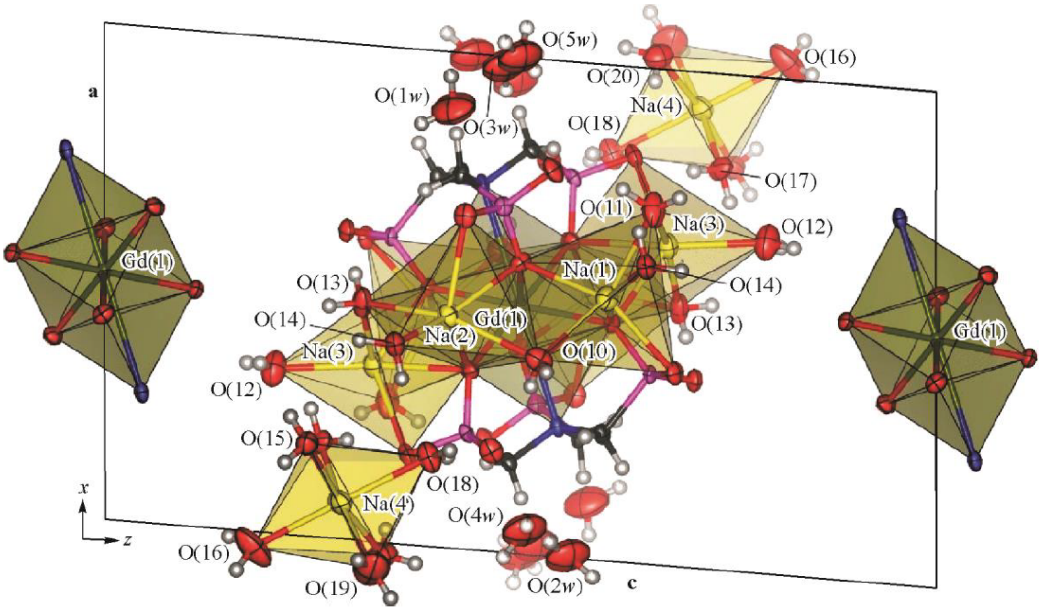


Рисунок 5.12 – Кристаллическая упаковка комплекса V. Номера атомов приведены в скобках. Символом *w* обозначены молекулы воды

ной воды представлено мультипольной структурой, включающей позиции O1w–O5w с дробной заселённостью (суммарная 2).

Разность расстояний $\langle M-N\rangle - \langle M-O\rangle = 0.668 - 0.685$ Å, причём расстояние Gd–N (3.0258(19) Å) существенно превосходит сумму ковалентных радиусов для Gd и N ($r_C(Gd) = 1.96(6)$ Å [288]), а среднее расстояние Gd–O (2.348(7) Å) на 0.27 Å меньше, чем сумма ковалентных радиусов Gd и O. Это указывает на существенное отличие связи Gd–O в комплексе V по сравнению с опубликованной ранее в [289].

Таким образом, обнаружено, что в исследованном комплексе ион гадолиния имеет низкое в сравнении с другими координационными соединениями КЧ = 8 и высокосимметричную конфигурацию КП, описываемую искажённым ромбоэдром. В атомной структуре V наблюдается свойственная редкоземельным ионам большая разность расстояний $\langle M-N\rangle - \langle M-O\rangle$, обусловленная повышенной кратностью связей Gd . . . O [284].

Исследование атомной структуры кристалла V на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии, трансляции и поворота 2-го порядка относительно оси *c*.

Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для V $\eta = 0.700(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0,0.5,0.5)\}$, $\{\bar{1}|(0,0.5,0.5)\}$ и

$\{2_y|(0,0,0)\}$. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы гадолиния, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. Кроме того, относительно перечисленных операций симметрии инвариантны атомы кислорода, принадлежащие молекулам сольватной воды O5W. Несмотря на довольно высокое значение η атомную структуру кристалла V нельзя назвать псевдосимметричной, т.к. большинство атомов структуры смещены более чем на 0.6 Å от своих симметричных позиций.

5.5 Структура нитрило-трис-метиленфосфонатных комплексов празеодима и неодима

Рассмотрим особенности атомной структуры нитрило-трис-метиленфосфонатных комплексов празеодима и неодима, описываемых общей формулой $[Na(H_2O)_x]_2[Ln^{III}Na_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot nH_2O$, где Ln^{III} – Pr (**VIa**) и Nd (**VIb**).

Монокристаллы VIa и VIb были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [290]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму.

Первичные фрагменты структур VIa и VIb найдены прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов [290]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC: VIa – 1825702, VIb – 1825700. Параметры РСА экспериментов для кристаллов VIa и VIb приведены в табл. 5.18.

Таблица 5.18 – Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов празеодима и неодима с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой

Параметр	Значение	Значение
Формула	VIa – $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$	VIb – $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$
M	1416.26	1419.60
Сингония, Z	моноклинная, 2	
Пр. гр.	$P\frac{2_1}{c}$	
T, K	100.01(10)	
a, Å	11.8168(7)	11.7999(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 5.18

Параметр	Значение	Значение
b, Å	10.5403(9)	10.5495(2)
c, Å	19.8094(10)	19.7976(3)
α, °	90	
β, °	94.232(5)	94.158(2)
γ, °	90	
V, Å^3	2460.6(3)	2457.98(7)
D_x, г·см$^{-3}$	1.866	1.894
μ, mm^{-1}	1.375	1.442
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.336 / 0.458	0.482 / 0.77
Учет поглощения	Аналитический [269]	
F(000)	1381	1415
Размер кристалла, мм	0.941 × 0.621 × 0.586	0.543 × 0.331 × 0.196
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoKα, λ= 0.71073 Å / MicroMax-003 / ω-сканирование	
Диапазон θ, °	3.648 - 34.103	3.462 - 32.996
Диапазон индексов	$-16 \le h \le 18$ $-12 \le k \le 15$ $-31 \le l \le 30$	$-17 \le h \le 17$ $-16 \le k \le 15$ $-30 \le l \le 29$
Измерено рефлексов, всего / независимых / с $I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	34979 / 8625 / 7516 / 0.0748	77711 / 8622 / 8000 / 0.0325
Число уточнямых параметров	349	354
GOOF	1.125	1.057
R-факторы для $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0733$ $wR_2 = 0.1625$	$R_1 = 0.0339$ $wR_2 = 0.0794$
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.083$ $wR_2 = 0.1659$	$R_1 = 0.037$ $wR_2 = 0.0807$
Δρ(min/max), e·Å^{-3}	-1.897 / 2.693	-0.974 / 2.014

Комплексы VIa и VIb изоструктурны, поэтому в дальнейшем для удобства металл комплексообразователь (Pr, Nd) будем обозначать Ln и называть редкоземельным элементом (**РЗЭ**).

Межатомные расстояния и валентные углы для VIa и VIb приведены в табл. 5.19. Подробные таблицы, содержащие координаты атомов (табл. П32 и П36), длины связей (табл. П33 и П37), валентные углы (табл. П34 и П38) и водородные связи (табл. П35 и П39) приведены в Приложении.

Строение первой координационной сферы РЗЭ для атомов Ln в VIa, VIb (рис. 5.13) близко к исследованному нами комплексу La [291]. Атомы РЗЭ, расположенные в центрах инверсии, инкапсулирован внутри клетки, состоящей из двух молекул NTP, соединённых друг с другом шестью неорганическими мости-

Таблица 5.19 – Основные межатомные расстояния (d, Å), валентные (ω, °) и торсионные (θ, °) углы в структурах IVa, IVb

Связь	d, Å	
	IVa	IVb
Ln–N	2.986(4)	2.9728(16)
Ln–O	2.408(3)–2.438(4)	2.3922(13)–2.4193(15)
N–C	1.462(7)–1.485(6)	1.473(3)–1.484(2)
C–P	1.813(6)–1.825(5)	1.816(2)–1.820(2)
P–O	1.520(4)–1.530(3)	1.5223(17)–1.5301(17)
P–O(Ln)	1.540(3)–1.542(4)	1.5383(14)–1.5407(14)
Na1–O	2.391(5)–2.589(4)	2.3808(18)–2.585(2)
Na2–O	2.391(4)–2.526(4)	2.386(2)–2.5837(17)
Na3–O	2.380(5)–2.580(6)	2.3748(18)–2.5194(17)
Na4–O	2.160(17)–2.980(14)	2.156(7)–2.985(6)
Угол	ω, °	
N–Ln–O	63.71(11)–64.75(11)	63.79(5)–64.73(4)
	115.25(11)–116.29(11)	115.27(4)–116.21(5)
O–Ln–O	100.85(12)–103.16(12)	100.98(5)–103.19(5)
C–N–Ln	108.1(3)–109.0(3)	108.44(10)–108.88(11)
C–N–C	109.9(4)–110.7(4)	110.11(15)–110.41(14)
O–P–C	104.1(2)–110.0(2)	103.80(9)–110.13(9)
O-P–O	110.1(2)–113.5(2)	110.40(8)–113.33(8)
O–Na1–O	131.06(13)–162.42(19)	132.18(6)–161.33(6)
	73.98(13)–124.39(16)	60.44(5)–122.75(6)
O–Na2–O	133.51(15)–157.76(16)	130.63(5)–162.98(8)
	60.77(13)–127.91(15)	58.54(5)–124.70(7)
O–Na3–O	132.72(15)–161.16(16)	132.98(6)–158.12(7)
	60.35(13)–122.35(15)	61.00(5)–128.47(6)
O–Na4–O	15.2(3)–174.3(2)	12.59(19)–174.96(8)
Угол	θ, °	
Ln–N–C–P	42.45(5)–43.69(5)	42.06(4)–43.73(4)

ками P–O–Na–O–P. Ось, соединяющая атомы азота молекул NTP, проходит через атом РЗЭ, а молекулы лиганда повёрнуты друг относительно друга на 60°.

Атом Ln координирован двумя атомами азота молекул NTP и шестью атомами кислорода. О наличии связей Ln–N свидетельствует близость валентных углов при атомах азота к тетраэдрическому, указывающая на кватернизацию азота с вовлечением льюисовской электронной пары [292] в химическую связь. В каждой группе PO_3 один атом кислорода координирует атом РЗЭ и атом Na, другой – только атом Na, третий образует водородные связи с молекулами воды. Все атомы

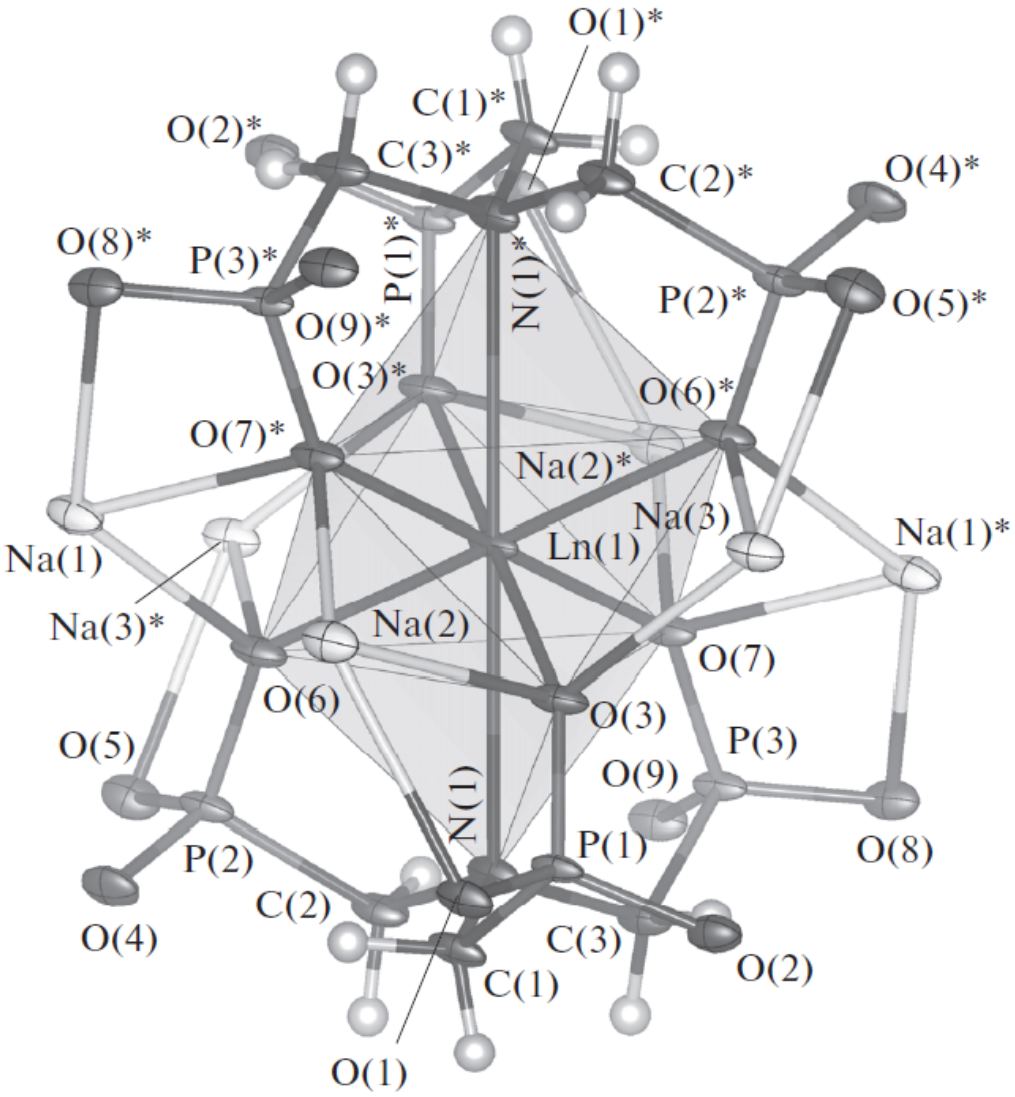


Рисунок 5.13 – Координационный полиэдр Ln, входящий в состав комплексного иона $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$:Ln. Номера атомов указаны в скобках [290]. Симметрично эквивалентная позиция: $*-x, -y, -z$

кислорода групп PO_3 депротонированы, о чем свидетельствуют расстояния P–O (1.520(4)–1.5426(16) Å).

Как показывает анализ структур других фосфонатных комплексов, протонирование атома O ведёт к увеличению расстояния P–O на 0.06 Å [216; 270; 274; 275; 277; 278; 286; 291; 293] из-за смещения электронной плотности к протону. Однако расстояния P–O для атомов кислорода, связанных с Ln, несколько больше (в среднем на 0.014(4) Å), чем для остальных атомов кислорода групп PO_3. Это свидетельствует о заметном участии электронной плотности атомов кислорода в образовании связи Ln–O, которая имеет, таким образом, известную ковалентную составляющую, в отличие от типично ионной связи Na–O.

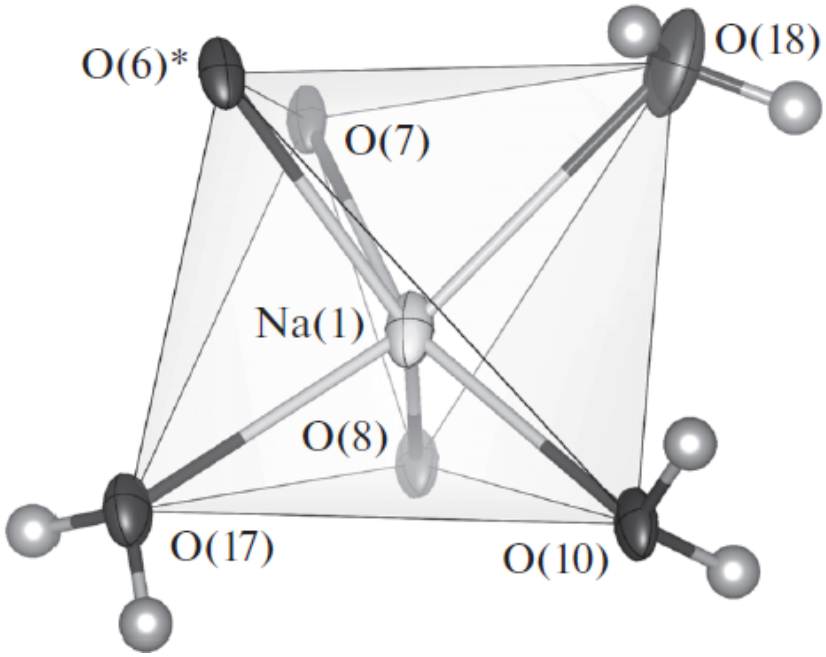


Рисунок 5.14 – Координационный полиэдр Na^+ на примере атома Na1; полиэдры атомов Na2 и Na3 аналогичны. Номера атомов указаны в скобках [290]. Симметрично эквивалентная позиция: $*-x, -y, -z$

Каждый из ионов Na1–Na3, входящих в комплексный анион $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$, координирован двумя атомами кислорода группы PO_3 одной молекулы NTP и одним атомом кислорода группы PO_3 другой молекулы NTP, занимающей, таким образом, мостиковое положение.

Ещё три меридионально расположенные позиции в координационной сфере каждого из указанных ионов Na^+ занимают молекулы воды. При образовании комплексного аниона замыкаются хелатные циклы: шесть пятичленных Ln–N–C–P–O с общими связями Ln–N, шесть восьмичленных Ln–O–P–C–N–C–P–O, шесть четырехчленных P–O–Na–O. Всего молекула NTP координирует семь атомов металла.

Среднее расстояние Ln–O (2.423(12) Å для Ln = Pr и 2.407(11) Å для Ln = Nd) значительно меньше, чем сумма ковалентных радиусов [288] ($r_C(\mathrm{Pr}) = 2.03(7)$, $r_C(\mathrm{Nd}) = 2.01(6)$, $r_C(\mathrm{O}) = 0.66(2)$ Å). Это объясняется, очевидно, образованием кратной координационной связи Ln…O. Расстояние La–N для комплексов VIa, VIb (соответственно, 2.986(4), 2.9728(16) Å) существенно превышает сумму ковалентных радиусов Ln и N [288]. Разность расстояний M–N и M–O для комплексов VIa, VIb составляет, соответственно, 0.562(16), 0.565(13) Å.

Для оценки геометрической конфигурации КП ионов металлов, входящих в комплексный анион $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$, рассчитывали степень

подобия $\Phi(T,S)$ для экспериментально определённого КП (T) и эталонного полиэдра (S) по методике, подробно описанной в п. 3.1.

Таблица 5.20 – Степени подобия Ф координационных полиэдров для структур VIa и VIb

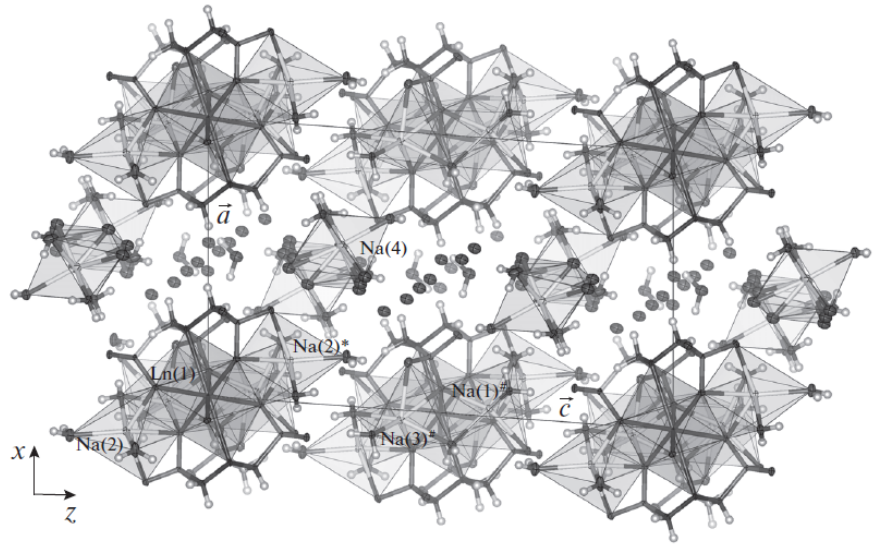
Атом, КЧ	Тригональная призма	Кубический октаэдр	Гексагональная бипирамида	Ромбоэдр
		VIa		
Na1, 6	**0.10014(18)**	0.07860(18)		
Na2, 6	**0.1302(2)**	0.08211(18)		
Na3, 6	**0.10285(19)**	0.08544(19)		
Pr1, 6	0.02939(17)	**0.2782(2)**		
Pr1, 8			0.05297(17)	**0.5823(4)**
			$c/a \approx 1.11$	$c/a \approx 1.21$
		VIb		
Na1, 6	**0.10024(17)**	0.08331(17)		
Na2, 6	**0.09943(17)**	0.07919(17)		
Na3, 6	**0.13209(17)**	0.08399(17)		
Nd1, 6	0.02268(17)	**0.27653(18)**		
Nd1, 8			0.05276(17)	**0.5780(2)**
			$c/a \approx 1.11$	$c/a \approx 1.18$

Расчёты проводились в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121; 159; 234] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$. Результаты расчётов Ф представлены в табл. 5.20.

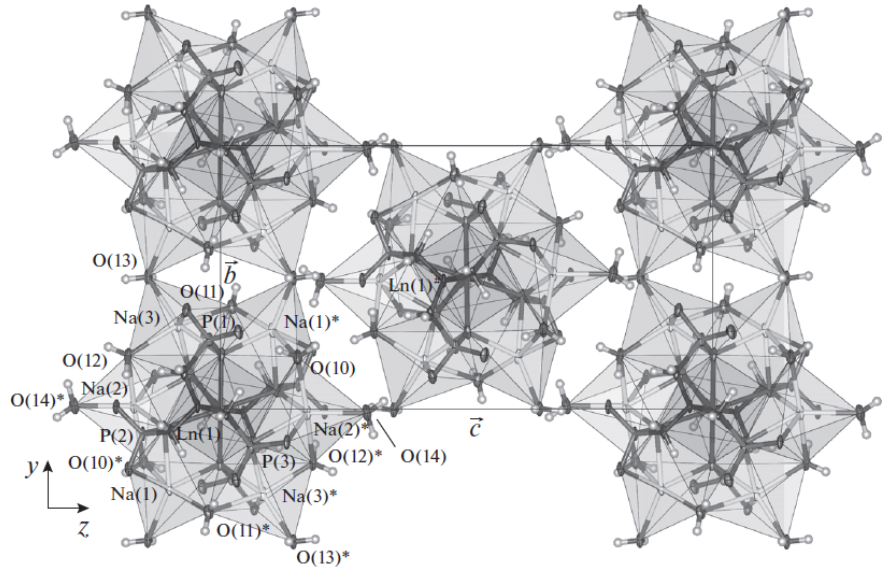
Представлению КП атома РЗЭ [LnN_2O_6] как искажённой гексагональной пирамиды соответствует степень подобия $\Phi_{Pr,Nd} \approx 0.05$. Максимальному подобию $\Phi_{Pr,Nd} \approx 0.58$ соответствует описание КП [LnN_2O_6] в соединениях VIa и VIb как ромбоэдра (табл. 5.20). Ромбоэдр представляет собой искажённый куб, вытянутый вдоль пространственной диагонали. Каждая из граней ромбоэдра представляет собой ромб, вытянутый вдоль одной из диагоналей. Для комплекса VIa ребро ромбоэдра 2.96(6) Å, диагонали граней 3.77(4) и 4.60(2) Å; для VIb, соответственно, 2.97(7), 3.75(3) и 4.57(2) Å.

Ромбоэдрическая координация, достаточно редкая для РЗЭ, обычно координирующихся в конфигурации асимметричных 9–12-вершинников. Координационный полиэдр [NaO_6] (рис. 5.14) можно рассматривать как тригональную призму ($\Phi_{Na} \approx 0.10 - 0.13$) или скрученный вокруг оси третьего порядка октаэдр ($\Phi_{Na} \approx 0.08$).

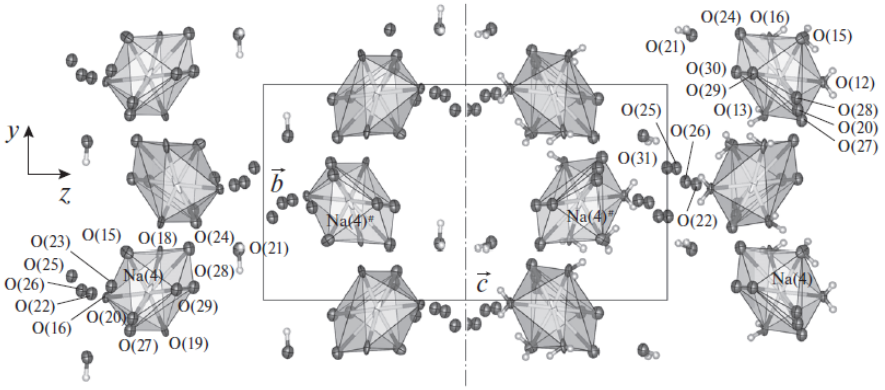
Кристаллическая упаковка комплексов VIa и VIb изображена на рис. 5.15. Структура включает слои (рис. 5.15a), чередующиеся вдоль оси a.



а)



б)



VIa VIb

в)

Рисунок 5.15 – Кристаллическая упаковка VIa и VIb [290]: а) – слоистая упаковка в проекции на плоскость (101); б) – слой (100); в) – фрагменты слоя (200) для комплексов VIa и VIb. Координаты атомов приведены в скобках. Симметрично эквивалентные позиции обозначены: * $-x,-y,-z$; # $x,-y-1/2,z-1/2$

Эти слои, лежащие в плоскостях (100), состоят из комплексных анионов $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$. Их структура одинакова для комплексов VIa и VIb и представляет собой простирающиеся вдоль оси *b* ленты, выполненные комплексными анионами, которые соединены друг с другом мостиковыми молекулами воды O13 (рис. 5.15б). Каждая лента расположена наклонно к плоскости слоя (100), из-за чего каждый слой анионов оказывается гофрированным.

Слои, лежащие в плоскостях (200), содержат комплексные катионы $[Na(H_2O)_x]^+$ и сольватные молекулы воды, размещённые в пространствах между комплексными катионами. Структура этих слоёв различна для комплексов VIa и VIb (рис. 5.15в). Расположение молекул воды в слоях (200) сильно разупорядочено.

Условный характер определения координационной сферы иона Na4, большинство позиций молекул воды в которой имеет нецелочисленную заселённость, делает нецелесообразным анализ геометрии КП иона Na4. Молекулы воды в структуре VIa и VIb соединены друг с другом и с атомами кислорода фосфонатных групп водородными связями. Однако из-за значительной разупорядоченности молекул воды локализовать положение большинства атомов водорода и водородных связей не удалось.

Исследование атомных структур кристаллов VIa и VIb на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии, трансляции и поворота 2-го порядка относительно оси *c*.

Наибольшая степень инвариантности электронной плотности $\eta = 0.658(1)$ и 0.666(1), для VIa и VIb соответственно, наблюдается для операторов $\{e|(0,0.5,0.5)\}$, $\{\bar{1}|(0,0.5,0.5)\}$ и $\{2_y|(0,0,0)\}$. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы празеодима и неодима, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. Несмотря на довольно высокое значение величины η, атомные структуры кристаллов VIa и VIb нельзя назвать псевдосимметричными, т.к. большинство атомов структур смещены более чем на 0.6 Å от своих симметричных позиций.

5.6 Структурные особенности нитрило-трис-метиленфосфонато-манганат(II) тетранатрия

Рассмотрим особенности координации иона Mn^{2+} в комплексе $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ (**VII**). Монокристаллы VII были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым, их синтез подробно описан в [294]. Для проведения РСА эксперимента из предоставленных образцов были выбраны наиболее совершенные кристаллы, имеющие изометричную форму. Параметры рентгеноструктурного эксперимента для кристалла VII приведены в табл. 5.21.

Первичный фрагмент структуры найден прямыми методами в программных комплексах SHELX [259] и WinGX [260]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|F|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC 1896773.

Таблица 5.21 – Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII)

Параметр	Значение
Формула	$C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$
M	674.1
Сингония, Z	триклинная, 2
Пр. гр.	$P\bar{1}$
T, K	293(2)
a, Å	11.2146(4)
b, Å	11.2687(4)
c, Å	12.4625(4)
α, °	108.619(3)
β, °	97.149(3)
γ, °	116.991(4)
V, Å^3	1260.47(9)
D_x, г·см$^{-3}$	1.776
μ, mm^{-1}	0.873
Поглощение T_{min}/T_{max}	0.965 / 0.984
Учет поглощения	Аналитический [269]
F(000)	694
Размер кристалла, мм	0.163 × 0.136 × 0.075
Дифрактометр / Излучение / Монохроматор / тип сканирования	Oxford Diffraction Gemini S / MoKα, λ= 0.71073 Å / Графит / ω-сканирование

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы 5.21

Параметр	Значение
Диапазон θ, °	3.473 - 30.508
Диапазон индексов	$-16 \le h \le 16$ $-16 \le k \le 16$ $-17 \le l \le 17$
Измерено рефлексов, всего / независимых / с $I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	24974 / 7665 / 6565 / 0.0329
Число уточнямых параметров	435
GOOF	1.036
R-факторы для $F^2 > 2\ \sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0288$ $wR_2 = 0.0703$
R-факторы для всех рефлексов	$R_1 = 0.0368$ $wR_2 = 0.0747$
$\Delta\rho$(min/max), $e \cdot Å^{-3}$	-0.348 / 0.427

Структура кристалла VII изображена на рис. 5.16. Межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 5.22. Подробные таблицы, содержащие координаты атомов (табл. П40), длины связей (табл. П41), валентные углы (табл. П42) и водородные связи (табл. П43) приведены в Приложении.

Молекула NTP полностью депротонирована, включая атом азота, который образует координационную связь с ионом марганца. Координационный полиэдр иона марганца представляет собой искажённую тригональную бипирамиду, в основании которой находятся атомы O1, O6 и O7 молекулы лиганда. В одной вершине тригональной бипирамиды расположен атом азота молекулы NTP, в противоположной вершине – атом $O1^i$. Геометрический параметр тригональности τ [142] для координационного полиэдра иона марганца составляет 0.56; степени подобия эталонным многогранникам приведены в табл. 5.23. Расчёты проводились в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [121; 159; 234] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914$ рад$^{-1}$.

Координационные полиэдры ионов марганца соединены друг с другом ребрами $O1–O1^i$ и образуют четырёхчленный цикл $Mn1–O1–Mn1^i–O1^i$. Этот цикл плоский вследствие наличия центра симметрии. Различие между расстояниями Mn1–O1 и $Mn1–O1^i$ составляет 4.2%, так что цикл представляет собой слегка искажённый ромб.

При образовании комплекса замыкаются три пятичленных хелатных цикла N–Mn–O–P–C с общей связью N–Mn. Торсионный угол Ψ(N1–Mn1–O1–P1) = 3.57(3)°, следовательно, расположение указанных атомов приближается к копланарному – к плоскости цикла $Mn1–O1–Mn1^i–O1^i$. Напротив, торсионные уг-

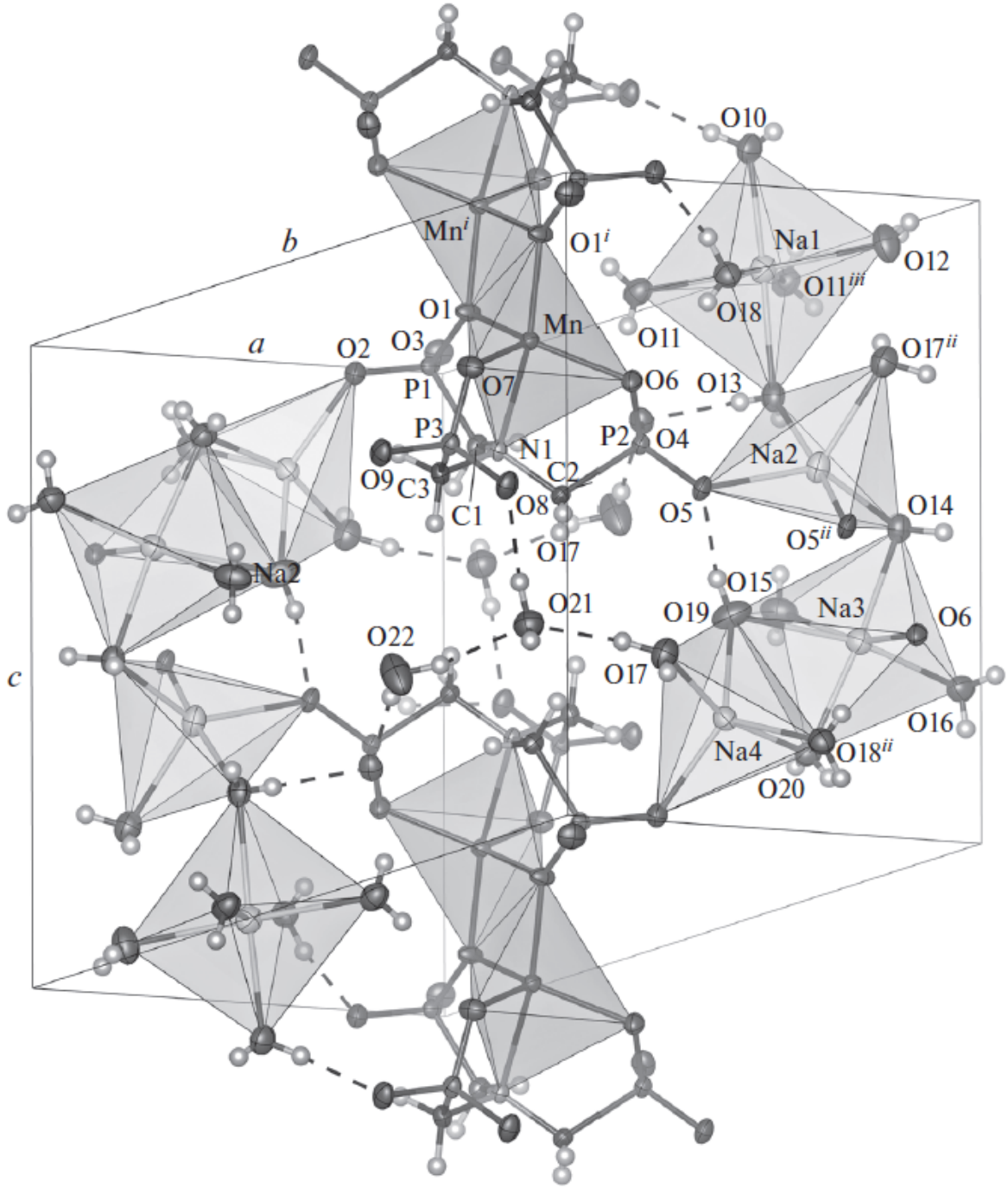


Рисунок 5.16 – Фрагмент кристаллической структуры $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ (VII): координационные полиэдры марганца тёмные, натрия – светлые. Симметрично-эквивалентные позиции: *i*) $-x, -y, -z$; *ii*) $-x, -y+1, -z$; *iii*) $-x+1, -y, -z+1$

лы Ψ(N1–Mn1– O6–P2) = 21.37(3)°и Ψ(N1–Mn1–O7–P3) = 13.88(3)°указывают на существенное отклонение двух других циклов N–Mn–O–P–C от плоскости.

Валентные углы при атоме азота (109.4(25)°) близки к углу в тетраэдре. Валентные углы при атомах фосфора (109.4(33)°) также близки к углу в тетраэдре; заметное отклонение (102.06(11)°–104.30(11)°) наблюдается лишь для атомов кислорода, участвующих в координации Mn. Расстояния P–O (среднее 1.525(11) Å) существенно различаются для атомов кислорода, участвующих в координации Mn (среднее 1.514(3) Å) и не связанных с Mn (среднее 1.547(3) Å). Наблюдаемая разница (средняя 0.033(6) Å) объясняется заметным участием электронной плотности кислорода в связи с Mn, она максимальна (0.039(4) Å) для атома O1, связанного с двумя атомами Mn.

Во внешней координационной сфере находятся ионы натрия (четыре иона Na^+ на каждую структурную единицу или восемь ионов Na^+ на элементарную ячейку) и молекулы кристаллизационной воды (13 молекул H_2O на каждую структурную единицу, или 26 молекул H_2O на элементарную ячейку). Координационные полиэдры ионов Na1 и Na3 представляют собой искаженные октаэдры, ионы Na2 и Na4 координированы в конфигурации искажённых тригональных бипирамид (табл. 5.23). Полиэдры Na1 соседних структурных единиц комплекса соединены общим ребром O11–O11^{iii}; полиэдры Na1–Na2–Na3 – общими вершинами O13 и O14, а полиэдры Na3 и Na4 – общим ребром O19–O20. Из 13 молекул кристаллизационной воды 11 координируют ионы Na^+, а две являются сольватными.

В целом структура комплекса VII близка к структурам ранее описанных комплексов, содержащих в качестве комплексообразователя атом Zn [277], Cu [270] и Co [274]. Однако рассматриваемая структура резко отличается от структуры комплекса Ni [275], в которой координационный полиэдр атома Ni достроен до октаэдра присоединённой молекулой воды. Как было показано в [295], отличие структуры комплекса Ni от других членов ряда $Na_4[M^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot nH_2O$ (M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn) объясняется в рамках теории кристаллического поля бóльшей энергией экстрастабилизации иона Ni^{2+} в октаэдрическом поле по сравнению с тригонально-бипирамидальным.

С точки зрения теории кристаллического поля ион Mn^{2+} с конфигурацией $3d^5$ не имеет выраженных стереохимических предпочтений; сходство структуры VII со структурой комплекса $Zn^{2+}(3d^{10})Na_4[Zn\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ [277] вполне закономерно.

Исследование атомной структуры кристалла VII на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплек-

Таблица 5.22 – Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ (VII)

Связь	d, Å	Связь	d, Å	Связь	d, Å
Mn1–N1	2.3405(11)	N1–C3	1.4853(17)	P2–O4	1.5200(11)
Mn1–O1	2.1625(10)	C1–P1	1.8179(14)	P2–O5	1.5112(10)
Mn1–O6	2.0983(10)	C2–P2	1.8228(14)	P2–O6^{M}	1.5448(10)
Mn1–O7	2.0709(10)	C3–P3	1.8260(14)	P3–O7^{M}	1.5409(11)
Mn1–O1^{i}	2.0760(10)	P1–O1^{M}	1.5538(10)	P3–O8	1.5151(11)
N1–C1	1.4840(16)	P1–O2	1.5115(11)	P3–O9	1.5124(10)
N1–C2	1.4879(17)	P1–O3	1.5133(11)	Na1–O	2.3404(15)–2.5092(15)
Na2–O	2.3493(12)–2.4356(14)	Na3–O	2.3470(14)–2.5941(17)	Na4–O	2.2909(12)–2.4260(15)
Угол	ω, °	Угол	ω, °	Угол	ω, °
N1–Mn1–O1^{i}	161.65(4)	O1–P1–C1	102.06(6)	O1–P1–O2	111.05(6)
N1–Mn1–O1	79.67(4)	O2–P1–C1	110.38(6)	O1–P1–O3	112.20(6)
N1–Mn1–O6	84.65(4)	O3–P1–C1	107.15(6)	O2–P1–O3	113.33(7)
N1–Mn1–O7	84.55(4)	O4–P2–C2	107.97(6)	O4–P2–O5	113.60(6)
O1–Mn1–O6	127.83(4)	O5–P2–C2	108.01(6)	O4–P2–O6	110.26(6)
O1–Mn1–O7	113.01(8)	O6–P2–C2	104.24(6)	O5–P2–O6	112.21(6)
O6–Mn1–O7	114.56(4)	O7–P3–C3	104.30(6)	O7–P3–O8	111.24(6)
O1–Mn1–O1^{i}	82.02(4)	O8–P3–C3	108.86(7)	O7–P3–O9	111.87(6)
O–Na1–O	169.87(6)–175.11(6); 84.37(6)–99.62(6)	O9–P3–C3	107.45(6)	O8–P3–O9	112.66(6)
O–Na2–O	170.16(5); 102.04(5)–135.83(5); 77.51(5)–97.13(5)	O–Na3–O	160.35(5)–171.00(6); 63.19(5)–102.80(5)	O–Na4–O	102.40(5)–162.17(5); 80.73(5)–95.41(5)

Симметрично эквивалентная позиция: ^{i} $-x, -y, -z$. ^{M} – *Координационная связь с атомом* Mn.

Таблица 5.23 – Степень подобия Ф координационных полиэдров атомов металла в структуре $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$(VII) эталонным многогранникам

Атом	КЧ	Кубический тетраэдр	Тригональная бипирамида	Тетрагональная пирамида	Кубический октаэдр
Mn1	4	**0.35660(9)**			
Mn1[a]	5		**0.25052(7)**	0.16946(5)	
Na1	6				**0.4662(2)**
Na2	5		**0.3681(4)**	0.2450(3)	
Na3	6				**0.2539(2)**
Na4	5		**0.38768(17)**	0.26924(12)	

[a]С учетом атома азота в координационном полиэдре.

са программа *PseudoSymmetry* [121]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии и трансляции. Обнаружить операторы симметрии, относительно которых была бы инвариантна значимая часть электронной плотности кристалла, не удалось. Следовательно атомная структура кристалла VII не является псевдосимметричной.

5.7 Структура и анализ координационных полиэдров 3*d*-металлов в гетерометаллических комплексах $Na_4[Cu_xCo_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ и $Na_4[Cu_xZn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ $(x = 1\ldots0)$ в сравнении с изодиморфным рядом $Na_4[Cu_xNi_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot n\,H_2O$

Степень подобия Ф является универсальным критерием, так как позволяет количественно оценить степень сходства экспериментально найденного КП с любым заданным эталонным полиэдром, имеющим то же количество вершин. Однако, степень подобия Ф оценивает сходство исследуемого КП с эталонным полиэдром только как близость двух систем точек (центральных атомов и вершин полиэдров).

В действительности, физические свойства молекулы или кристалла (например, природа химической связи, реакционная способность и т.д.) зависят от распределения электронной плотности $\rho(\vec{r})$. Поэтому для наиболее адекватного описания сходства исследуемого КП с выбранным эталонным полиэдром необходимо использовать степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы (п. 3.4).

В данном параграфе, помимо исследования сходства КП со стандартными многогранниками, анализируется степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы для исследуемой концентрационной се-

рии кристаллов. Концентрационные серии кристаллов гетерометаллических комплексов $Na_4[Cu_x Co_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$, $Na_4[Cu_x Zn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ и $Na_4[Cu_x Ni_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot n\,H_2O$ были предоставлены Ф.Ф. Чаусовым в рамках совместной работы [236].

Результаты всех рентгеноструктурных экспериментов для комплексов Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC №: 919565, 2024334, 2024337, 2024389, 1046190, 2024396, 2024401, 2024409, 1908017 (табл. 5.24).

Как известно, определение заселённостей смешанных кристаллографических позиций методами рентгеноструктурного анализа является трудной задачей, зачастую требующей независимого контроля. В данной работе содержание *3d*-металлов в образцах независимо определялось методом комплексонометрического титрования с ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) соавторами работы [236].

При образовании кристаллических продуктов в системах $Cu-Co-NTP$ и $Cu-Zn-NTP$ наблюдается совершенный изоморфизм и образуется только одна фаза – триклинная. Её состав, соответственно, $[(Cu, Co)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$ или $[(Cu, Zn)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, а строение сходно со строением фазы $[Cu\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$. Однако, в отличие от монометаллических комплексов Cu, Co и Zn, в гетерометаллических комплексах позиции атомов кислорода одной из PO_3-групп разупорядочены относительно поворота этой группы примерно на $18-20°$ вокруг оси $P-C$ (рис. 5.17). Основные межатомные расстояния и валентные углы для кристаллических фаз, образующихся в системах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP при различных значениях *x*, приведены в табл. 5.25 и 5.26, соответственно.

Как было показано ранее [296; 297], гетерометаллические комплексы Cu–Ni–NTP образуют изодиморфный ряд, крайними точками которого являются триклинная структура $[Cu\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, КП атома меди в которой – тригональная бипирамида (ТБП), и моноклинная структура $[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 11\,H_2O$ с октаэдрически координированным атомом никеля. Кристаллические продукты, образующиеся из растворов Cu–Ni–NTP, представлены в общем случае двумя фазами, из которых моноклинная содержит никелевый комплекс $[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 11\,H_2O$ с минорными примесями Cu, а триклинная – гетерометаллический комплекс $[(Cu, Ni)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, в котором КП атома металла близок к ТБП с разупорядоченными позициями атомов кислорода одной из фосфонатных

Таблица 5.24 – Параметры рентгеноструктурных экспериментов для кристаллов Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP

Серия	Cu–Zn–NTP				Cu–Co–NTP				
x_{Cu}	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1
Формула*	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Zn_1$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Cu_{0.25}Zn_{0.75}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Cu_{0.51}Zn_{0.49}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Cu_{0.72}Zn_{0.28}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Co_1$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Co_{0.83}Cu_{0.17}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Co_{0.52}Cu_{0.48}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Co_{0.18}Cu_{0.82}$	$C_3H_{32}N_1Na_4O_{22}P_3Cu_1$
M	684.54	684.07	683.59	683.21	678.09	678.88	680.32	681.88	681.72
Сингония, пр.гр.	триклинная, $P\bar{1}$								
Z	2	2	2	2	5	2	2	2	2
T, K	293(2)	297(2)	297(2)	297(2)	293(2)	293(2)	298(2)	298(2)	100(2)
a, b, c, Å	10.2208(2), 11.2666(3), 12.3286(3)	10.0489(2), 11.0738(3), 12.4463(2)	10.0530(2), 11.0850(2), 12.4342(3)	10.0220(4), 11.0625(4), 12.3876(4)	11.2240(8), 11.2663(8), 12.3296(8)	11.2327(4), 11.2736(5), 12.3322(6)	10.0270(2), 11.0617(2), 12.3908(3)	10.0551(5), 11.0921(7), 12.4098(6)	10.0096(2), 11.0330(2), 12.2893(2)
α, β, γ, °	108.455(2), 97.168(2), 117.103(2)	85.038(2), 79.368(2), 67.143(2)	84.992(2), 79.427(2), 67.060(3)	85.008(4), 79.507(4), 67.067(4)	108.513(6), 97.261(6), 117.056(7)	108.448(4), 97.177(3), 117.142(4)	85.021(2), 79.488(2), 67.137(2)	84.906(4), 79.532(4), 67.136(5)	84.7180(10), 79.544(2), 67.058(2)
V, Å^3	1547.51(5)	1254.18(5)	1254.20(5)	1243.49(10)	1247.09(17)	1249.39(11)	1244.92(5)	1253.86(13)	1228.73(4)
D_x, г · см^3	1.822	1.81	1.809	1.823	1.806	1.804	1.816	1.805	1.843
μ, мм$^{-1}$	1.338	1.275	1.254	1.233	1.041	1.056	1.155	1.167	1.234
T_{min}/T_{max}	0.98429/1	0.649/0.877	0.67994/1	0.97765/1	0.51841/1	0.667/0.887	0.804/0.958	0.879/0.972	0.419/1
Поглощение	Эмпирический								
Размер, мм	сфера $d = 0.16$	0.390× 0.253× 0.092	0.444× 0.227× 0.225	0.141× 0.081× 0.054	0.181× 0.124× 0.095	0.181× 0.104× 0.05	0.234× 0.136× 0.039	0.129× 0.087× 0.025	0.489× 0.253× 0.088
Дифрактометр	Gemini S	XtaLAB Pro		Gemini S					XtaLAB Pro
Излучение / сканирование	MoK_α; λ = 0.71073 Å / ω-скан								
θ, °	3.44–32.98	2.995–30.508	2.42–32.928	3.713–32.115	3.668–30.586	3.667–32.923	3.749–32.927	3.835–32.325	2.645–32.313
h,k,l	$16 \le h \le 16$, $16 \le k \le 16$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 17$	$13 \le h \le 16$, $17 \le k \le 15$, $18 \le l \le 17$	$16 \le h \le 16$, $16 \le k \le 16$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 17$	$14 \le h \le 14$, $15 \le k \le 15$, $17 \le l \le 16$
Рефлексов всего / независимых / с $I > 2\sigma(I)$ / R_{int}	23537 / 7509 / 7211 / 0.014	38679 / 7650 / 7171 / 0.0578	39161 / 7637 / 7202 / 0.0212	24088 / 7570 / 6066 / 0.0406	11359 / 7803 / 4470 / 0.0306	25504 / 7613 / 6458 / 0.0334	24443 / 7590 / 6903 / 0.0229	24307 / 7636 / 6594 / 0.0306	17219 / 7427 / 6888 / 0.0248
Параметров	436	452	452	436	404	435	451	451	449
S	1.053	1.052	1.046	1.034	0.943	1.029	1.05	1.041	1.069
R-факторы для N_1, R_1 / wR_2	0.0153, 0.0385	0.0242, 0.0699	0.0189, 0.0533	0.034, 0.0756	0.0618, 0.0972	0.0275, 0.0644	0.0229, 0.0567	0.0276, 0.0622	0.0248, 0.064
R-факторы для N_2, R_1 / wR_2	0.0163, 0.0389	0.0256, 0.0706	0.0204, 0.054	0.0496, 0.0824	0.1256, 0.1239	0.0361, 0.0683	0.0266, 0.0583	0.0352, 0.0651	0.0269, 0.0651
$\Delta\rho(min/max)$, $e \cdot$ Å^{-3}	−0.364/0.42	−0.316/0.452	−0.346/0.471	−0.429/0.516	−0.857/0.923	−0.363/0.448	−0.357/0.459	−0.305/0.41	−0.868/0.395
CCDC	919565	2024334	2024337	2024389	1046190	2024396	2024401	2024409	1908017

x_{Cu} – концентрация меди; * – концентрации в формулах получены из рентгеноструктурного анализа; N_1 – число рефлексов с $F^2 > 2\sigma(F^2)$; N_2 – число измеренных рефлексов.

Таблица 5.25 – Основные межатомные расстояния d, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций D для структуры триклинных фаз $[(Cu, Co)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Co–NTP при различном содержании Cu

Доля Cu в растворе x	0	0.25	0.50	0.75	1.00
Доля Cu в кристалле x'	0	0.171	0.483	0.822	1.00
Связь			d, Å		
M–N1	2.232(5)	2.2004(15)	2.0465(10)	2.0303(12)	2.0111(10)
M–O3A	2.020(4)	2.0273(14)	2.0041(11)	2.0174(13)	2.0088(8)
M–O4*	2.055(3)	2.0358(13)	1.9542(9)	1.9416(11)	1.9263(8)
M–O4	2.041(3)	2.0490(9)	2.1476(9)	2.1806(11)	2.1933(8)
M–O9	1.991(4)	2.0107(12)	1.9740(11)	1.9797(12)	1.9730(8)
N–C	1.486(7)–1.493(6)	1.488(3)– 1.491(3)	1.4869(16)– 1.4917(18)	1.4915(18)– 1.498(3)	1.4944(14) – 1.4973(14)
C–P	1.819(6) – 1.822(5)	1.8192(16) – 1.820(3)	1.8239(15) – 1.8433(12)	1.8280(19) – 1.8497(14)	1.8239(12) –1.8501(12)
P–O(M)	1.542(4) – 1.560(4)	1.5395(14) – 1.5596(14)	1.5466(9) – 1.5543(10)	1.5486(11) – 1.5530(13)	1.5455(9) –1.5533(9)
P–O	1.499(3) –1.517(3)	1.5090(11) – 1.5159(10)	1.5043(16) – 1.5181(8)	1.5076(14) – 1.5219(10)	1.5104(8) –1.5246(8)
Na1–O	2.346(3) – 2.439(5)	2.3436(10) – 2.4433(18)	2.3980(10) – 2.5836(14)	2.4016(12) – 2.5849(17)	2.3802(9) –2.5428(11)
Na2–O	2.332(5) – 2.524(5)	2.3343(18) – 2.531(2)	2.3578(13) – 2.6100(14)	2.3742(18) –2.6162(15)	2.3427(10) – 2.5762(10)
Na3–O	2.302(5) – 2.430(4)	2.3014(18) – 2.4282(15)	2.3098(15) – 2.4218(17)	2.3176(17) – 2.428(9)	2.3092(11) –2.4886(9)
Na4–O	2.347(5) – 2.606(3)	2.368(3) – 2.6401(16)	2.3782(15) – 2.6256(17)	2.3835(18) – 2.630(2)	2.3726(10) – 2.6208(11)
Углы			ω, °		
N1–M–O4*	165.82(9)	166.17(4)	168.53(4)	168.53(5)	168.59(4)
O3A–M–O4	114.19(11)	113.61(5)	103.53(5)	103.05(6)	101.55(3)
O4–M–O9	115.81(15)	115.16(6)	121.28(4)	120.85(4)	120.43(3)
O3A–M–O9	128.17(14)	129.80(5)	134.16(5)	135.19(6)	137.20(3)
O3A–M–O3B	–	–	19.6(4)	18.4(9)	–
Позиции атомов O1, O2, O3			D, %		
A	100.00	100.00	89.8	93.6	100.00
B	–	–	10.2	6.4	–

* – Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.

Таблица 5.26 – Основные межатомные расстояния d, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций D для структуры триклинных фаз $[(Cu, Zn)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Zn–NTP при различном содержании Cu

Доля Cu в растворе x	0	0.25	0.50	0.75	1.00
Доля Cu в кристалле x'	0	0.253	0.515	0.725	100
Связь			d, Å		
M–N1	2.2549(8)	2.1132(10)	2.0921(9)	2.0410(15)	2.0111(10)
M–O3A	2.0181(8)	1.9869(16	) 1.9950(14)	2.0063(17)	2.0088(8)
M–O4*	2.0150(7)	1.9793(8)	1.9681(8)	1.9427(13)	1.9263(8)
M–O4	2.0882(5)	2.1151(9)	2.1336(9)	2.1655(13)	2.1933(8)
M–O9	1.9880(8)	1.9811(11)	1.9821(10)	1.9738(17)	1.9730(8)
N–C	1.4807(8) – 1.4842(14)	1.4890(13) – 1.4894(17)	1.4909(12) – 1.4920(16)	1.485(3) – 1.493(3)	1.4944(14) – 1.4973(14)
C–P	1.8208(9) – 1.8218(8)	1.8306(14) – 1.8453(11)	1.8312(13) – 1.8469(10)	1.824(3) – 1.8401(19)	1.8239(12) – 1.8501(12)
P–O(M)	1.5415(8) – 1.5563(8)	1.5489(9) – 1.5687(17)	1.5498(8) – 1.5669(14)	1.5426(15) – 1.5531(17)	1.5455(9) – 1.5533(9)
P–O	1.5111(6) – 1.5191(6)	1.497(3) – 1.5217(18)	1.504(3) – 1.5207(7)	1.503(3) – 1.5165(14)	1.5104(8) – 1.5246(8)
Na1–O	2.3350(11) – 2.5271(13)	2.4018(11) – 2.5958(14)	2.4002(10) – 2.5927(14)	2.3947(15) – 2.580(3)	2.3802(9) – 2.5428(11)
Na2–O	2.3448(6) – 2.4418(10)	2.3845(15) – 2.6226(17)	2.3661(12) – 2.6208(12)	2.358(3) – 2.611(2)	2.3427(10) – 2.5762(10)
Na3–O	2.2991(10) – 2.4280(9)	2.3118(15) – 2.421(3)	2.3154(13) – 2.4190(17)	2.309(3) – 2.418(3)	2.3092(11) – 2.4886(9)
Na4–O	2.3475(11) – 2.6280(9)	2.3652(13) – 2.6250(14)	2.3826(13) – 2.6242(15)	2.373(3) – 2.627(3)	2.3726(10) – 2.6208(11)
Углы			ω, °		
N1–M–O4*	163.295(18)	166.72(4)	167.17(4)	167.97(6)	168.59(4)
O3A–M–O4	114.48(3)	104.65(9)	104.02(9)	103.14(8)	101.55(3)
O4–M–O9	114.67(4)	121.82(4)	121.59(4)	121.12(6)	120.43(3)
O3A–M–O9	128.82(3)	132.19(9)	133.17(8)	134.75(7)	137.20(3)
O3A–M–O3B	–	19.5(3)	20.0(3)	20.6(6)	–
Позиции атомов O1, O2, O3			D, %		
A	100.00	71.6	77.5	89.5	100.00
B	–	28.4	22.5	10.5	–

* – Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.

Таблица 5.27 – Основные межатомные расстояния d и валентные углы ω для структуры моноклинных фаз $[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 11\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Ni–NTP при различном содержании Cu

Доля Cu в растворе x	0.3125	0.2813	0.25	0.1875	0.1250	0.00
Связь	d, Å					
M–N1	2.1025(16)	2.1008(12)	2.1027(12)	2.0986(13)	2.1056(9)	2.1077(11)
M–O2*	2.0474(14)	2.0471(11)	2.0440(10)	2.0472(11)	2.0472(8)	2.0525(9)
M–O2	2.0742(14)	2.0746(11)	2.0775(10)	2.0728(12)	2.0713(8)	2.0645(10)
M–O4	2.0893(14)	2.0817(11)	2.0825(10)	2.0818(12)	2.0821(7)	2.0854(10)
M–O9	2.0823(14)	2.0881(11)	2.0798(10)	2.0858(12)	2.0843(8)	2.0909(10)
M–O10W	2.1012(17)	2.1043(14)	2.1065(12)	2.1013(14)	2.1006(8)	2.0958(12)
N–C	1.487(2)–1.503(3)	1.4885(19)–1.5045(19)	1.4900(17)–1.5084(18)	1.488(2)–1.505(2)	1.4897(13)–1.5085(13)	1.4850(17)–1.5034(16)
C–P	1.824(2)–1.847(2)	1.8238(15)–1.8520(16)	1.8225(14)–1.8517(15)	1.8217(17)–1.8473(17)	1.8251(10)–1.8536(10)	1.8254(13)–1.8521(13)
P–O(M)	1.5274(16)–1.5449(15)	1.5283(12)–1.5447(11)	1.5331(11)–1.5486(10)	1.5269(12)–1.5439(12)	1.5330(8)–1.5488(8)	1.5303(11)–1.5462(10)
P–O	1.5108(15)–1.5264(15)	1.5107(12)–1.5256(12)	1.5185(10)1.5310(11)	1.5103(12)–1.5261(12)	1.5191(8)–1.5337(8)	1.5140(11)–1.5282(11)
Na1–O	2.3488(17)–2.7127(18)	2.3472(13)–2.7133(14)	2.3402(12)–2.7184(12)	2.3473(14)–2.7127(14)	2.3424(9)–2.7175(9)	2.3473(12)–2.7011(13)
Na2–O	2.3411(17)–2.5937(18)	2.3418(13)–2.5964(14)	2.3380(12)–2.5793(12)	2.3403(13)–2.5954(15)	2.3390(9)–2.5773(9)	2.3401(12)–2.5972(13)
Na3–O	2.3449(17)–2.823(2)	2.3427(13)–2.8180(17)	2.3301(11)–2.7805(13)	2.3402(14)–2.8194(17)	2.3441(9)–2.7826(10)	2.3424(13)–2.8222(16)
Na4–O	2.3221(17)–2.369(2)	2.3259(13)–2.3710(17)	2.3224(11)–2.3557(13)	2.3235(14)–2.3700(17)	2.3228(9)–2.3566(10)	2.3202(12)–2.3739(16)
Na5–O	2.361(2)–2.618(2)	2.3659(17)–2.6140(19)	2.3562(12)–2.5935(14)	2.3623(18)–2.615(2)	2.3592(9)–2.5922(10)	2.3616(17)–2.6078(19)
Углы	ω, °					
N1–M–O2*	167.91(8)	167.86(6)	167.37(6)	167.92(6)	167.34(5)	167.97(5)
O4–M–O9	172.02(6)	172.04(5)	172.28(5)	171.98(5)	172.24(4)	172.07(4)
O2–M–O10W	178.95(7)	178.89(6)	178.94(5)	178.97(6)	178.89(4)	178.78(5)
O2–M–O2*	80.18(7)	79.96(6)	79.65(6)	80.10(6)	79.66(5)	80.09(5)

* – Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$; ^{W} – молекула воды.

Таблица 5.28 – Основные межатомные расстояния d, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций D для структуры триклинных фаз $[(Cu, Ni)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Ni–NTP при различном содержании Cu

Доля Cu в растворе x	1.0	0.75	0.50	0.375	0.25	0.2188
Доля Cu в кристалле x'	0.0	0.977	0.843	0.784	–	–
Связь	d, Å					
M–N1	2.0111(10)	2.0117(8)	2.0218(7)	2.0322(8)	2.0318(11)	2.0268(7)
M–O3A	2.0088(8)	2.0076(8)	2.0101(7)	2.0166(8)	2.0091(9)	2.0122(6)
M–O4*	1.9263(8)	1.9285(7)	1.9397(6)	1.9541(7)	1.9560(9)	1.9474(6)
M–O4	2.1933(8)	2.1708(7)	2.1511(6)	2.1329(7)	2.1272(8)	2.1428(6)
M–O9	1.9730(8)	1.9722(7)	1.9767(6)	1.9831(7)	1.9777(8)	1.9770(6)
N–C	1.4944(14)– 1.4973(14)	1.4877(12)–1.4900(11)	1.4879(11)–1.4916(11)	1.4932(13)–1.4966(12)	1.4924(15)–1.4962(15)	1.4921(11)–1.4957(10)
C–P	1.8239(12)–1.8501(12)	1.8207(9)–1.8409(10)	1.8236(9)–1.8446(9)	1.8290(10)–1.8502(11)	1.8272(13)–1.8492(12)	1.8273(8)–1.8513(9)
P–O(M)	1.5455(9)–1.5533(9)	1.5413(7)–1.5435(8)	1.5450(7)–1.5478(8)	1.5498(8)–1.5505(7)	1.5480(10)–1.5521(9)	1.5490(6)–1.5523(6)
P–O	1.5104(8)–1.5246(8)	1.5024(7)–1.5149(7)	1.474(15)–1.525(14)	1.474(14)–1.5226(8)	1.5104(8)–1.5251(9)	1.5157(7)–1.5250(7)
Na1–O	2.3802(9)–2.5428(11)	2.3503(8)–2.6037(11)	2.3549(8)–2.6083(11)	2.3978(9)–2.5858(13)	2.3806(10)–2.5471(11)	2.3812(7)–2.5469(8)
Na2–O	2.3427(10)–2.5762(10)	2.3895(8)–2.5740(12)	2.3909(8)–2.5814(12)	2.3867(12)–2.6314(14)	2.3456(10)–2.5766(11)	2.3438(7)–2.5776(8)
Na3–O	2.3092(11)–2.4886(9)	2.3089(11)–2.4162(12)	2.3127(11)–2.4189(11)	2.3208(11)–2.4203(13)	2.3044(11)–2.4198(11)	2.3068(8)–2.4186(8)
Na4–O	2.3726(10)–2.6208(11)	2.3737(11)–2.6201(13)	2.3784(10)–2.6238(13)	2.3632(9)–2.6128(12)	2.3775(11)–2.6252(11)	2.3756(8)–2.6236(8)
Углы	ω, °					
N1–M–O4*	168.59(4)	168.67(3)	168.96(4)	169.24(4)	169.73(4)	169.43(4)
O3A–M–O4	101.55(3)	102.54(4)	102.40(4)	102.24(5)	100.98(4)	101.20(3)
O4–M–O9	120.43(3)	121.35(3)	122.33(3)	123.06(4)	123.36(4)	122.58(3)
O3A–M–O9	137.20(3)	135.30(4)	134.50(4)	133.93(4)	134.88(4)	135.45(3)
O3A–M–O3B	–	18.9(9)	20.6(6)	21.3(5)	–	–
Позиции атомов O1, O2, O3	D, %					
A	100.00	95.6	94.3	93.3	100.00	100.00
B	–	4.4	5.7	6.7	–	–

* – Симметрично-эквивалентная позиция: $-x, -y, -z$.

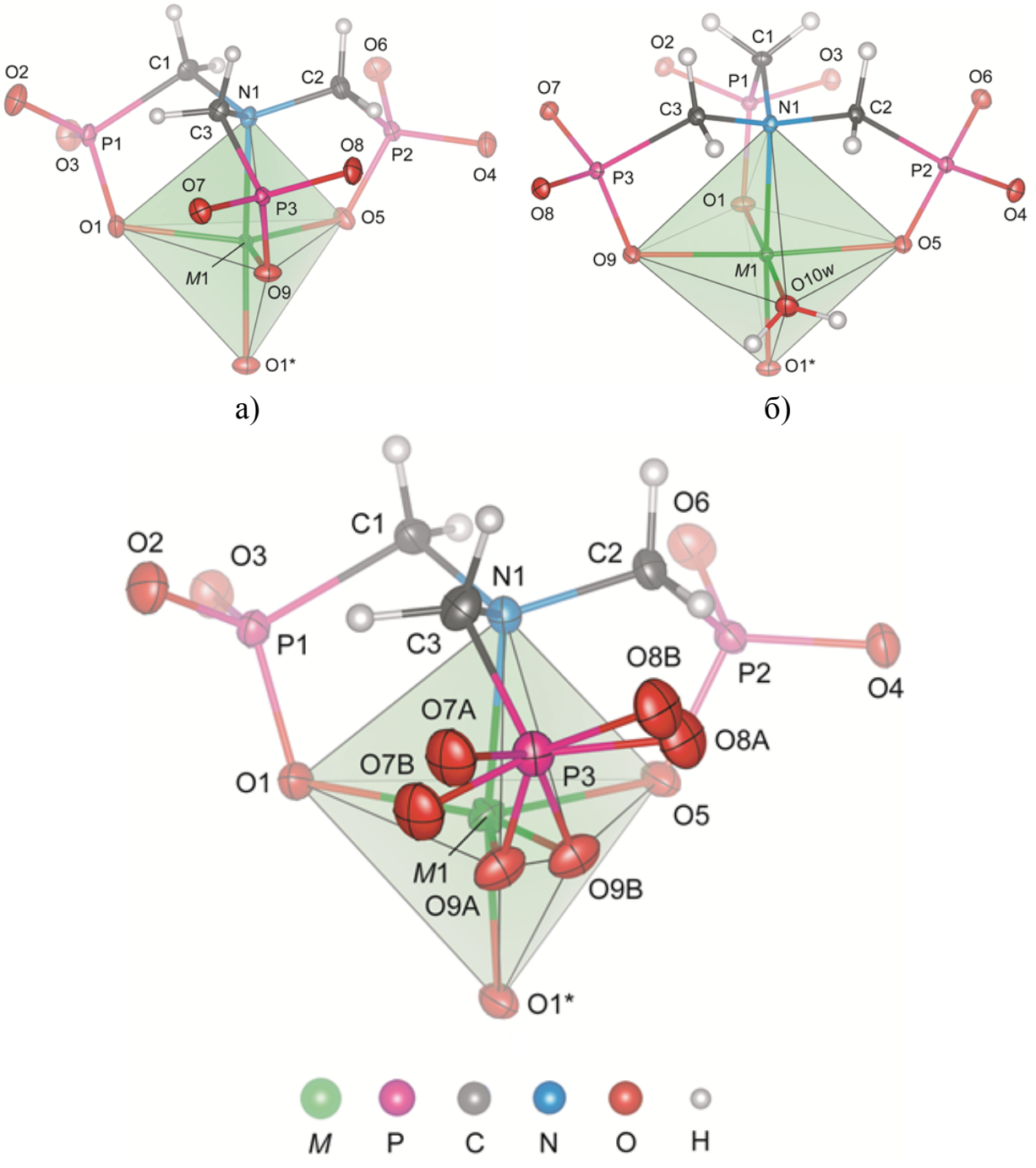
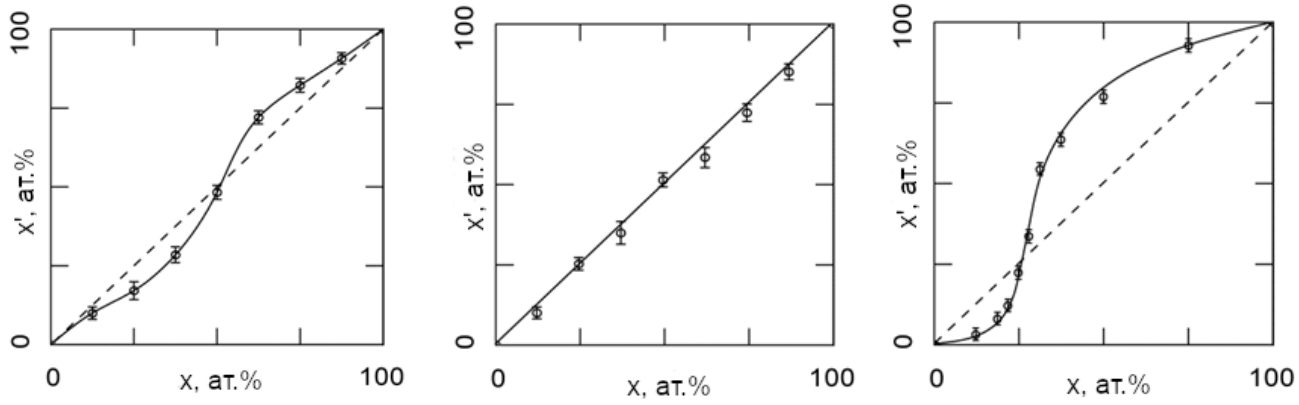


Рисунок 5.17 – Структуры внутренних координационных сфер исследованных комплексных соединений: а) – монометаллических комплексов $Na_4[M\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 13\,H_2O$ (M = Co, Cu, Zn); б) – комплекса никеля $Na_4[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 11\,H_2O$; в) – гетерометаллических комплексов $Na_4[(Cu, M)\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 13\,H_2O$ (M = Ni, Cu, Zn)

групп (рис. 5.17в). Межатомные расстояния и валентные углы для моноклинной и триклинной фаз в системе Cu–Ni–NTP приведены в табл. 5.27 и 5.28, соответственно.



а) б) в)

Рисунок 5.18 – Доля меди в общем содержании металлов-комплексообразователей x', в кристаллических продуктах, находящихся в равновесии с растворами с долей меди x, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP

Таблица 5.29 – Состав образующихся кристаллических продуктов в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP

Доля Cu в растворе x	Доля Cu в кристаллическом продукте x'		
	Cu–Co–NTP	Cu–Zn–NTP	Cu–Ni–NTP [296; 297]
0.00	0.00	0.00	0.00
0.125	0.100	0.100	0.025
0.1875	–	–	0.061
0.2188	–	–	0.094
0.25	0.171	0.253	0.226
0.2812	–	–	0.346
0.3125	–	–	0.547
0.375	0.285	0.350	0.662
0.5	0.483	0.515	0.804
0.625	0.721	0.585	–
0.75	0.822	0.725	0.932
0.875	0.907	0.852	–
1.00	1.00	1.00	1.00

Состав образующихся кристаллических фаз в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP приведён в табл. 5.29 и на рис. 5.18. Для системы Cu–Co–NTP (рис. 5.18а) в интервале концентраций меди $0 < x < \frac{1}{2}$ доля меди x' в кри-

сталлическом продукте (содержащем одну фазу) несколько ниже, чем доля меди в растворе x, а в интервале $\frac{1}{2} < x < 1$, наоборот, $x' > x$. Это указывает, что как в кристаллических продуктах с преобладанием Co, так и в продуктах с преобладанием Cu, существует заметный энергетический барьер для замещения атомов преобладающего металла «чужими» атомами. Для системы Cu–Zn–NTP (рис. 5.18б) во всём интервале $0 < x < 1$ доля меди x' в кристаллическом продукте близка к доле меди в растворе x, что свидетельствует об отсутствии энергетического барьера для замещения атомов одного металла на атомы другого. В изодиморфном ряду Cu–Ni–NTP, напротив, зависимость атомной доли меди x' в кристаллических продуктах (большинство из которых содержат две фазы) от атомной доли меди в растворе x имеет ярко выраженный нелинейный характер (рис. 5.18в). Это указывает на наличие значительного энергетического барьера для замещения атомов преобладающего металла «чужими» атомами. Кристаллы с $x' = x$ образуются при $x \approx \frac{1}{4}$.

Наблюдаемые энергетические барьеры для замещения атомов преобладающего металла-комплексообразователя «чужими» атомами в гетерометаллических кристаллических комплексах NTP хорошо объясняются с позиций теории кристаллического поля [298]. Для иона Cu^{2+} энергия стабилизации кристаллическим полем в ТБП конфигурации составляет 0.709Δ, а в октаэдрической – 0.6Δ, где Δ – расщепление $3d$-уровня кристаллическим полем лиганда. Следовательно, для иона Cu^{2+} энергетически выгодной является ТБП координация. Для иона Co^{2+} в ТБП конфигурации энергия, напротив, ниже (0.545Δ), чем в октаэдрической (0.8Δ), но выигрыш в энергии оказывается менее значительным, чем работа деформации молекулы лиганда из конфигурации, показанной на (рис. 5.17а), в конфигурацию, показанную на рис. 5.17б. Поэтому ион Co^{2+}, как и ион Zn^{2+}, для которого энергия стабилизации равна нулю, образует комплексы с ТБП координацией и триклинной кристаллической упаковкой, изоструктурные комплексу меди. Такая же структура характерна для смешанных комплексов в рядах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP, которые являются по этой причине изоморфными.

Для иона Ni^{2+}, напротив, энергия стабилизации кристаллическим полем в ТБП конфигурации (0.627Δ) существенно ниже, чем в октаэдрической (1.2Δ). Это приводит к октаэдрической координации иона Ni^{2+} и к перестройке всей кристаллической упаковки комплекса из триклинной в моноклинную. Замещение в триклинной фазе с ТБП координацией иона Cu^{2+} на ион Ni^{2+} приводит к снижению энергии стабилизации, что и создаёт энергетический барьер для такого замещения. Замещение в моноклинной фазе с октаэдрической координацией иона Ni^{2+}

на ион Cu^{2+} приводит как к снижению энергии стабилизации кристаллическим полем, так и разрушает октаэдрическую симметрию КП вследствие влияния эффекта Яна–Теллера. Вследствие этого замещение иона Ni^{2+} на ион Cu^{2+} в моноклинной фазе не имеет места. Поэтому в системе Cu–Ni–NTP крайние фазы имеют различные структуры и ряд является изодиморфным, причём в широкой области значений x сосуществуют обе кристаллические фазы.

Таблица 5.30 – Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP. Длины связей (рис. 5.17)

Система	КП[1]	x_{Cu}	M–N, Å	M–O1, Å	M–O1*, Å	M–O5, Å	M–O9A, Å	M–O10w, Å
Cu–Co–NTP	ТБП	0.00	2.232(5)	2.041(3)	2.055(3)	1.991(4)	2.020(4)	
		0.25	2.2004(15)	2.0490(9)	2.0358(13)	2.0107(12)	2.0273(14)	
		0.50	2.0465(10)	2.1476(9)	1.9542(9)	1.9740(11)	2.0041(11)	
		0.75	2.0303(12)	2.1806(11)	1.9416(11)	1.9797(12)	2.0174(13)	
		1.00	2.0111(10)	2.1933(8)	1.9263(8)	1.9730(8)	2.0088(8)	
Cu–Zn–NTP	ТБП	0.00	2.2549(8)	2.0882(5)	2.0150(7)	1.9880(8)	2.0181(8)	
		0.25	2.1132(10)	2.1151(9)	1.9793(8)	1.9811(11)	1.9869(16)	
		0.50	2.0921(9)	2.1336(9)	1.9681(8)	1.9821(10)	1.9950(14)	
		0.75	2.0410(15)	2.1655(13)	1.9427(13)	1.9738(17)	2.0063(17)	
		1.00	2.0111(10)	2.1933(8)	1.9263(8)	1.9730(8)	2.0088(8)	
Cu–Ni–NTP	Октаэдр	0.00	2.1077(11)	2.0854(10)	2.0958(12)	2.0909(10)	2.0645(10)	2.0525(9)
		0.125	2.1056(9)	2.0821(7)	2.1006(8)	2.0843(8)	2.0713(8)	2.0472(8)
		0.1875	2.0986(13)	2.0818(12)	2.1013(14)	2.0858(12)	2.0728(12)	2.0472(11)
		0.25	2.1027(12)	2.0825(10)	2.1065(12)	2.0798(10)	2.0775(10)	2.0440(10)
		0.2812	2.1008(12)	2.0817(11)	2.1043(14)	2.0881(11)	2.0746(11)	2.0471(11)
		0.3125	2.1025(16)	2.0893(14)	2.1012(17)	2.0823(14)	2.0742(14)	2.0474(14)
	ТБП	0.2188	2.0268(7)	2.1428(6)	1.9474(6)	1.9770(6)	2.0122(6)	
		0.25	2.0318(11)	2.1272(8)	1.9560(9)	1.9777(8)	2.0091(9)	
		0.375	2.0322(8)	2.1329(7)	1.9541(7)	1.9831(7)	2.0166(8)	
		0.5	2.0218(7)	2.1511(6)	1.9397(6)	1.9767(6)	2.0101(7)	
		0.75	2.0117(8)	2.1708(7)	1.9285(7)	1.9722(7)	2.0076(8)	
		1.00	2.0111(10)	2.1933(8)	1.9263(8)	1.9730(8)	2.0088(8)	

КП[1] – КП атома 3*d*-металла; * – O10w–M–O9.

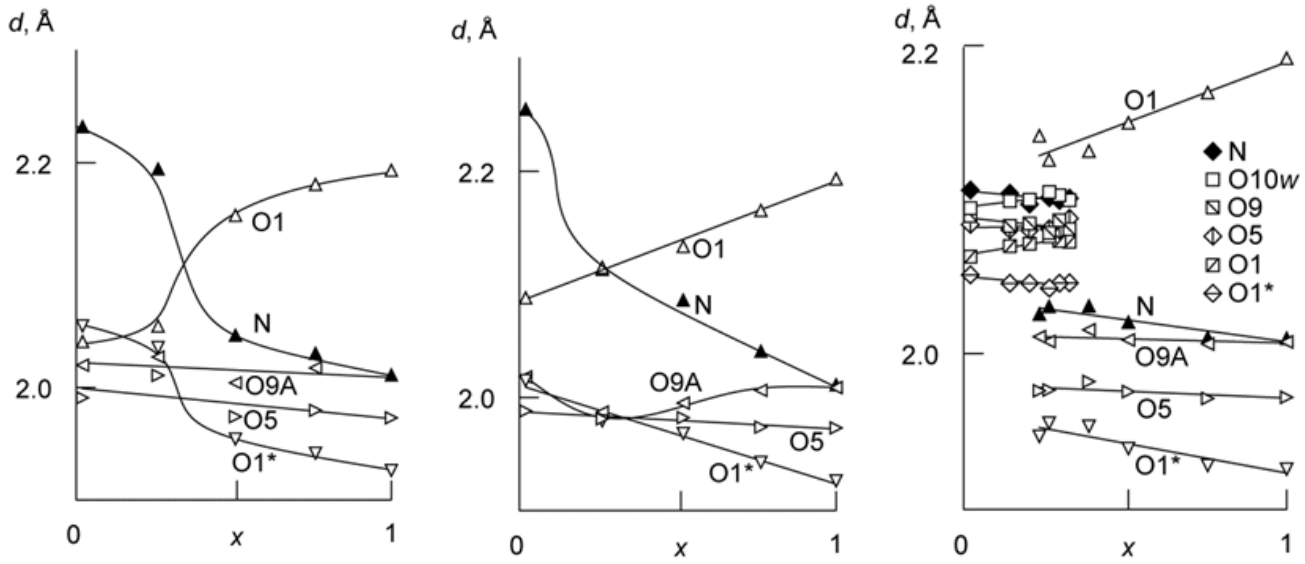
Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах и Cu–Ni–NTP (длины связей M–N и M–O, валентные углы, параметр тригональности τ, степень подобия ТБП $\Phi_{ТБП}$ и октаэдру $\Phi_{окт}$ степень искажения распределения электронной плотности по отношению к ТБП $\eta_{ТБП}$ и к октаэдру $\eta_{окт}$ приведены в табл. 5.30, 5.31 и 5.32.

На рис. 5.19 показаны межатомные расстояния металл–лиганд в КП кристаллических фаз в зависимости от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе x. В системах Cu–Co–NTP (рис. 5.19а) и Cu–Zn–NTP (рис. 5.19б) при изменении доли меди в растворе наблюдается изменение характера искажения КП атома металла. Для кобальтового и цинкового комплексов при $x = 0$ наибольшим является расстояние M–N, т.е. КП представляет собой ТБП, вытянутую в сторону атома азота, а все расстояния M–O близки друг к

Таблица 5.31 – Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP. Валентные углы (рис. 5.17)

Система	КП[1]	x_{Cu}	N–M–O1*,°	O1–M–O5,°	O1–M–O9A,°	O5–M–O9A,°	O5–M–O10w ,°
Cu–Co–NTP	ТБП	0	165.82(9)	115.81(15)	114.19(11)	128.17(14)	
		0.25	166.17(4)	115.16(6)	113.61(5)	129.80(5)	
		0.50	168.53(4)	121.28(4)	103.53(5)	134.16(5)	
		0.75	168.53(5)	120.85(4)	103.05(6)	135.19(6)	
		1.00	168.59(4)	120.43(3)	101.55(3)	137.20(3)	
Cu–Zn–NTP	ТБП	0.00	163.30(2)	114.67(4)	114.48(3)	128.82(3)	
		0.25	166.72(4)	121.82(4)	104.65(9)	132.19(9)	
		0.50	167.17(4)	121.59(4)	104.02(9)	133.17(8)	
		0.75	167.97(6)	121.12(6)	103.14(8)	134.75(7)	
		1.00	168.59(4)	120.43(3)	101.55(3)	137.20(3)	
Cu–Ni–NTP	Октаэдр	0.00	167.97(5)	93.17(5)	91.33(5)	87.78(5)*	87.81(5)
		0.125	167.34(5)	91.55(4)	92.97(4)	88.11(4)*	87.41(4)
		0.1875	167.92(6)	91.49(6)	91.49(6)	87.80(6)*	87.70(6)
		0.25	167.37(6)	92.96(5)	91.53(5)	87.47(5)*	88.07(5)
		0.2812	167.86(6)	93.13(6)	91.41(6)	87.81(6)*	87.73(6)
		0.3125	167.91(8)	93.02(7)	91.48(7)	87.87(8)*	87.71(7)
	ТБП	0.2188	169.43(4)	122.58(3)	101.20(3)	135.45(3)	
		0.25	169.73(4)	123.36(4)	100.98(4)	134.88(4)	
		0.375	169.24(4)	123.06(4)	102.24(5)	133.93(4)	
		0.5	168.96(4)	122.33(3)	102.40(4)	134.50(4)	
		0.75	168.67(3)	121.35(3)	102.54(4)	135.30(4)	
		1.00	168.59(4)	120.43(3)	101.55(3)	137.20(3)	

КП[1] – КП атома 3*d*-металла; * – O10w–M–O9.



а) б) в)

Рисунок 5.19 – Зависимости межатомных расстояний металл–лиганд в КП кристаллических фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x*, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP

другу. По мере увеличения *x* расстояние M–N уменьшается, а расстояние M–O1 (до атома кислорода, входящего в замкнутый цикл M–O–M–O) увеличивается по

Таблица 5.32 – Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP.

Система	КП[1]	x_{Cu}	τ	$\Phi_{ТБП}$	$\Phi_{окт}$	$\eta_{ТБП}$	$\eta_{окт}$
Cu–Co–NTP	ТБП	0	0.6275	0.3421		0.5544	
		0.25	0.6062	0.3686		0.5781	
		0.50	0.5728	0.366		0.618	
		0.75	0.5557	0.3412		0.6065	
		1.00	0.5232	0.3163		0.5862	
Cu–Zn–NTP	ТБП	0.00	0.5747	0.3023		0.5025	
		0.25	0.5755	0.3915		0.6381	
		0.50	0.5667	0.3755		0.6357	
		0.75	0.5536	0.3446		0.6175	
		1.00	0.5232	0.3163		0.5862	
Cu–Ni–NTP	Октаэдр	0.00			0.591		0.790
		0.125			0.583		0.787
		0.1875			0.595		0.784
		0.25			0.584		0.783
		0.2812			0.592		0.788
		0.3125			0.597		0.785
	ТБП	0.2188	0.5563	0.364		0.633	
		0.25	0.5808	0.379		0.640	
		0.375	0.5885	0.383		0.633	
		0.5	0.5743	0.361		0.632	
		0.75	0.5562	0.339		0.615	
		1.00	0.5232	0.316		0.586	

КП[1] – КП атома 3*d*-металла; * – O10w–M–O9.

сравнению с остальными расстояниями M–O. Для комплекса меди с $x = 1$ расстояние M–O1 является наибольшим, а остальные расстояния M–O и расстояние M–N близки друг к другу. Таким образом, в комплексе меди при $x = 1$ КП представляет собой ТБП, вытянутую в сторону одной из вершин основания.

В системе Cu–Ni–NTP (рис. 5.19в) межатомные расстояния в КП триклинной фазы (в области $x = \frac{1}{4} - 1$) также изменяются по мере изменения доли меди в растворе x. Это изменение носит практически линейный характер, причём наибольшим является расстояние M–O1, т.е. для всех триклинных комплексов, образующихся в системе Cu–Ni–NTP, КП представляет собой ТБП, вытянутую в сторону одной из вершин основания. В структуре моноклинных фаз, образующихся в системе Cu–Ni–NTP, расстояния M–N и M–O в КП заметно не изменяются. Это объясняется тем, что, как объяснено выше, замещение ионов Ni^{2+} на ионы Cu^{2+} в структуре моноклинной фазы практически не имеет места.

Валентные углы лиганд–металл–лиганд в зависимости от доли меди в растворе x показаны на рис. 5.20. В системах Cu–Co–NTP (рис. 5.20а) и Cu–Zn–NTP (рис. 5.20б) при изменении доли меди в растворе резко изменяются углы O–M–O в плоскости основания ТБП. Одновременно с этим возникает разупорядочение позиций атомов кислорода одной из трёх PO_3-групп, показанное на рис. 5.17в. Обе

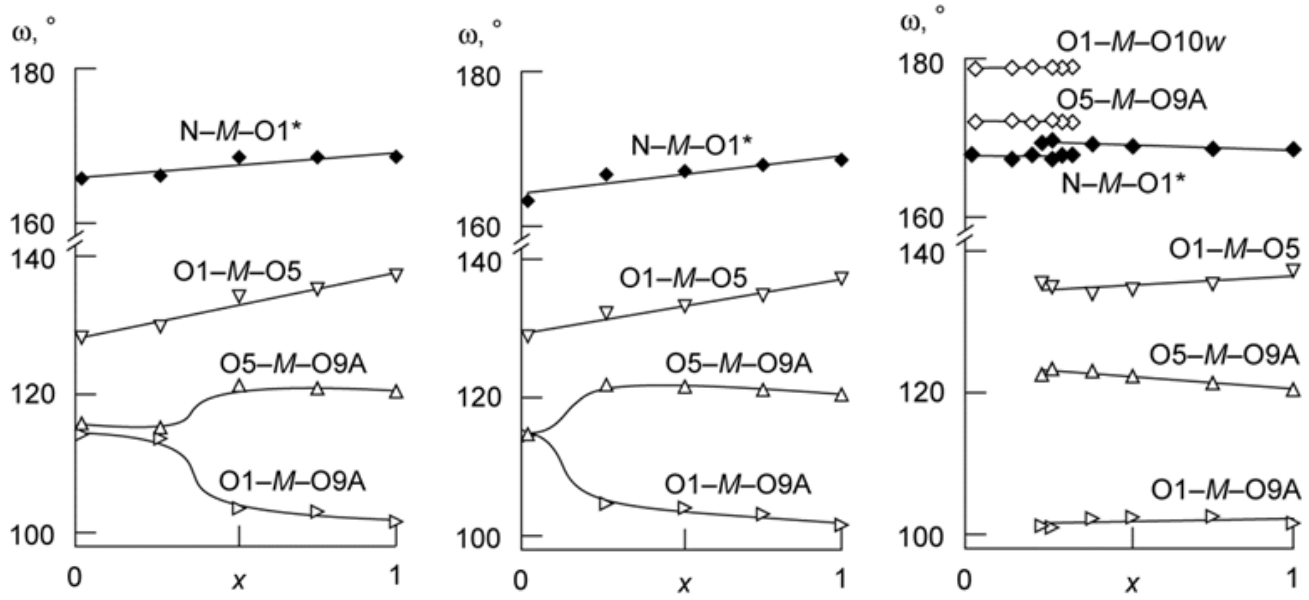


Рисунок 5.20 – Зависимости валентных углов лиганд–металл–лиганд в КП кристаллических фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе x, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP

позиции атома O9 лежат в плоскости основания ТБП, но угол между разупорядоченными позициями составляет 18 – 20°. Аналогичное разупорядочение атомов кислорода наблюдается и в тригональных фазах, образующихся в системе Cu–Ni–NTP (рис. 5.20в). Для комплекса меди при $x = 1$ углы в основании ТБП остаются искажёнными, но разупорядочение атомов кислорода исчезает.

Можно сделать вывод, что анализ искажений КП атомов 3*d*-металлов путём непосредственного сопоставления межатомных расстояний и валентных углов является громоздким и не даёт систематического представления о характере наблюдаемых искажений.

На рис. 5.21 приведены интегральные характеристик подобия КП правильным многогранникам (τ, Ф и η) в зависимости от доли меди в растворе x. Во всех случаях значение τ монотонно снижается при увеличении x, достигая минимума для крайнего члена ряда – комплекса меди. Однако, поскольку при определении параметра τ используется лишь один из базальных углов ТБП, значение τ не учитывает в полной мере характер геометрических искажений КП.

Что касается зависимости степени подобия КП правильным полиэдрам (ТБП или октаэдру) Ф, на первый взгляд можно было ожидать, что значения Ф будут максимальными для индивидуальных монометаллических комплексов и иметь минимум для смешанных гетерометаллических систем. Неожиданно

оказалось, что, наоборот, зависимости $\Phi_{\text{ТБП}}(x)$ и $\Phi_{\text{окт}}(x)$ для всех систем имеет ярко выраженный максимум в области гетерометаллических комплексов.

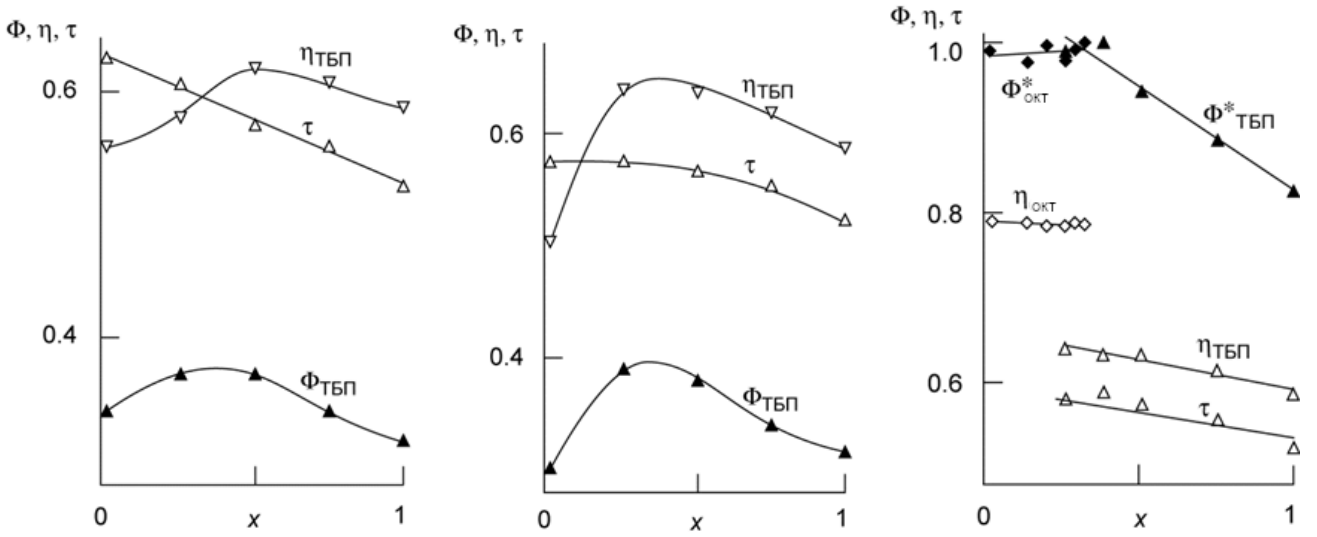


Рисунок 5.21 – Зависимости параметра тригональности τ, степени подобия КП правильной ТБП $\Phi_{\text{ТБП}}$ и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы по отношению к правильной ТБП $\eta_{\text{ТБП}}$ КП триклинной фазы от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x*, в системах Cu-Co-NTP (а) и Cu-Zn-NTP (б); зависимости параметра тригональности τ, нормированных на 1 степеней подобия правильной ТБП $\Phi^*_{\text{ТБП}}$ и правильному октаэдру $\Phi^*_{\text{окт}}$, степеней искажения распределения электронной плотности координационной сферы по отношению к правильной ТБП $\eta_{\text{ТБП}}$ и правильного октаэдра $\eta_{\text{окт}}$ КП моноклинной и триклинной фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x* в системе Cu-Ni-NTP (в)

По-видимому, в изоморфных рядах Cu–Co–NTP (рис. 5.21а) и Cu–Zn–NTP (рис. 5.21б) это обусловлено изменением характера искажения КП при изменении доли Cu. В монометаллических комплексах Zn и Co ТБП вытянута вдоль оси N–O, а в монометаллическом комплексе меди вытянута в сторону одного из экваториальных атомов кислорода. По мере плавного изменения характера этих искажений наблюдается состояние, в котором КП металла наиболее близок к правильной ТБП и, следовательно, в этой области зависимость $\Phi_{\text{ТБП}}(x)$ проходит через плавный максимум. То же справедливо и для степени искажения распределения электронной плотности $\eta(x)$.

В изодиморфном ряду Cu–Ni–NTP наблюдается совершенно иной характер зависимости $\Phi(x)$ (рис. 5.21в). Для большей наглядности на рисунке нанесены

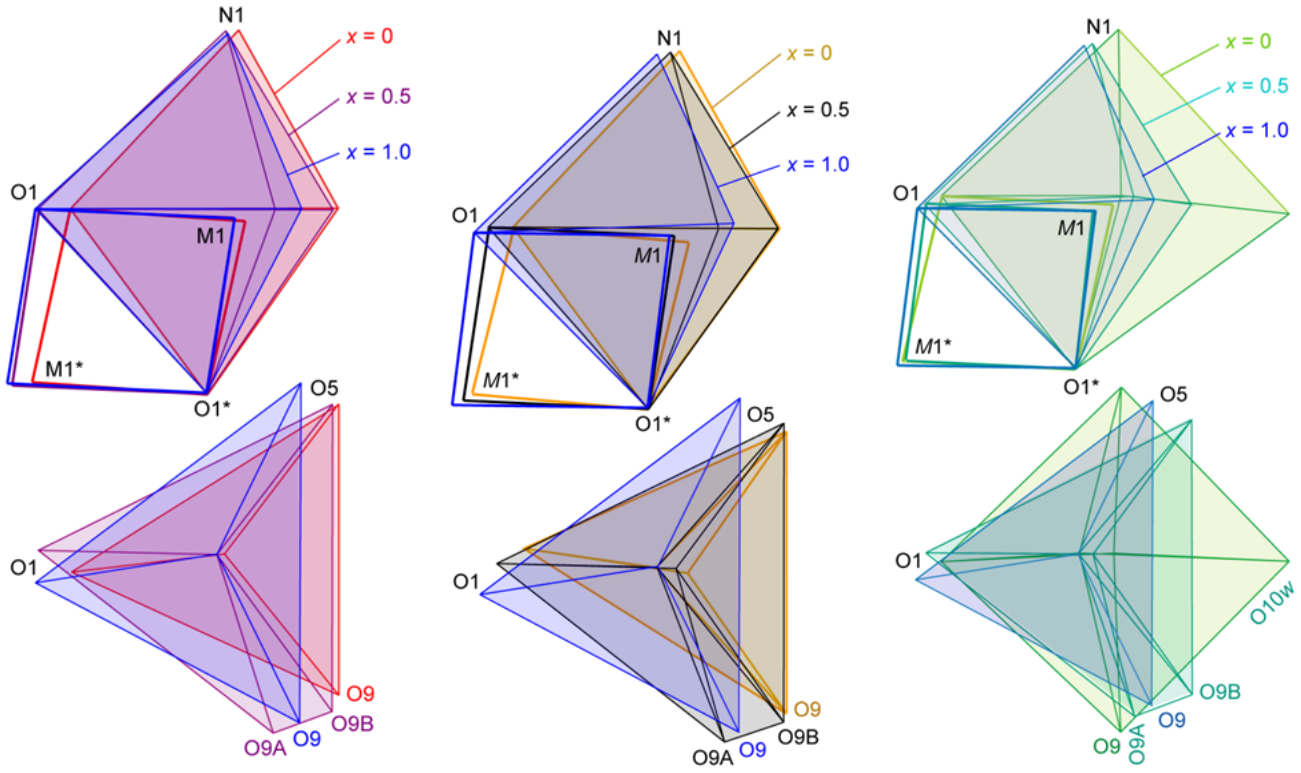
значения $\Phi^*(x)$, нормированные на 1 в точке максимума по формуле

$$\Phi^*(x) = \frac{\Phi(x)}{\max \Phi(x)}. \tag{5.1}$$

Видно, что зависимость $\Phi^*(x)$ представлена двумя участками, близкими к линейным, и имеет излом в точке максимума около $x = \frac{1}{4}$. По-видимому, это обусловлено тем, что геометрические характеристики КП комплексного иона, упакованного в кристаллическую структуру, представляет собой компромисс между стереохимическими предпочтениям лиганда, стереохимическими предпочтениями иона металла и симметрией кристаллической упаковки. В окрестности точки $x = \frac{1}{4}$, где симметрия преобладающей кристаллической фазы изменяется с моноклинной на триклинную, формирование кристаллической упаковки комплекса затруднено и её влияние на геометрические характеристики КП ослаблено. Следовательно, в окрестности точки перехода для триклинной фазы степень подобия тригонального КП правильной ТБП $\Phi^*_{\text{ТБП}}(x)$ резко возрастает из-за совпадения стереохимических предпочтений лиганда и атома металла (Cu). Для моноклинной фазы степень подобия октаэдрического КП правильному октаэдру $\Phi^*_{\text{окт}}(x)$ возрастает в меньшей степени из-за конфликта стереохимических предпочтений лиганда (собственная группа симметрии C_3) и атома металла (Ni), для которого энергетически выгодна октаэдрическая координация.

В то же время, степени искажения распределения электронной плотности $\eta(x)$ как относительно октаэдра $\eta_{\text{окт}}$, так и относительно ТБП $\eta_{\text{ТБП}}$ с увеличением x монотонно снижается. Возможно, это обусловлено замещением атомов никеля на атомы меди с более выраженной асимметрией пространственного распределения электронной плотности. Снижение $\eta(x)$ с увеличением x слабо выражено для моноклинной фазы, в которой замещение никеля на медь незначительно, и более ярко выражено для триклинной фазы.

На рис. 5.22 наглядно представлена эволюция геометрических свойств КП кристаллических фаз в изученных системах в зависимости от доли меди в растворе x. Можно видеть, что в изоморфных рядах Cu–Co–NTP (рис. 5.22а) и Cu–Zn–NTP (рис. 5.22б) при увеличении x от 0 до 1 наблюдается изменение характера искажения ТБП от удлинения вдоль оси M–N к удлинению в сторону одной из вершин основания. Одновременно конфигурация квадрупольного цикла M–O–M–O изменяется от практически правильного ромба (M–O1 $\approx$ M–O1*) к параллелограмму, удлинённому вдоль связи M–O1.



а) б) в)

Рисунок 5.22 – Эволюция геометрических свойств КП кристаллических фаз в зависимости от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x*, в системах: а) – Cu-Co-NTP; б) – Cu-Zn-NTP; в) – Cu-Ni-NTP. Вверху – вид сбоку вдоль линии O9–O5; внизу – вид сверху вдоль линии N–O1*

Изменение конфигурации КП сопровождается появлением разупорядоченных позиций атомов кислорода O9A и O9B с преобладающей заселённостью позиции O9A, причём эти позиции располагаются по обе стороны от позиции, занимаемой соответствующим атомом в КП крайнего члена изоморфного ряда – комплекса Cu. В изодиморфном ряду Cu–Ni–NTP (рис. 5.22в) наблюдается качественное изменение конфигурации КП, обусловленное удалением из координационной сферы металла молекулы воды O10w. Изменение симметрии КП при дальнейшем увеличении x носит такой же характер, как и в изоморфных рядах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP.

В заключении можно отметить, что анализ изменения геометрии КП при помощи параметра тригональности τ показывает степень искажения ТБП при изменении соотношения 3*d*-металлов в ряду замещения, однако не в полной мере описывает степень сходства КП с правильной ТБП. Использование в качестве характеристик подобия КП степени подобия Ф и степени искажения распределения электронной плотности $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ позволяет наиболее адекватно описать изменение геометрических искажений КП при изменении соотношения 3*d*-металлов в

ряду замещения и выявить область максимального подобия КП соответствующим правильным многогранникам. При изменении соотношения металлов в ряду замещения характер искажения КП изменяется от искажения, свойственного одному крайнему члену ряда, до искажения, свойственного другому крайнему члену ряда (рис. 5.21). При этом степень подобия КП правильному многограннику Ф и степень искажения распределения электронной плотности η имеют максимумы в области, где искажения геометрии КП, имеющие различный характер, частично компенсируют друг друга. В изоморфных рядах Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP зависимости Ф и η от состава гетерометаллических комплексов в области максимумов имеют плавный ход, обусловленный постепенным изменением стереохимических предпочтений иона металла по мере замещения одного металла на другой. В изодиморфном ряду Cu–Ni–NTP зависимость Ф (и η) от состава гетерометаллических комплексов представлена двумя участками, близкими к линейным, и имеет излом в точке максимума при переходе от одной кристаллической структуры к другой. В этом случае максимум Ф (и η) обусловлен ослаблением влияния симметрии кристаллической упаковки и увеличением вклада стереохимических предпочтений лиганда и иона металла в определение геометрии КП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении кратко сформулируем основные результаты и выводы, полученные в рамках данной работы.

1. Выведены пространственные группы симметрии запрещённых областей для одномерного, двухмерного и трёхмерного кристаллических пространств. Показано, что симметрия запрещённых областей описывается 6 и 34 пространственными группами симметрии в двухмерном и трёхмерном кристаллических пространствах соответственно.

2. Предложен структурный дескриптор – удельный запрещённый объём, определяемый как доля запрещённого для заселения атомами объёма в кристаллическом пространстве, и разработан метод его вычисления.

3. Предложен структурный дескриптор – характеристический объём пространственной группы симметрии, численно равный объёму элементарной ячейки, при котором удельный запрещённый объём, рассчитанный для упаковки твёрдых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объёма пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров, и разработан метод его вычисления. Выполнены его вычисления для всех 230 фёдоровских групп симметрии. Установлено, что характеристический объем, отвечающий «редким» пространственным группам симметрии молекулярных кристаллов, на несколько порядков превосходит значения для «распространённых» групп.

4. Предложен структурный дескриптор – степень подобия координационных полиэдров, описывающий интегральную величину геометрического сходства координационного полиэдра и эталона, разработан метод и компьютерная программа для его расчёта.

5. Предложен структурный дескриптор – степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы, описывающий интегральную величину геометрического искажения распределения электронной плотности координационной сферы исследуемого координационного полиэдра по отношению к эталонному распределению электронной плотности, разработан метод и компьютерная программа его расчёта.

6. На примере расшифровки и анализа ряда атомных структур комплексов сурьмы, висмута и концентрационных серий кристаллов гетерометаллических комплексов $Na_4[Cu_x Co_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$, $Na_4[Cu_x Zn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ и $Na_4[Cu_x Ni_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot nH_2O$ показано, что анализ изменения геометрии координационных полиэдров, при помощи общепринятого в современной литературе параметра тригональности τ, является неточным. Использование в качестве характеристик подобия координационных полиэдров, предложенных в диссертации величин степени подобия Φ и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$, позволяет более точно описать изменение геометрии координационных полиэдров.

7. Разработаны и реализованы в виде свободно распространяемого ПО ЭВМ методы вычисления структурных дескрипторов степени подобия координационных полиэдров, степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы, алгоритм быстрого поиска псевдосимметрии в атомной структуре кристалла, основанный на вычислении функционала степени инвариантности электронной плотности, и метод количественной оценки псевдосимметрии конечных трёхмерных объектов, заданных воксельной моделью. Разработанное ПО ЭВМ реализовано с использованием различных технологий параллельных вычислений (*OpenMP*, *CUDA*, *MPI*).

8. На примере полученных в диссертации результатов рентгеноструктурных данных для кристалла метилпреднизолона ацепоната и вычисления его структурного дескриптора – степени инвариантности электронной плотности относительно надгруппы федоровской группы симметрии проведено подробное описание структурного фазового перехода, наблюдаемого при температуре $T = 131K$. Установлено, что фазовый переход в кристалле метилпреднизолона ацепоната главным образом обусловлен упорядочением одной из метильных групп в низкотемпературной фазе, приводящим к трёхкратному росту одного из параметров ячейки.

9. Определена атомная структура и проведён подробный кристаллохимический анализ, включающий применение новых структурных дескрипторов, 9 комплексов нитрило-трис-метилен-фосфоновой кислоты: $[Pb\{\mu^5\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}]$, $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$,

$[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$, $[Na_8(H_2O)_{12}\{NH(CH_2PO_3)_3H\}_2] \cdot H_2O$, $[Na_5(H_2O)_{11}\{NH(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 2H_2O$, $[Na(H_2O)_6]_2 \cdot [GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 4H_2O$, $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ и $[Na(H_2O)_x]_2[Ln^{III}Na_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot nH_2O$, где Ln^{III} – Pr и Nd.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БПФ – Быстрое преобразование Фурье

КП – Координационный полиэдр

КЧ – Координационное число

ПСТ – Правильная система точек

Пр.гр. – Пространственная группа симметрии

ПК – Персональный компьютер

РЗЭ – Редкоземельный элемент

ТБП – Тригональная бипирамида

CCDC – Кембриджский банк структурных данных

CPU – Central Processing Unit (центральное процессорное устройство)

CUDA – Compute Unified Device Architecture (программно-аппаратная архитектура параллельных вычислений от фирмы Nvidia)

GPU – Graphics Processing Unit (Графический процессор)

NTP – Нитрило-трис-метиленфосфоновая кислота $N(CH_2PO_3)_3H_6$

η – Степень инвариантности электронной плотности

$\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ – Степень искажения рапределения электронной плотности координационной сферы

Ф – Степень подобия координационного полиэдра

ρ – Функция распределения электронной плотности

ν_f – Удельный запрещённый объём

V_c – Характеристический объём пространственной группы симметрии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Searching New Crystalline Substrates for OMBE: Topological and Energetic Aspects of Cleavable Organic Crystals / P. N. Zolotarev, M. Moret, S. Rizzato, D. M. Proserpio // Crystal Growth & Design. — 2016. — Vol. 16, no. 3. — P. 1572–1582. — DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01695.
2. Synthesis and description of intermolecular interactions in new sulfonamide derivatives of tranexamic acid / M. Ashfaq, M. N. Arshad, M. Danish, A. M. Asiri, S. Khatoon, G. Mustafa, P. N. Zolotarev, R. A. Butt, O. Şahin // Journal of Molecular Structure. — 2016. — Vol. 1103. — P. 271–280. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.09.022.
3. Quantitative structural descriptors of sodalite materials / M. Arockiaraj, J. Clement, D. Paul, K. Balasubramanian // Journal of Molecular Structure. — 2021. — Vol. 1223. — P. 128766. — ISSN 0022-2860. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128766.
4. *Todeschini R.* Handbook of molecular descriptors. — Weinheim New York : Wiley-VCH, 2000. — ISBN 9783527299133.
5. *Vračko M.* Chapter 10 - Mathematical (Structural) Descriptors in QSAR: Applications in Drug Design and Environmental Toxicology // Advances in Mathematical Chemistry and Applications / ed. by S. C. Basak, G. Restrepo, J. L. Villaveces. — Bentham Science Publishers, 2015. — P. 222–250. — ISBN 978-1-68108-198-4. — DOI: 10.1016/B978-1-68108-198-4.50010-2.
6. Learning continuous and data-driven molecular descriptors by translating equivalent chemical representations / R. Winter, F. Montanari, F. Noé, D.-A. Clevert // Chemical Science. — 2019. — Vol. 10, no. 6. — P. 1692–1701. — DOI: 10.1039/c8sc04175j.
7. *Чупрунов Е. В.*, *Солдатов Е. А.*, *Тархова Т. Н.* О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. — 1988. — Т. 33, № 3. — С. 759.
8. *Abrahams S. C.*, *Kurtz S. K.*, *Jamieson P. B.* Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics // Physical Review. — 1968. — Vol. 172, no. 2. — P. 551–553. — DOI: 10.1103/physrev.172.551.

9. *Близнюк Н. А.*, *Борисов С. В.* Расчет меры сходства кристаллических структур. Алгоритм, программа, примеры // Журнал структурная химия. — 1991. — Т. 32, № 1. — С. 104—109.

10. *Чупрунов Е. В.*, *Хохлов А. Ф.*, *Фадеев М. А.* Основы кристаллографии. — М.: Физматлит, 2004. — С. 500. — ISBN 5-94052-060-1.

11. *Чупрунов Е. В.* К 50-летию журнала федоровская псевдосимметрия кристаллов. обзор // Кристаллография. — 2007. — Т. 52, № 1. — С. 5—16.

12. *Китайгородский*. Кристаллы. — Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1950. — С. 65.

13. *Китайгородский А. И.* Рентгеноструктурный анализ. — Гос. издательство технико-теоретической литературы, 1950. — С. 651.

14. *Белов Н. В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. — М.: АН СССР, 1947. — С. 238.

15. *Kitajgorodskij A. I.* The Principle of Close Paekingand the Condition of Thermodynamic Stability of Organic Crystals // Acta Cryst. — 1965. — Vol. 18. — P. 585–590.

16. *Heesch H.* Ueber die vierdimensionalen Gruppen des dreidi-mensionalen Raumes // Z. Krist. — 1930. — Vol. 73. — P. 325–345.

17. *Шубников А. В.* Новое учение о симметрии и его применение // Общее собрание АН СССР 14-17 ноября 1944 г. М.;Л.: Изд-во АН СССР. — 1945. — С. 212—227.

18. *Шубников А. В.* Симметрия и антисимметрия конечных фигур. — М.: Изд-во АН СССР, 1951. — С. 172.

19. *Currien H.*, *Le Corre Y.* Notations des macles a l'aide du symbolisme des groupes de couleures de Choubnikov // Bull. Soc. franc. Miner. Crist. — 1958. — Vol. 81. — P. 126–132.

20. *Currien H.*, *Donney J. D. H.* The symmetry of the Complete twin // Amer. Mineralogist. — 1959. — Vol. 44, no. 9/10. — P. 1067–1070.

21. *Le Corre Y.* Les groupes de symmetries bicolores et leurs applications // Bull. Soc. Franc . miner. Crist. — 1958. — Vol. 81. — P. 120–125.

22. Crystal structure of kristiansenite: a case of class IIB twinning by metric merohedry / G. Ferraris, A. Gula, G. Ivaldi, M. Nespolo, G. Raade // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 2001. — Vol. 216, no. 8. — DOI: 10.1524/zkri.216.8.442.20353.

23. *Белов Н. В.*, *Неронова Н. Н.*, *Кунцевич Т. С.* Кристаллоструктурные иллюстрации к шубниковским группам антисимметрии // Кристаллография. — 1964. — Т. 9, № 2. — С. 147—154.

24. *Загальская Ю. Г.*, *Литвинская Г. П.*, *Белов Н. В.* Кристаллоструктурные иллюстрации к шубниковским группам антисимметрии // Кристаллография. — 1976. — Т. 21, № 4. — С. 716—721.

25. Symmetry of Magnetic Structures: Magnetic Structure of Chalcopyrite / G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott, J. M. Hastings // Physical Review. — 1958. — Vol. 112, no. 6. — P. 1917–1923. — DOI: 10.1103/physrev.112.1917.

26. Symmetry analysis of domain structure in KSCN crystals / V. Janovec, W. Schranz, H. Warhanek, Z. Zikmund // Ferroelectrics. — 1989. — Vol. 98, no. 1. — P. 171–189. — DOI: 10.1080/00150198908217581.

27. *Bienenstock A.*, *Ewald P. P.* Symmetry of Fourier space // Acta Crystallographica. — 1962. — Vol. 15, no. 12. — P. 1253–1261. — DOI: 10.1107/s0365110x6200331x.

28. *Белов Н. В.*, *Тархова Т. Н.* Группы цветной симметрии // Кристаллография. — 1956. — Т. 1, № 1. — С. 4—17.

29. *Белов Н. В.*, *Белова Е. Н.*, *Тархова Т. Н.* Еще о группах цветной симметрии // Кристаллография. — 1958. — Т. 3, № 5. — С. 618—620.

30. *Шубников А. В.* Кристаллы в науке и технике. — М.: Изд-во АН СССР, 1958. — С. 56.

31. *Инденбом В. Л.*, *Белов Н. В.*, *Неронова Н. Н.* Точечные группы цветной симметрии (цветные классы) // Кристаллография. — 1960. — Т. 5, № 4. — С. 496—500.

32. *Неронова Н. Н.*, *Белов Н. В.* Цветные анти-симметрические мозаики // Кристаллография. — 1961. — Т. 6, № 6. — С. 831—839.

33. *Палистрант А. Ф.* Двухмерные группы цветной симметрии и различного рода антисимметрии // Кристаллография. — 1966. — Т. 11, № 5. — С. 707—713.

34. *Поли Г. С.* Мозаики для групп цветной симметрии // Кристаллография. — 1961. — Т. 6, № 1. — С. 109—111.

35. *Lifshitz R.* Theory of color symmetry for periodic and quasiperiodic crystals // Reviews of Modern Physics. — 1997. — Vol. 69, no. 4. — P. 1181–1218. — DOI: 10.1103/revmodphys.69.1181.

36. *Roth R. L.* Color symmetry and group theory // Discrete Mathematics. — 1982. — Vol. 38, no. 2/3. — P. 273–296. — DOI: 10.1016/0012-365x(82)90294-1.

37. *Allen F. H.* The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallographica Section B. — 2002. — Vol. 58, 3 Part 1. — P. 380–388. — DOI: 10.1107/S0108768102003890.

38. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design / A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch // Acta Cryst. — 2002. — Vol. B58. — P. 364–369.

39. *Bond A. D.* Automated derivation of structural class symbols and extended Z' descriptors for molecular crystal structures in the Cambridge Structural Database // CrystEngComm. — 2008. — DOI: 10.1039/b800642c.

40. *Китайгородский А. И.*, *Зоркий П. М.*, *Бельский В. К.* Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971-1973. — М.: Наука, 1982. — С. 510.

41. *Hornfeck W.* Quantitative crystal structure descriptors from multiplicative congruential generators // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 2012. — Vol. 68, no. 2. — P. 167–180. — DOI: 10.1107/s0108767311049853.

42. *León S.*, *Leigh D. A.*, *Zerbetto F.* The Effect of Guest Inclusion on the Crystal Packing of p-tert-Butylcalix[4]arenes // Chemistry - A European Journal. — 2002. — Vol. 8, no. 21. — P. 4854–4866. — DOI: 10.1002/1521-3765(20021104)8:21<4854::aid-chem4854>3.0.co;2-a.

43. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы. — М.: «Наука», 1971. — С. 424.

44. *Kitaĭgorodskiĭ A. I.* Molecular crystals and molecules. — New York : Academic Press, 1973. — P. 570. — ISBN 9780323145657.

45. *Motherwell W. D. S.*, *Shields G. P.*, *Allen F. H.* Visualization and characterization of non-covalent networks in molecular crystals: automated assignment of graph-set descriptors for asymmetric molecules // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1999. — Vol. 55, no. 6. — P. 1044–1056. — DOI: 10.1107/s0108768199006497.

46. *Blatov V. A.*, *Serezhkin V. N.* Stereoatomic Model of the Structure of Inorganicand Coordination Compounds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2000. — Vol. 45, no. 2. — S105–S222.

47. *Delgado-Friedrichs O.*, *O'Keeffe M.* Crystal nets as graphs: Terminology and definitions // Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — Vol. 178, no. 8. — P. 2480–2485. — DOI: 10.1016/j.jssc.2005.06.011.

48. Crystal structures as periodic graphs: the topological genome and graph databases / O. Delgado-Friedrichs, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // Structural Chemistry. — 2016. — Vol. 28, no. 1. — P. 39–44. — DOI: 10.1007/s11224-016-0853-3.

49. Predicting thermoelectric properties from crystal graphs and material descriptors - first application for functional materials / L. Laugier, D. Bash, J. Recatala, H. K. Ng, S. Ramasamy, C.-S. Foo, V. R. Chandrasekhar, K. Hippalgaonkar // ArXiv. — 2018. — Vol. abs/1811.06219.

50. Метод дискретного моделирования упаковок в молекулярных кристаллах / А. В. Малеев, В. Г. Рау, К. А. Потехин, Л. Г. Пархомов, Т. Ф. Рау, С. В. Степанов, Ю. Т. Стручков // Докл. АН СССР. — 1990. — Т. 315, № 6. — С. 1382—1385.

51. *Малеев А. В.*, *Житков И. К.*, *Рау В. Г.* Генерация кристаллических структур гетеромолекулярных соединений методом дискретного моделирования упаковок // Кристаллография. — 2005. — Т. 50, № 5. — С. 788—796.

52. *Шутов А. В.*, *Коломейкина Е. В.* Оценка числа p2–разбиений плоскости на полимино заданной площади // Чебышевский сборник. — 2016. — Т. 17, № 3. — С. 204—214. — DOI: 10.22405/2226-8383-2016-17-3-204-214.

53. *Maleev A. V.* Algorithm and computer-program search for variants of polyomino packings in plane // Crystallography Reports. — 2013. — Vol. 58, no. 5. — P. 760–767. — DOI: 10.1134/s1063774513040135.

54. *Maleev A. V.* Generation of molecular Bravais structures by the method of discrete modeling of packings // Crystallography Reports. — 2001. — Vol. 46, no. 1. — P. 13–18. — DOI: 10.1134/1.1343118.

55. Morphogenesis of crystal structures in the discrete modeling of packings / V. G. Rau, V. G. Zhuravlev, T. F. Rau, A. V. Maleev // Crystallography Reports. — 2002. — Vol. 47, no. 5. — P. 727–730. — DOI: 10.1134/1.1509384.

56. *Maleev A. V.*, *Zhitkov I. K.*, *Rau V. G.* Generation of crystal structures of heteromolecular compounds by the method of discrete modeling of packings // Crystallography Reports. — 2005. — Vol. 50, no. 5. — P. 727–734. — DOI: 10.1134/1.2049388.

57. *Bryant M. J.*, *Maloney A. G. P.*, *Sykes R. A.* Predicting mechanical properties of crystalline materials through topological analysis // CrystEngComm. — 2018. — Vol. 20, no. 19. — P. 2698–2704. — DOI: 10.1039/c8ce00454d.

58. One in half a million: a solid form informatics study of a pharmaceutical crystal structure / P. T. A. Galek, E. Pidcock, P. A. Wood, I. J. Bruno, C. R. Groom // CrystEngComm. — 2012. — Vol. 14, no. 7. — P. 2391–2403. — DOI: 10.1039/c2ce06362j.

59. IsoStar: A library of information about nonbonded interactions / I. J. Bruno, J. C. Cole, J. P. M. Lommerse, R. S. Rowland, R. Taylor, M. L. Verdonk // Journal of Computer-Aided Molecular Design. — 1997. — Vol. 11, no. 6. — P. 525–537. — DOI: 10.1023/a:1007934413448.

60. *Хамермеш М.* Теория групп и ее применение к физическим проблемам. — М.: Мир, 1966. — С. 587.

61. *Smith C. S.* Macroscopic Symmetry and Properties of Crystals // Advances in Research and Applications. — Elsevier, 1958. — P. 175–249. — DOI: 10.1016/s0081-1947(08)60727-4.

62. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes / E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. S. Filho, J. M. Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Physics Reports. — 2006. — Vol. 431, no. 6. — P. 261–302. — DOI: 10.1016/j.physrep.2006.05.007.

63. *Cummins S. E.*, *Cross L. E.* Crystal symmetry, optical properties, and ferroelectric polarization of $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals // Applied Physics Letters. — 1967. — Vol. 10, no. 1. — P. 14–16. — DOI: 10.1063/1.1754786.

64. *Wan Y.*, *Wang Q.-H.* Pairing symmetry and properties of iron-based high-temperature superconductors // EPL (Europhysics Letters). — 2009. — Vol. 85, no. 5. — P. 57007. — DOI: 10.1209/0295-5075/85/57007.

65. Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing Mn^{3+} / J. B. Goodenough, A. Wold, R. J. Arnott, N. Menyuk // Physical Review. — 1961. — Vol. 124, no. 2. — P. 373–384. — DOI: 10.1103/physrev.124.373.

66. Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties / P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani // Physical Review B. — 1995. — Vol. 51, no. 9. — P. 6135–6138. — DOI: 10.1103/physrevb.51.6135.

67. *Maradudin A. A.*, *Vosko S. H.* Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal // Reviews of Modern Physics. — 1968. — Vol. 40, no. 1. — P. 1–37. — DOI: 10.1103/revmodphys.40.1.

68. *Medvedeva J. E.*, *Hettiarachchi C. L.* Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: Role of crystal symmetry, chemical composition, and carrier generation // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 12. — DOI: 10.1103/physrevb.81.125116.

69. *Midwinter J. E.*, *Warner J.* The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization // British Journal of Applied Physics. — 1965. — Vol. 16, no. 8. — P. 1135–1142. — DOI: 10.1088/0508-3443/16/8/312.

70. *Bak P.* Symmetry, stability, and elastic properties of icosahedral incommensurate crystals // Physical Review B. — 1985. — Vol. 32, no. 9. — P. 5764–5772. — DOI: 10.1103/physrevb.32.5764.

71. *Чупрунов Е. В.* Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. — ННГУ им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 2015. — С. 658. — ISBN 978-5-91326-305-6.

72. *Wolff P. M. de*. The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures // Acta Crystallographica Section A. — 1974. — Vol. 30, no. 6. — P. 777–785. — DOI: 10.1107/s0567739474010710.

73. *Gazhulina A. P.*, *Marychev M. O.* Pseudosymmetric Features and Nonlinear Optical Properties of Potassium Titanyl Phosphate Crystals // Crystal Structure Theory and Applications. — 2013. — Vol. 02, no. 03. — P. 106–119. — DOI: 10.4236/csta.2013.23015.

74. *Ivanov V. A.*, *Faddeev M. A.*, *Chuprunov E. V.* Pseudosymmetry and some characteristics of pyroelectric properties of crystals // Crystallography Reports. — 2000. — Vol. 45, no. 5. — P. 839–841. — DOI: 10.1134/1.1312932.

75. *Thomas P. A.*, *Mayo S. C.*, *Watts B. E.* Crystal structures of $RbTiOAsO_4$, $KTiO(P_{0.58}, As_{0.42})O_4$, $RbTiOPO_4$ and $(Rb_{0.465}, K_{0.535})$ $TiOPO_4$, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the $KTiOPO_4$ family // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1992. — Vol. 48, no. 4. — P. 401–407. — DOI: 10.1107/s0108768192002465.

76. Pseudosymmetry and ferroelectric phase transitions in the KTP structure type / M. R. Katkova, S. S. Nosov, E. V. Chuprunov, E. L. Belokoneva // Crystallography Reports. — 2000. — Vol. 45, no. 4. — P. 647–649. — DOI: 10.1134/1.1306577.

77. *Thomas P. A.*, *Glazer A. M.*, *Watts B. E.* Crystal structure and nonlinear optical properties of $KSnOPO_4$ and their comparison with $KTiOPO_4$ // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1990. — Vol. 46, no. 3. — P. 333–343. — DOI: 10.1107/s0108768190001318.

78. *Gramlich V.*, *Meier W. M.* The crystal structure of hydrated NaA : A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1971. — Vol. 133, no. 1–6. — DOI: 10.1524/zkri.1971.133.16.134.

79. *Bagley B. G.* On the origin of pseudosymmetry // Journal of Crystal Growth. — 1970. — Vol. 6, no. 4. — P. 323–326. — DOI: 10.1016/0022-0248(70)90091-6.

80. *Wadhawan V. K.* Ferroelasticity and related properties of crystals // Phase Transitions. — 1982. — Vol. 3, no. 1. — P. 3–103. — DOI: 10 . 1080 / 01411598208241323.

81. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 / D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier // The Journal of Physical Chemistry. — 1981. — Vol. 85, no. 15. — P. 2238–2243. — DOI: 10.1021/j150615a020.

82. Structure and physical properties of single crystals of the 84-K superconductor $Bi_{2.2}Sr_2Ca_{0.8}Cu_2O_{8+\delta}$ / S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, W. F. Peck // Physical Review B. — 1988. — Vol. 38, no. 1. — P. 893–896. — DOI: 10.1103/physrevb.38.893.

83. *Barnes P. W.*, *Lufaso M. W.*, *Woodward P. M.* Structure determination of $A^2M^{3+}TaO_6$ and $A^2M^{3+}NbO_6$ ordered perovskites: octahedral tilting and pseudosymmetry // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 2006. — Vol. 62, no. 3. — P. 384–396. — DOI: 10.1107/s0108768106002448.

84. Crystal Structures of the BtuF Periplasmic-binding Protein for Vitamin B12 Suggest a Functionally Important Reduction in Protein Mobility upon Ligand Binding / N. K. Karpowich, H. H. Huang, P. C. Smith, J. F. Hunt // Journal of Biological Chemistry. — 2002. — Vol. 278, no. 10. — P. 8429–8434. — DOI: 10.1074/jbc.m212239200.

85. *Hill P. M.*, *Peiser H. S.*, *Rait J. R.* The crystal structure of calcium ferrite and β calcium chromite // Acta Crystallographica. — 1956. — Vol. 9, no. 12. — P. 981–986. — DOI: 10.1107/s0365110x56002862.

86. *Lefkowitz I.*, *Łukaszewicz K.*, *Megaw H. D.* The high-temperature phases of sodium niobate and the nature of transitions in pseudosymmetric structures // Acta Crystallographica. — 1966. — Vol. 20, no. 5. — P. 670–683. — DOI: 10.1107/s0365110x66001592.

87. *Poplavnoi A. S.* Pseudosymmetry in crystalline compounds with highly symmetric sublattices // Journal of Structural Chemistry. — 2013. — Vol. 54, no. 1. — P. 92–96. — DOI: 10.1134/s0022476613010125.

88. *Northolt M. G.*, *Aartsen J. J. van*. On the crystal and molecular structure of poly-(p-phenylene terephthalamide) // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. — 1973. — Vol. 11, no. 5. — P. 333–337. — DOI: 10.1002/pol.1973.130110508.

89. *Сомов Н. В.* Расчетные методы исследования федоровской псевдосимметрии кристаллов : дис. … канд. / **Сомов Н. В.** — Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2011. — С. 170. — 01.04.07.

90. *Чупрунов Е. В.* Симметрия, особенности физических свойств и методы расшифровки атомных структур псевдосимметричных кристаллов : дис. … д-ра / Чупрунов Е. В. — Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова, 1990. — С. 248. — 01.04.18.

91. *Бюргер М.* Структура кристаллов векторное пространство. — М.: Изд-во иностр.лит., 1961. — С. 384.

92. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. — М., Изд. МГУ, 1960. — С. 294.

93. *Бокий Г. Б.*, *Порай-Кошиц М. Л.* Рентгеноструктурный анализ. Т. I. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — С. 496.

94. *Пущаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. — Москва: ЗАО ”Геоинформмарк”, 2000. — С. 288.

95. On the application of phase relationships to complex structures. XXIII. Automatic determination of crystal structures having pseudo-translational symmetry by a modified MULTAN procedure / H.-F. Fan, J.-X. Yao, P. Main, M. M. Woolfson // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1983. — Vol. 39, no. 4. — P. 566–569. — DOI: 10.1107/s0108767383001087.

96. *Marsh R. E.*, *Spek A. L.* Use of software to search for higher symmetry: space group C2 // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 2001. — Vol. 57, no. 6. — P. 800–805. — DOI: 10.1107/s0108768101014331.

97. *Sheldrick G. M.* SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances. — 2015. — Vol. 71, no. 1. — P. 3–8. — DOI: 10.1107/s2053273314026370.

98. *Сомов Н. В.*, *Чупрунов Е. В.* Трансляционная и инверсионная псевдосимметрия атомных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений // Кристаллография. — 2009. — Т. 54, № 4. — С. 581—587.

99. Phase transitions and ferroelectric behavior in the $Pb_3(MF_6)_2$ family (M=Ti, V, Cr, Fe, Ga) / S. C. Abrahams, J. Ravez, S. Canouet, J. Grannec, G. M. Loiacono // Journal of Applied Physics. — 1984. — Vol. 55, no. 8. — P. 3056–3060. — DOI: 10.1063/1.333299.

100. *Abrahams S. C.* Structurally based prediction of ferroelectricity in inorganic materials with point group 6mm // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1988. — Vol. 44, no. 6. — P. 585–595. — DOI: 10.1107/s0108768188010110.

101. *Abrahams S. C.* Structurally based predictions of ferroelectricity in seven inorganic materials with space group Pba2 and two experimental confirmations // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1989. — Vol. 45, no. 3. — P. 228–232. — DOI: 10.1107/s0108768189001072.

102. *Abrahams S. C.* Systematic prediction of new ferroelectrics on the basis of structure // Ferroelectrics. — 1990. — Vol. 104, no. 1. — P. 37–50. — DOI: 10.1080/00150199008223810.

103. *Kroumova E.*, *Aroyo M. I.*, *Perez-Mato J. M.* Prediction of new displacive ferroelectrics through systematic pseudosymmetry search. Results for materials with *Pba*2 and *Pmc*2_1 symmetry // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 2002. — Vol. 58, no. 6. — P. 921–933. — DOI: 10.1107/s0108768102012120.

104. Search for Pnma materials with high-temperature structural phase transitions / J. M. Igartua, M. I. Aroyo, E. Kroumova, J. M. Perez-Mato // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1999. — Vol. 55, no. 2. — P. 177–185. — DOI: 10.1107/s0108768198013342.

105. *Igartua J. M.*, *Aroyo M. I.*, *Perez-Mato J. M.* Systematic search of materials with high-temperature structural phase transitions: Application to space groupP212121 // Physical Review B. — 1996. — Vol. 54, no. 18. — P. 12744–12752. — DOI: 10.1103/physrevb.54.12744.

106. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. — Издание 5-е. — Физматлит, 2002. — С. 613. — (Статистическая физика. Часть 1). — ISBN 5-9221-0053-X.

107. PSEUDO: a program for a pseudosymmetry search / E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, S. Ivantchev, J. M. Igartua, H. Wondratschek // Journal of Applied Crystallography. — 2001. — Vol. 34, no. 6. — P. 783–784. — DOI: 10.1107/s0021889801011852.

108. *Каткова М. Р.* Псевдосимметрия кристаллических структур : дис. … канд. / Каткова М. Р. — Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 1998. — С. 150. — 01.04.07.

109. О физическом и структурном кристериях кристаллических сверхрешеток / М. Р. Каткова, Н. Ю. Новиков, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. — 1998. — Т. 43, № 1. — С. 9—12.

110. *Иванов В. А.*, *Фаддеев М. А.*, *Чупрунов Е. В.* Псевдосимметрия и некоторые особенности пироэлектрических свойств кристаллов // Кристаллография. — 2000. — Т. 45, № 5. — С. 911—914.

111. *Иванов В. А.* Некоторые особенности физических свойств псевдосимметричных кристаллов : дис. … канд. / Иванов В. А. — Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2008. — С. 137. — 01.04.07.

112. Псевдосимметрия и сегнетоэлектрические фазовые переходы в структурном типе KTP / М. Р. Каткова, С. С. Носов, Е. В. Чупрунов, Е. Л. Белоконева // Кристаллография. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 707—709.

113. *Гажулина А. П.* Нелинейно-оптические свойства и псевдосимметрические особенности некоторых групп кристаллов : дис. … канд. / Гажулина А. П. — Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2016. — С. 417. — 01.04.07.

114. *Gazhulina A. P.*, *Marychev M. O.* Pseudosymmetric features of non-centrosymmetric AB type crystals // Journal of Solid State Chemistry. — 2016. — Vol. 239. — P. 170–177. — DOI: 10.1016/j.jssc.2016.04.034.

115. *Гажулина А. П.*, *Марычев М. О.* Псевдосимметрические особенности и нелинейно-оптические свойства кристаллов семейства титанил-фосфата калия // Кристаллография. — 2012. — Т. 57, № 6. — С. 897—910.

116. *Лавут Е. Э.*, *Зоркий П. М.* Сверхсимметрия в структурных классах пикриновой кислоты и пиразола // Журнал структурной химии. — 1983. — Т. 24, № 2. — С. 54—58.

117. *Зоркий П. М.*, *Черникова Н. Ю.* Сверхсимметрия в гетеромолекулярных кристаллах координационных соединений // Координационная химия. — 1980. — Т. 6, № 3. — С. 332—341.

118. *Разумаева А. Е.*, *Зоркий П. М.* Программы для кристаллохимического анализа структур, содержащих симметрически независимые молекулы // Вестник МГУ. Серия Химия. — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 27—30.

119. *Zorky P. M.* Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals // Journal of Molecular Structure. — 1996. — Vol. 374, no. 1–3. — P. 9–28. — DOI: 10.1016/0022-2860(95)09092-4.

120. *Тюлин А. В.*, *Ефремов В. А.* Полиморфизм оксивольфроматов TR_2WO_6. Механизм структурных перестроек Er_2WO_6 // Кристаллография. — 1987. — Т. 32, № 2. — С. 363—370.

121. *Сомов Н. В.*, *Чупрунов Е. В.* Программа Pseudosymmetry для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов // Кристаллография. — 2014. — Т. 59, № 1. — С. 151—153. — DOI: 10.7868/S0023476113050135.

122. Why biomolecules prefer only a few crystal structures / Y. E. Kitaev, A. G. Panfilov, V. P. Smirnov, P. Tronc // Physical Review E. — 2003. — Vol. 67, no. 1. — P. 8. — DOI: 10.1103/PhysRevE.67.011907.

123. *Сомов Н. В.*, *Масленников М. С.*, *Чупрунов Е. В.* О «редких» федоровских группах // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. — 2004. — Т. 5(14). — С. 73—77.

124. *Сомов Н. В.*, *Чупрунов Е. В.* О запрещенных позициях в кристаллическом пространстве // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 3. — С. 353—357. — DOI: 10.7868/S0023476118030025.

125. Mathematical aspects of molecular replacement. III. Properties of space groups preferred by proteins in the Protein Data Bank / G. Chirikjian, S. Sajjadi, D. Toptygin, Y. Yan // Acta Crystallographica Section A. — 2015. — Vol. 71. — P. 186–194. — DOI: 10.1107/S2053273314024358.

126. *Sohncke L.* Entwickelung einer Theorie der Krystallstruktur. — Leipzig, 1879. — P. 74.

127. *Wukovitz S. W.*, *Yeates T. O.* Why protein crystals favour some space-groups over others // Nature Structural & Molecular Biology. — 1995. — Vol. 2, no. 12. — P. 1062–1067. — DOI: 10.1038/nsb1295-1062.

128. *Wilson A. J. C.* Space groups rare for organic structures. I. Triclinic, monoclinic and orthorhombic crystal classes // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1988. — Vol. 44, no. 5. — P. 715–724. — DOI: 10.1107/s0108767388004933.

129. *Wilson A. J. C.* Space groups rare for organic structures. II. Analysis by arithmetic crystal class // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1990. — Vol. 46, no. 9. — P. 742–754. — DOI: 10 . 1107 / s0108767390004901.

130. *Wilson A.* Space groups rare for molecular organic structures: The arithmetic crystal class mmmP // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1991. — Vol. 197, no. 1–4. — DOI: 10.1524/zkri.1991.197.14.85.

131. *Wilson A. J. C.* Space groups rare for organic structures. III. Symmorphism and inherent molecular symmetry // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1993. — Vol. 49, no. 6. — P. 795–806. — DOI: 10.1107/s0108767393003319.

132. *Gao D.*, *Williams D. E.* Molecular packing groups and ab initio crystal-structure prediction // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1999. — Vol. 55, no. 4. — P. 621–627. — DOI: 10.1107/s0108767398016134.

133. Molecular Docking: A Powerful Approach for Structure-Based Drug Discovery / X.-Y. Meng, H.-X. Zhang, M. Mezei, M. Cui // Current Computer Aided-Drug Design. — 2011. — Vol. 7, no. 2. — P. 146–157. — DOI: 10 . 2174 / 157340911795677602.

134. *Pantsar T.*, *Poso A.* Binding Affinity via Docking: Fact and Fiction // Molecules. — 2018. — Vol. 23, no. 8. — P. 1899. — DOI: 10 . 3390 / molecules23081899.

135. Docking and scoring in virtual screening for drug discovery: methods and applications / D. B. Kitchen, H. Decornez, J. R. Furr, J. Bajorath // Nature Reviews Drug Discovery. — 2004. — Vol. 3, no. 11. — P. 935–949. — DOI: 10.1038/nrd1549.

136. *Oshiro C. M.*, *Kuntz I. D.*, *Dixon J. S.* Flexible ligand docking using a genetic algorithm // Journal of Computer-Aided Molecular Design. — 1995. — Vol. 9, no. 2. — P. 113–130. — DOI: 10.1007/bf00124402.

137. Protein–Protein Docking with Simultaneous Optimization of Rigid-body Displacement and Side-chain Conformations / J. J. Gray, S. Moughon, C. Wang, O. Schueler-Furman, B. Kuhlman, C. A. Rohl, D. Baker // Journal of Molecular Biology. — 2003. — Vol. 331, no. 1. — P. 281–299. — DOI: 10.1016/s0022-2836(03)00670-3.

138. *Урусов В. С.* Правила четности и дисторсии координационных полиэдров в неорганической кристаллохимии // Журнала структурной химии. — 2014. — Т. 55, № 7. — С. 94—110.

139. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — Изд. 2-е. — М.: Эдиториал УРСС, 2001. — С. 896.

140. *Thomas N. W.* Crystal structure–physical property relationships in perovskites // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1989. — Vol. 45, no. 4. — P. 337–344. — DOI: 10.1107/s0108768189003721.

141. *Urusov V. S.* Theoretical analysis and empirical manifestationof the distortion theorem // Z. Kristallogr. — 2003. — Vol. 218. — P. 709–719.

142. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor // Dalton Transactions. — 1984. — No. 7. — P. 1349–1356.

143. Five-coordinate transition metal complexes and the value of τ_5: observations and caveats / A. G. Blackman, E. B. Schenk, R. E. Jelley, E. H. Krenske, L. R. Gahan // Dalton Transactions. — 2020. — Vol. 49, no. 42. — P. 14798–14806. — DOI: 10.1039/d0dt02985h.

144. Plutonium(IV) Sequestration: Structural and Thermodynamic Evaluation of the Extraordinarily Stable Cerium(IV) Hydroxypyridinonate Complexes1 / J. Xu, E. Radkov, M. Ziegler, K. N. Raymond // Inorganic Chemistry. — 2000. — Vol. 39, no. 18. — P. 4156–4164. — DOI: 10.1021/ic000063i.

145. *Асланов Л. А.*, *Порай-Кошиц М. А.* Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журнал структурной химии. — 1972. — Т. 13, № 2. — С. 266.

146. *Pinsky M.*, *Avnir D.* Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra // Inorganic Chemistry. — 1998. — Vol. 37, no. 21. — P. 5575–5582. — DOI: 10.1021/ic9804925.

147. Continuous symmetry maps and shape classification. The case of six-coordinated metal compounds Electronic / S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky // New Journal of Chemistry. — 2002. — Vol. 26, no. 8. — P. 996–1009. — DOI: 10.1039/b200641n.

148. Analytical methods for calculating Continuous Symmetry Measures and the Chirality Measure / M. Pinsky, C. Dryzun, D. Casanova, P. Alemany, D. Avnir // Journal of Computational Chemistry. — 2008. — Vol. 29, no. 16. — P. 2712–2721. — DOI: 10.1002/jcc.20990.

149. Continuous symmetry analyses: C_{nv} and D_n measures of molecules, complexes, and proteins / M. Pinsky, A. Zait, M. Bonjack, D. Avnir // Journal of Computational Chemistry. — 2012. — Vol. 34, no. 1. — P. 2–9. — DOI: 10.1002/jcc.23092.

150. *Pinsky M.*, *Lipkowitz K. B.*, *Avnir D.* Continuous Symmetry Measures. VI. The Relations Between Polyhedral Point-Group/Subgroup Symmetries // Journal of Mathematical Chemistry. — 2001. — Vol. 30, no. 1. — P. 109–120. — DOI: 10.1023/a:1013133602531.

151. *Žunić T. B.*, *Makovicky E.* Determination of the centroid or 'the best centre' of a coordination polyhedron // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1996. — Vol. 52, no. 1. — P. 78–81. — DOI: 10.1107/s0108768195008251.

152. *Makovicky E.*, *Balić-Žunić T.* New Measure of Distortion for Coordination Polyhedra // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1998. — Vol. 54, no. 6. — P. 766–773. — DOI: 10.1107/s0108768198003905.

153. *Brown I. D.* On measuring the size of distortions in coordination polyhedra // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 2006. — Vol. 62, no. 4. — P. 692–694. — DOI: 10.1107/s010876810601322x.

154. *Cumby J.*, *Attfield J. P.* Ellipsoidal analysis of coordination polyhedra // Nature Communications. — 2017. — Vol. 8, no. 1. — DOI: 10.1038/ncomms14235.

155. *Serezhkin V. N.*, *Serezhkina L. B.*, *Vologzhanina A. V.* Voronoi-Dirichlet tesselation as a tool for investigation of polymorphism in molecular crystals with $C_wH_xN_yO_z$ composition and photochromic properties // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 2012. — Vol. 68, no. 3. — P. 305–312. — DOI: 10.1107/s0108768112014711.

156. *Serezhkin V. N.*, *Karasev M. O.*, *Serezhkina L. B.* Causes of uranyl ion nonlinearity in crystal structures // Radiochemistry. — 2013. — Vol. 55, no. 2. — P. 137–146. — DOI: 10.1134/s106636221302001x.

157. *Serezhkin V. N.*, *Pushkin D. V.*, *Serezhkina L. B.* Analysis of the conformational polymorph crystal structures by means of molecular Voronoi-Dirichlet polyhedra // Crystallography Reports. — 2010. — Vol. 55, no. 4. — P. 554–562. — DOI: 10.1134/s1063774510040048.

158. Cation-cation interactions between uranyl(VI) ions / V. N. Serezhkin, G. V. Sidorenko, D. V. Pushkin, L. B. Serezhkina // Radiochemistry. — 2014. — Vol. 56, no. 2. — P. 115–133. — DOI: 10.1134/s1066362214020015.

159. *Сомов Н. В.* Официальный сайт PseudoSymmetry. — URL: http://www.phys.unn.ru/ps/ (дата обр. 14.06.2021).

160. *Evarestov R. A.*, *Kitaev Y. E.* New insight on cubic-tetragonal-monoclinic phase transitions in ZrO_2: *ab initio* study and symmetry analysis // Journal of Applied Crystallography. — 2016. — Vol. 49, no. 5. — P. 1572–1578. — DOI: 10.1107/s1600576716011547.

161. Thermodynamic properties of methylprednisolone aceponate / A. V. Knyazev, V. N. Emel'yanenko, N. N. Smirnova, O. V. Stepanova, A. S. Shipilova, A. V. Markin, Y. S. Samosudova, E. V. Gusarova, S. S. Knyazeva, S. P. Verevkin // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2016. — Vol. 103. — P. 244–248. — DOI: 10.1016/j.jct.2016.08.022.

162. *Haria M.*, *Balfour J. A.* Methylprednisolone Aceponate // Clinical Immunotherapeutics. — 1995. — Vol. 3, no. 3. — P. 241–253. — DOI: 10.1007/bf03259059.

163. *Marks R.* Overview of clinical experience with methylprednisolone aceponate // Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology. — 1994. — Vol. 3. — S1–S5. — DOI: 10.1111/j.1468-3083.1994.tb01057.x.

164. Synthesis and Structure of $Na_2[(\{HO\}_3PCH_2)_3NH] \cdot 1.5H_2O$: The First Alkaline Triphosphonate / H. S. Martínez-Tapia, A. Cabeza, S. Bruque, P. Pertierra, S. García-Granda, M. A. G. Aranda // Journal of Solid State Chemistry. — 2000. — Vol. 151, no. 1. — P. 122–129. — DOI: 10.1006/jssc.2000.8634.

165. Complexes Formed between Nitrilotris(methylenephosphonic acid) and M^{2+} Transition Metals: Isostructural Organic-Inorganic Hybrids / A. Cabeza, X. Ouyang, C. V. K. Sharma, M. A. G. Aranda, S. Bruque, A. Clearfield // Inorganic Chemistry. — 2002. — Vol. 41, no. 9. — P. 2325–2333. — DOI: 10.1021/ic0110373.

166. *Demadis K. D.*, *Katarachia S. D.*, *Koutmos M.* Crystal growth and characterization of zinc–(amino-tris-(methylenephosphonate)) organic–inorganic hybrid networks and their inhibiting effect on metallic corrosion // Inorganic Chemistry Communications. — 2005. — Vol. 8, no. 3. — P. 254–258. — DOI: 10.1016/j.inoche.2004.12.019.

167. *Дятлова Н. М.*, *Темкина В. Я.*, *Попов К. И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. — М.: Химия, 1988. — С. 544.

168. Кристаллическая форма тетранатрия нитрилотрисметиленфосфонато цинката и способ ее получения : пат. RU 2528417 C1 / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова. — Заявл. 2013.

169. Ингибитор коррозии и(или) солеотложений : пат. RU 2528540 C1 / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова. — Заявл. 2013.

170. *Чаусов Ф. Ф.*, *Раевская Г. А.* Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических системнизких параметров. — М.; Ижевск: РХД, 2003. — С. 280.

171. *Кузнецов Ю. И.*, *Раскольников А. Ф.* Ингибирование коррозии железа нитрилтриметилфосфонатными комплексами // Защита металлов. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 249.

172. *Балабан-Ирменин Ю. В.*, *Рудакова Г. Я.*, *Маркович Л. М.* Применение антинакипинов в энергетике низкихпараметров. — М.: Новости теплоснабжения, 2011. — С. 208.

173. Rare Earth Coordination Chemistry / ed. by C. Huang. — John Wiley & Sons, Ltd, 2010. — P. 575. — ISBN 9780470824856. — DOI: 10 . 1002 / 9780470824870.

174. *Binnemans K.* Interpretation of europium(III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. — 2015. — Vol. 295. — P. 1–45. — DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.

175. *Dorenbos P.* Crystal field splitting of lanthanide 4f-15d-levels in inorganic compounds // Journal of Alloys and Compounds. — 2002. — Vol. 341, no. 1/2. — P. 156–159. — DOI: 10.1016/s0925-8388(02)00056-7.

176. A complete energy level diagram for all trivalent lanthanide ions / P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick // Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — Vol. 178, no. 2. — P. 448–453. — DOI: 10.1016/j.jssc.2004.07.046.

177. The roles of 4f- and 5f-orbitals in bonding: a magnetochemical, crystal field, density functional theory, and multi-reference wavefunction study / W. W. Lukens, M. Speldrich, P. Yang, T. J. Duignan, J. Autschbach, P. Kögerler // Dalton Transactions. — 2016. — Vol. 45, no. 28. — P. 11508–11521. — DOI: 10.1039/c6dt00634e.

178. Structural and Electronic Analysis of Lanthanide Complexes: Reactivity May Not Necessarily Be Independent of the Identity of the Lanthanide Atom - A DFT Study / S. Schinzel, M. Bindl, M. Visseaux, H. Chermette // The Journal of Physical Chemistry A. — 2006. — Vol. 110, no. 39. — P. 11324–11331. — DOI: 10.1021/jp060876d.

179. *McCleverty J. A.*, *Meyer T. J.* Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology / ed. by E. Constable. — 2nd Edition. — Elsevier Science, 2003. — P. 9500. — ISBN 978-0080437484.

180. *Cabeza A.*, *Aranda M. A. G.*, *Bruque S.* New lead triphosphonates: Synthesis, properties and crystal structures // J. Mater.Chem. — 1999. — Vol. 9. — P. 571. — DOI: 10.1039/a805609i.

181. Luminescent and Proton Conducting Lanthanide Coordination Networks Based On a Zwitterionic Tripodal Triphosphonate / M. Bazaga-García, G. K. Angeli, K. E. Papathanasiou, I. R. Salcedo, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, D. Choquesillo-Lazarte, G. B. Hix, A. Cabeza, K. D. Demadis // Inorganic Chemistry. — 2016. — Vol. 55, no. 15. — P. 7414–7424. — DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00570.

182. A Lamellar Coordination Polymer with Remarkable Catalytic Activity / R. F. Mendes, M. M. Antunes, P. Silva, P. Barbosa, F. Figueiredo, A. Linden, J. Rocha, A. A. Valente, F. A. Almeida Paz // Chemistry - A European Journal. — 2016. — Vol. 22, no. 37. — P. 13136–13146. — DOI: 10.1002/chem.201602157.

183. *Спицын В. И.*, *Мартыненко Л. И.* Координационная химия редкоземельных элементов. — М.: Изд-во МГУ, 1979. — С. 252.

184. *Спицын В. И.*, *Вохмин В. Г.*, *Ионова Г. В.* Влияние релятивистских поправок на эффекты внутрирядной периодичности // Журнал неорганической химии. — 1984. — Т. 29, № 9. — С. 2179—2183.

185. *Ионова Г. В.*, *Вохмин В. Г.*, *Спицын В. И.* Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / под ред. М. Наука. — 1990. — С. 240.

186. *Кузнецов Ю. И.*, *Исаев В. А.*, *Трунов Е. А.* Влияние катионакомплексообразователя на защиту стали оксиэтилидендифосфонатами // Защита металлов. — 1990. — Т. 26, № 5. — С. 798.

187. Способ ингибирования солеотложений : пат. RU 2458867 C1 / Ф. Ф. Чаусов. — Заявл. 2012.

188. Способ предотвращения солеотложений и биообрастаний в системах водоснабжения : пат. RU 2133229 C1 / Б. Н. Дрикер, Ю. А. Галкин, А. Л. Ваньков, М. А. Савицкий. — Заявл. 1999.

189. *Fitzgerald D. J.* Safety guidelines for copper in water // The American Journal of Clinical Nutrition. — 1998. — Vol. 67, no. 5. — 1098S–1102S. — DOI: 10.1093/ajcn/67.5.1098s.

190. Автоматическая оценка поворотной псевдосимметрии цветка на примере гвоздики фишера / А. А. Нижегородцев, Е. С. Дымович, М. О. Марычев, **Н. В. Сомов**, Е. В. Чупрунов, Д. Б. Гелашвили // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. — 2010. — № 2. — С. 442—448.

191. Приложение теории групп к описанию псевдосимметрии биологических объектов / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, М. О. Марычев, **Н. В. Сомов**, А. И. Широков, А. А. Нижегородцев // Журнал общей биологии. — 2010. — Т. 71, № 6. — С. 497—513.

192. Псевдосимметрия в живой природе / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, **Н. В. Сомов**, М. О. Марычев, А. А. Нижегородцев, И. Н. Маркелов, В. Н. Якимов. — Н. Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, 2016. — С. 363.

193. Теоретико-групповой анализ преобразований симметрии на примере некоторых гидробионтов / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, **Н. В. Сомов**, М. О. Марычев, А. А. Нижегородцев, И. Н. Маркелов, В. Н. Якимов // Журнал общей биологии. — 2018. — Т. 79, № 3. — С. 169—182. — DOI: 10.7868/S0044459618030016.

194. *Ефимов Н. В.*, *Розендорн Э. Р.* Линейная алгебра и многомерная геометрия / под ред. И. Л. Легостаева. — Физматлит, 2005. — С. 464. — ISBN 5-9221-0386-5.

195. International Tables for Crystallography / ed. by C. P. Brock, T. Hahn, H. Wondratschek, U. Müller, U. Shmueli, E. Prince, A. Authier, V. Kopský, D. B. Litvin, E. Arnold, D. M. Himmel, M. G. Rossmann, S. Hall, B. McMahon, M. I. Aroyo, C. J. Gilmore, J. A. Kaduk, H. Schenk. — Second online edition. — International Union of Crystallography, 2016. — ISBN 978-0-470-97423-0. — DOI: 10.1107/97809553602060000001. — URL: https://it.iucr.org.

196. *Соболь И. М.* Метод Монте-Карло. — М. «Наука», 1968. — С. 64.

197. *Урусов В. С.*, *Надежина Т. Н.* Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии // Журнал структурной химии. — 2009. — Т. 50. — С. 26—43.

198. The Cambridge Crystallographic Data Centre. — URL: https://www.ccdc.cam.ac.uk/ (visited on 06/14/2021).

199. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2016. — Vol. 72, no. 2. — P. 171–179. — DOI: 10.1107/s2052520616003954.

200. *Allen F. H.* The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // Acta Crystallographica Section B. — 2002. — Vol. 58, 3 Part 1. — P. 380–388. — DOI: 10.1107/S0108768102003890.

201. *Сомов Н. В.*, *Чупрунов Е. В.* О распределении молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений по пространственным группам симметрии // Кристаллография. — 2021. — Т. 66, № 3. — С. 381—387. — DOI: 10.31857/S0023476121030255.

202. Syntheses and Reactions of Half-Sandwich Iridium, Rhodium, and Ruthenium Metallacycles Containing 4-Pyridyl Dithioether Ligands. Dedicated to Professor Kazuyuki Tatsumi on the occasion of his 60th birthday / A.-Q. Jia, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, G.-X. Jin // Organometallics. — 2010. — Vol. 29, no. 1. — P. 232–240. — ISSN 0276-7333. — DOI: 10.1021/om900921g.

203. Synthesis, X-ray Powder Structure, and Intercalation Behavior of Molybdenyl Phenylphosphonate, $MoO_2O_3PC_6H_5)\cdot H_2O$ / D. M. Poojary, Y. Zhang, B. Zhang, A. Clearfield // Chemistry of Materials. — 1995. — Vol. 7, no. 5. — P. 822–827. — DOI: 10.1021/cm00053a003.

204. Synthesis and crystal structure of a new molecular complex of fullerene C70, 4BNDY 3 C70 4C6H6 (BNDY is binaphtho[1,8-d,e]-1,3-dithiin-2-ylidene) / V. V. Gritsenko, O. A. D'yachenko, D. V. Konarev, R. N. Lyubovskaya // Russian Chemical Bulletin. — 1990. — Vol. 49, no. 1. — P. 102–105. — ISSN 1066-5285. — DOI: 10.1007/BF02499073.

205. Reductive transformations : 2. Cis- and trans-1,2-addition of electrophiles to dianionic π-systems / W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen // Tetrahedron Letters. — 1982. — Vol. 23, no. 38. — P. 3889–3892. — ISSN 0040-4039. — DOI: 10.1016/S0040-4039(00)87735-7.

206. Gold clusters. Tetrakis[1,3-bis(diphenylphosphino)propane]hexagold dinitrate: preparation, x-ray analysis, and gold-197 Moessbauer and phosphorus-31{proton} NMR spectra / J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, J. J. Steggerda, P. T. Beurskens, M. Roseboom, J. H. Noordik // Inorganic Chemistry. — 1982. — Vol. 21, no. 12. — P. 4321–4324. — ISSN 0020-1669. — DOI: 10.1021/ic00142a041.

207. A new tetragonal structure type for Li_2B_2C / V. Pavlyuk, V. Milashys, G. Dmytriv, H. Ehrenberg // Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry. — 2015. — Vol. 71, no. 1. — P. 39–43. — ISSN 2053-2296. — DOI: 10.1107/S2053229614025510.

208. A Series of Cation-Templated, Polycarboxylate-Based Cd(II) or Cd(II)/Li(I) Frameworks with Second-Order Nonlinear Optical and Ferroelectric Properties / J.-D. Lin, X.-F. Long, P. Lin, S.-W. Du // Crystal Growth & Design. — 2010. — Vol. 10, no. 1. — P. 146–157. — DOI: 10.1021/cg9007476.

209. *Prokhvatilov A. I.*, *Isakina A. P.* An X-ray powder diffraction study of crystalline α-methane-d4 // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1980. — Vol. 36, no. 7. — P. 1576–1580. — DOI: 10.1107/S0567740880006620.

210. Synthesis, structures and hydrogen storage properties of two new H-enriched compounds: $Mg(BH_4)_2(NH_3BH_3)_2$ and $Mg(BH_4)_2(NH_3)_2(NH_3BH_3)$ / X. Chen, F. Yuan, Q. Gu, X. Yu // Dalton Trans. — 2013. — Vol. 42, no. 40. — P. 14365–14368. — DOI: 10.1039/C3DT52203B.

211. *Barbour L. J.*, *Atwood J. L.* Supramolecular assembly of well-separated, linear columns of closely-spaced C_{60} molecules facilitated by dipole induction // Chemical Communications. — 1998. — No. 17. — P. 1901–1902. — DOI: 10.1039/a804419h.

212. *Muller A.*, *Krickemeyer E.*, *Bugge H.* Einstieg in die Chemie einfacher Rhenium-Schwefel-Komplexe und Cluster. Darstellung und Kristall-Struktur von R[ReS4], R'[ReS9], (NH4)4[Re4S22] 2H2O, R′2 [Cl2Fe(MoS4)FeCl2]x [Cl2Fe(ReS4)FeCl2]{1-x'} R′2 [(ReS4)Cu3Cl4] und RR'2 [(ReS)Cu5Br7] (R=NEt4; R'= PPh4; x = 0.3, 0.5) // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. — 1987. — Vol. 554, no. 11. — P. 61–78. — ISSN 0044-2313. — DOI: 10.1002/zaac.19875541108.

213. Reticular Synthesis of Microporous and Mesoporous 2D Covalent Organic Frameworks / A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi // Journal of the American Chemical Society. — 2007. — Vol. 129, no. 43. — P. 12914–12915. — DOI: 10.1021/ja0751781.

214. *Гильберт Д.*, *Кон-Фоссен С.* Наглядная геометрия. — М.-Л., ОНТИ, 1936. — С. 304.

215. *Александров А. Д.* Выпуклые многогранники. — М.; Л.: Гостехиздат, 1950. — С. 428.

216. Хелатные комплексы свинца(II) с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой $[Pb\{\mu^5\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}]$ и $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$: синтез, структура, асимметрия неподеленной 6s-пары / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, С. М. Решетников, А. С. Шишкин, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. — 2017. — Т. 62, № 6. — С. 896—906. — DOI: 10.7868/S0023476117050228.

217. *Васин В. А.*, *Болушева И. Ю.*, *Сомов Н. В.* Продукт реакции метил (Z)-3-бром-3-тозилакрилата с ацетилацетоном // Журнал органической химии. — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 611—613.

218. Структура кристалла однозамещенного моногидрата тартрата натрия / Е. К. Титаева, **Н. В. Сомов**, В. Н. Портнов, Д. Н. Титаев // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 1. — С. 78—81. — DOI: 10.7868/S0023476115010269.

219. (Z)-метил-3-бром-3-N-тозилакрилат: синтез и реакции с диметилмалонатом и метилацетоацетатом / В. А. Васин, И. Ю. Болушева, В. В. Разин, С. Р. Капкаева, П. С. Петров, **Н. В. Сомов** // Журнал органической химии. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 319—326.

220. Methylc-1-cyano-t-2-methylsulfonyl-3-phenylcyclopropanecarboxylate / V. A. Vasin, I. Y. Bolusheva, V. A. Neverov, **N. V. Somov** // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. — 2011. — Vol. 67, no. 6. — o1504–o1504. — DOI: 10.1107/s1600536811016370.

221. Синтез и кристаллическая структура нового биядерного комплекса моногидрата бис(2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дион-о,о')-диаква-тетракис(нитрато-о,о')-димарганца(II) / Е. Е. Нетреба, С. В. Шабанов, А. А. Великожон, Н. В. Сомов // Журнал неорганической химии. — 2016. — Т. 61, № 11. — С. 1467—1471. — DOI: 10.7868/S0044457X16110143.

222. Синтез и строение бис[(2e)-3-(2-фурил)проп-2-еноата] трифенилсурьмы $Ph_3Sb[O_2CCH{=}CH(C_4H_3O)]_2$ / О. С. Калистратова, П. В. Андреев, А. В. Гущин, **Н. В. Сомов**, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 396—399. — DOI: 10.7868/S0023476116030139.

223. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-tert-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand: Synthesis, NMR and X-ray study / A. I. Poddel'sky, **N. V. Somov**, Y. A. Kurskii, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2008. — Vol. 693. — P. 3451–3455. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.08.002.

224. Triethylantimony(V) complexes with bidentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O0-coordinating o-iminoquinonato/o-quinonato ligands: Synthesis, structure and some properties / A. I. Poddel'sky, N. N. Vavilina, **N. V. Somov**, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2009. — Vol. 694, no. 21. — P. 3462–3469. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.06.027.

225. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) bis-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-tert-butyl-o-benzoquinone) / A. I. Poddel'sky, **N. V. Somov**, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2011. — Vol. 696, no. 2. — P. 517–522. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.09.008.

226. Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) benzene / P. V. Andreev, **N. V. Somov**, O. S. Kalistratova, A. V. Gushchin, E. V. Chuprunov // Acta Cryst. — 2013. — Vol. E69. — P. 167. — DOI: 10.1107/S1600536813004674.

227. Синтез и структура бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилвисмута / П. В. Андреев, **Н. В. Сомов**, О. С. Калистратова, А. В. Гущин, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 4. — С. 571—574. — DOI: 10.7868/S0023476115040050.

228. Рентгеноструктурное исследование нового органического соединения $N-Tol_3SB[OC(O)CH=CHPH]_2$ / А. Л. Мургин, Т. И. Овсецина, А. И. Малеева, П. В. Андреев, **Н. В. Сомов**, А. В. Гущин // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 3. — С. 462—464. — DOI: 10.31857/s0023476120030224.

229. *Alvarez S.*, *Llunell M.* Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. — 2000. — No. 19. — P. 3288–3303. — DOI: 10.1039/b004878j.

230. *Crans D. C.*, *Tarlton M. L.*, *McLauchlan C. C.* Trigonal Bipyramidal or Square Pyramidal Coordination Geometry? Investigating the Most Potent Geometry for Vanadium Phosphatase Inhibitors // European Journal of Inorganic Chemistry. — 2014. — Vol. 2014, no. 27. — P. 4450–4468. — DOI: 10.1002/ejic.201402306.

231. *Андреев П. В.* Структура кристаллов некоторых комплексов Sb(V) и Bi(V) и особенности их координационных полиэдров : дис. … канд. / Андреев П. В. — Нижегор. гос. ун-т им. Н.И. Лобачевского, 2018. — С. 165. — 01.04.07.

232. Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry / S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir // Coordination Chemistry Reviews. — 2005. — Vol. 249, no. 17/18. — P. 1693–1708. — DOI: 10.1016/j.ccr.2005.03.031.

233. Minimal Distortion Pathways in Polyhedral Rearrangements / D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez // Journal of the American Chemical Society. — 2004. — Vol. 126, no. 6. — P. 1755–1763. — DOI: 10.1021/ja036479n.

234. *Сомов Н. В.*, *Андреев П. В.* О количественной оценке степени подобия координационных полиэдров // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 1. — С. 38—42. — DOI: 10.7868/S0023476118010174.

235. *Порай-Кошиц М. А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. — М., Изд. МГУ, 1960. — С. 294.

236. Isomorphous series of heterometallic complexes $Na_4[Cu_x Co_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ and $Na_4[Cu_x Zn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ ($x = 1 \ldots 0$): Synthesis and structural characterization by analysis of 3d-metal coordination polyhedra as compared with isodimorphous series $Na_4[Cu_x Ni_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot n\,H_2O$ / **N. V. Somov**, F. F. Chausov, I. S. Kazantseva, A. N. Maratkanova, M. N. Nikitina // Polyhedron. — 2021. — Vol. 195. — P. 114964. — DOI: 10.1016/j.poly.2020.114964.

237. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. — 1976. — Vol. A23. — P. 751–761. — DOI: 10.1107/S0567739476001551.

238. *Gagné O. C.*, *Hawthorne F. C.* Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2015. — Vol. 71, no. 5. — P. 562–578. — DOI: 10.1107/s2052520615016297.

239. *Brese N. E.*, *O'Keeffe M.* Bond-valence parameters for solids // Acta Crystallographica Section B Structural Science. — 1991. — Vol. 47, no. 2. — P. 192–197. — DOI: 10.1107/s0108768190011041.

240. *Лурье А. И.* Аналитическая механика. — М.:Физматлит, 1961. — С. 824.

241. *Линник Ю. В.* Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. — М.: Физматгиз, 1958. — С. 336.

242. *Новицкий П. В.*, *Зограф И. А.* Оценка погрешностей результатов измерений. — 2-е изд., перераб. и доп. — Ленинград: Издательство Энергоатомиздат. Ленингр. отделениение, 1991. — С. 304.

243. Bis(but-2-enoato-kO)triphenylbismuth(V) / P. V. Andreev, **N. V. Somov**, O. S. Kalistratova, A. V. Gushchin, E. V. Chuprunov // Acta Cryst. — 2013. — Vol. E69. — P. 333. — DOI: 10.1107/S1600536813013317.

244. *Tempel N.*, *Schwarz W.*, *Weidlein J.* Dimethyltriethylstiboran und trimethylantimondipropin: zwei gemischte pentaalkyle des antimons // Journal of Organometallic Chemistry. — 1978. — Vol. 154, no. 1. — P. 21–32. — DOI: 10.1016/s0022-328x(00)82788-6.

245. Synthesis and Structure of Tetraphenylantimony Nitrate / V. V. Sharutin, O. K. Sharutina, L. P. Panova, T. P. Platonova, A. P. Pakusina, D. B. Krivolapov, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov // Russian Journal of General Chemistry. — 2002. — Vol. 72, no. 1. — P. 40–43.

246. *Kumar I.*, *Bhattacharya P.*, *Whitmire K. H.* Facile One-Pot Synthesis of Triphenylbismuth(V) Bis(carboxylate) Complexes // Organometallics. — 2014. — Vol. 33, no. 11. — P. 2906–2909. — DOI: 10.1021/om500337z.

247. Synthesis and Structural Study of Triphenylbismuth Bis (Salicylate) / K. Feham, A. Benkadari, A. Chouaih, A. Miloudi, G. Boyer, D. E. Abed // Crystal Structure Theory and Applications. — 2013. — Vol. 02, no. 01. — P. 28–33. — DOI: 10.4236/csta.2013.21004.

248. *Нуссбаумер Г.* Быстрое преобразование Фурье и алгоритмы вычисления сверток / под ред. под редакцией чл.-кор. АН КазССР В. М. Амербаева и Т. Э. Кренкеля. — Москва. Радио и связь, 1985. — С. 248.

249. Методы оптимизации / Р. Габасов, Ф. М. Кириллова, В. В. Альсевич, А. И. Калинин, В. В. Крахов, Н. С. Павленок. — Минск: Издательство «Четыре четверти», 2011. — С. 472.

250. *Chapman B.* Using OpenMP : portable shared memory parallel programming. — Cambridge, Mass : MIT Press, 2008. — ISBN 9780262533027.

251. The OpenMP Common Core / T. G. (R. Scientist, I. Mattson, Y. (He, A. E. Koniges. — MIT Press Ltd, 19/2019. — 320 p. — ISBN 0262538865.

252. *Frigo M.*, *Johnson S. G.* FFTW. — URL: http : / / www . fftw . org/ (дата обр. 14.06.2021).

253. *Duane Storti M. Y.* CUDA for Engineers. — Addison Wesley, 12/2015. — 352 p. — ISBN 013417741X.

254. *Jason Sanders E. K.* Cuda by Example: An Introduction to General-Purpose Gpu Programming. — ADDISON WESLEY PUB CO INC, 01/2010. — 290 p. — ISBN 0131387685.

255. *Лозгачев И. Н.*, *Сомов Н. В.* Реализация параллельных алгоритмов исследования псевдосимметрии атомных кластеров с использованием графических ускорителей // Вестник Нижегородского университета им Н.И. Лобачевского. — 2013. — Т. 5, № 1. — С. 231—237.

256. *Page Y. L.* Computer derivation of the symmetry elements implied in a structure description // Journal of Applied Crystallography. — 1987. — Vol. 20, no. 3. — P. 264–269. — DOI: 10.1107/s0021889887086710.

257. *Page Y. L.* MISSYM1.1 – a flexible new release // Journal of Applied Crystallography. — 1988. — Vol. 21, no. 6. — P. 983–984. — DOI: 10 . 1107 / s0021889888007022.

258. Structural study of polymorphism in methylprednisolone aceponate / A. V. Knyazev, **N. V. Somov**, A. S. Shipilova, E. V. Gusarova, S. S. Knyazeva, O. V. Stepanova, E. V. Chuprunov // Journal of Molecular Structure. — 2017. — Vol. 1141. — P. 164–169. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.099.

259. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELX // Acta Cryst. — 2015. — Vol. C71, no. 1. — P. 3–8. — DOI: 10.1107/S2053229614024218.

260. *Farrugia L. J.* WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography // J. Appl. Crystallogr. — 1999. — Vol. 32. — P. 837–838.

261. On the effect of structural and symmetrical features of potassium titanyl phosphate crystals with different contents of niobium, antimony, and zirconium on the second-harmonic intensity / V. A. Ivanov, V. A. Burdov, M. O. Marychev, D. N. Titaev, M. A. Faddeev, E. V. Chuprunov // Crystallography Reports. — 2008. — Vol. 53, no. 4. — P. 678–682. — DOI: 10.1134/s1063774508040202.

262. Synthesis, structure and properties of layered Pr_2MoO_6-based oxymolybdates doped with Mg / V. I. Voronkova, A. M. Antipin, T. A. Sorokin, N. E. Novikova, E. P. Kharitonova, E. I. Orlova, V. B. Kvartalov, M. Y. Presniakov, V. I. Bondarenko, A. L. Vasilievc, N. I. Sorokina // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2020. — Vol. 76. — P. 492–501. — DOI: 10.1107/S2052520620005740.

263. *Gazhulina A. P.* A DFT investigation of 45 wurtzite (B4)-type compounds: Structural, electronic, linear and nonlinear optical properties // International Journal of Modern Physics B. — 2020. — Vol. 34, no. 4. — DOI: 10 . 1142 / S0217979220500101.

264. Ab-initio investigation of Rb substitution in KTP single crystal / M. Ghoohestani, A. Arab, S. J. Hashemifar, H. Sadeghi // Journal of Applied Physics. — 2018. — Vol. 123, no. 1. — DOI: 10.1063/1.5000242.

265. *Dudka A. P.*, *Novikova N. E.* Description of the atomic disorder (local order) in crystals by the mixed-symmetry method // Crystallography Reports. — 2017. — Vol. 62, no. 6. — P. 1009–1015. — DOI: 10.1134/S1063774517060098.

266. *Ghoohestani M.*, *Arab A.*, *Sadeghi H.* Ab- initio investigation of physical properties of KTP and RTP // Iranian Journal of Physics Research. — 2017. — Vol. 17, no. 3. — P. 411–419. — DOI: 10.18869/acadpub.ijpr.17.3.411.

267. *Gazhulina A. P.*, *Marychev M. O.* Structural, electronic and nonlinear optical properties of B3 and B20 compounds: A first-principles investigation within the LDA, GGA and modified Becke-Johnson exchange potential plus LDA // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 623. — P. 413–437. — DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.028.

268. *Kuznetsov Y. I.*, *Raskol'nikov A. F.* Nitril-trimethyl phosphate complexes as corrosion inhibitors for iron // Защита металлов. — 1992. — Vol. 28, no. 2. — P. 249–256.

269. *Clark R. C.*, *Reid J. S.* The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals // Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography. — 1995. — Vol. 51, no. 6. — P. 887–897. — DOI: 10.1107/S0108767395007367.

270. *Сомов Н. В.*, *Чаусов Ф. Ф.* Структура комплексов нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты с медью $[CuN(CH_2PO_3)_3(H_2O)_3]$ и $Na_4[CuN(CH_2PO_3)_3]_2 \cdot 19H_2O$ – бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 2. — С. 233—239. — DOI: 10.7868/S0023476115010221.

271. Термическая устойчивость и механизм термического разложения нитрилотрисметиленфосфонатных комплексов меди и цинка с различной координацией / Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, **Н. В. Сомов**, В. Г. Петров, В. А. Александров, М. А. Шумилова, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова // Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87, № 8. — С. 1046—1052.

272. Синтез, структура и свойства нитрило-трис(метиленфосфонато)-триакважелеза(II) $\{Fe[\mu\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3](H_2O)_3\}$ – ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г.

Петров // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 6. — С. 915—921. — DOI: 10.7868/S0023476115060338.

273. Синтез, структура и свойства стабильного комплекса хрома(ii) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой $[Cr^{II}(H_2O)_3\,\mu NH(CH_2PO_3H)_3]$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Координационная Химия. — 2015. — Т. 41, № 10. — С. 634—640. — DOI: 10.7868/S0132344X15100072.

274. Синтез и структура комплексов кобальта(II) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой $[Co(H_2O)_3\{NH(CH_2PO_3H)_3\}]$ и $Na_4[Co\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова // Координационная химия. — 2015. — Т. 41, № 12. — С. 729—735. — DOI: 10.7868/S0132344X15110080.

275. Синтез, структура и свойства комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты с никелем $[Ni(H_2O)_3N(CH_2PO_3H)_3]$ и $Na_4[Ni(H_2O)N(CH_2PO_3)_3] \cdot 11\,H_2O$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 2. — С. 238—246. — DOI: 10.7868/S0023476116020260.

276. Бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-додекааква-тригидро-гексанатрий-европий (III) $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$: синтез и структура / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. Г. Петров, Д. К. Жиров // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 3. — С. 407—414. — DOI: 10.7868/S0023476118030104.

277. *Сомов Н. В.*, *Чаусов Ф. Ф.* Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетранатрия $Na_4[N(CH_2PO_3)_3Zn] \cdot 13\,H_2O$ // Кристаллография. — 2014. — Т. 59, № 1. — С. 71—75. — DOI: 10.7868/S0023476113050123.

278. *Сомов Н. В.*, *Чаусов Ф. Ф.*, *Закирова Р. М.* Нитрило-трис-метиленфосфонатокалий $K[\mu^6\text{-}NH(CH_2PO_3)_3H_4]$: синтез, структура, природа химической связи K–O // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 4. — С. 583—587. — DOI: 10.7868/S0023476116040202.

279. *Порай-Кошиц М. А.*, *Полынова Т. Н.*, *Школьникова Л.* Новые аспекты кристаллохимии комплексонов и комплексонатов. Результаты рентгеноструктурных исследований // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. — 1984. — Т. 29. — С. 43—52.

280. *McKeown D. A.* Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: From 25 C through the melting temperature // American Mineralogist. — 2005. — Vol. 90, no. 10. — P. 1506–1517. — DOI: 10.2138/am.2005.1726.

281. *Гайдук М. И.*, *Золин В. Ф.*, *Гайзерова Л. С.* Спектры люминесценции европия. — М.: Наука, 1974. — С. 194.

282. Кристаллическая структура тетра- и пентанатриевых солей нитрилотрисметиленфосфоновой / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова // Журнал неорганической химии. — 2018. — Т. 63, № 1. — С. 46—53. — DOI: 10.7868/S0044457X18010063.

283. *Daly J. J.*, *Wheatley P. J.* The crystal and molecular structure of nitrilotrimethylene triphosphonic acid // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. — 1967. — P. 212.

284. Тетрагидрат Бис-(нитрило-трис-метиленфосфонато)декааква-моногидрогексанатрийгадолината Бис-гексаакванатрия: Синтез, Структура, Химическая Связь / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьёв, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Журнал структурной химии. — 2019. — Т. 60, № 9. — С. 1445—1455. — DOI: 10.26902/JSC_id46184.

285. Гидрат нитрилотрисметиленфосфонатоаквабисдиртути(I) $[(Hg_2)_2(H_2O)\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2] \cdot H_2O$: синтез, структура и свойства / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Координационная химия. — 2015. — Т. 42, № 1. — С. 39—45. — DOI: 10.7868/S0132344X16010059.

286. *Сомов Н. В.*, *Чаусов Ф. Ф.*, *Закирова Р. М.* Гидрат нитрило-трисметиленфосфонато-аква-лития $[Li(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3H_5\}] \cdot H_2O$: синтез и структура // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 400—405. — DOI: 10.7868/S0023476116030267.

287. Икосагидрат бис-(нитрило-трис-метиленфосфонатооксованадата(IV))-диоксо-бис-оксованадий(IV) октанатрия $Na_8[(VO)_2(\mu\text{-}O)_2\{(VO)\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 20H_2O$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов, А. Н. Бельтюков, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Журнал структурной химии. — 2019. — Т. 60, № 1. — С. 87—97. — DOI: 10.26902/jsc_id38758.

288. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez // Dalton Transactions. — 2008. — No. 21. — P. 2832. — DOI: 10.1039/b801115j.

289. Lanthanide nitrilotrimethylphosphonates / I. V. Tananaev, G. S. Tereshin, O. B. Kuznetsova, E. N. Beresnev, L. V. Goeva // J. Inorg. Chem. USSR. — 1981. — Vol. 26. — P. 276.

290. Нитрило-трис-метиленфосфонатные комплексы РЗЭ $[Na(H_2O)_x]_2[Ln^{III}Na_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot nH_2O$ (Ln^{III} = Pr, Nd) / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, Р. М. Закирова, И. В. Федотова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Координационная химия. — 2019. — Т. 45, № 1. — С. 48—57. — DOI: 10.1134/S0132344X19010109.

291. Синтез и структура тригидрата бис-нитрилотрисметиленфосфонатодека-аква-моногидрогексанатрийлантаната бис-гексаакванатрия $[Na(H_2O)_6]_2][LaNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 3H_2O$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, В. А. Александров // Координационная химия. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 369—375. — DOI: 10.7868/S0132344X1706010X.

292. *Muller P.* Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994) // Pure and Applied Chemistry. — 1994. — Vol. 66, no. 5. — P. 1077–1184. — DOI: 10.1351/pac199466051077.

293. Нитрило-трис-метиленфосфонато-аква-дирубидий $[Rb_2(H_2O)\{\mu^{12}\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}]$: синтез и структура / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. — 2017. — Т. 62, № 5. — С. 761—766. — DOI: 10.7868/S0023476117050216.

294. Нитрило-трис-метиленфосфонато-манганат(ii) тетранатрия $Na_4[Mn^{II}\text{-}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$: синтез и некоторые структурные особенности / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, А. Н. Бельтюков, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 2. — С. 234—243. — DOI: 10.31857/S002347612002023X.

295. Роль электронных эффектов в формировании структуры нитрилотрис-метиленфосфонатных комплексов 3d-элементов (Cr–Zn) / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова // Известия РАН.

Серия физическая. — 2017. — Т. 81, № 3. — С. 312—314. — DOI: 10.7868/S0367676517030073.

296. Competitive formation of crystalline phases and its structural properties within the system $[Cu_xNi_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot nH_2O$ ($x = 0 \ldots 1$) / F. F. Chausov, N. V. Lomova, **N. V. Somov**, I. S. Kazantseva, A. V. Kholzakov // Journal of Crystal Growth. — 2019. — Vol. 524. — P. 125187–125187.

297. Кристаллохимические особенности фаз и природа координационной связи в системе $[Cu_x Ni_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot n H_2O$ ($x = 0 - 1$) / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьёв, И. С. Казанцева, Г. В. Сапожников, Р. М. Закирова // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 5. — С. 756—769. — DOI: 10.31857/S0023476120050215.

298. *Ballhausen C.* Introduction to ligand field theory. — New York, N.Y : McGraw-Hill, 1962. — P. 320. — ISBN 9780070035805.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

1.1 Геометрическая схема вычисления параметра τ 32
1.2 Иллюстрация уточнения, выполненного методом эллиптического анализа: а) минимальный ограничивающий эллипсоид для вытянутого тетрагонального октаэдр MX_6; б) тригонально искажённый октаэдр MX_6 [154] 38
1.3 Схема отношений группа-подгруппа для возможных путей фазовых переходов $Fm\bar{3}m \rightarrow P4_2/nmc \rightarrow P2_1/c$ в кристалле диоксида циркония [160] 41
1.4 Температурная зависимость теплоёмкости для кристалла метилпреднизолона ацепоната [161] 42
1.5 Порошковые дифрактограммы метилпреднизолон ацепоната, выполненные при температуре $T = 120$K и 150K [161] 44
1.6 Структурная формула протонированной нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты $HN(CH_2PO_3)_3H_6$ 44

2.1 Запрещённые области в двумерных пространственных группах симметрии: а – $p2$; б – pm. Волнистой заливкой обозначены запрещённые области 53
2.2 К выводу уравнения поверхности запрещённого объёма, образованного инверсионными осями 56
2.3 Схема запрещённых областей, создаваемых инверсионной осью 4-го порядка: а) поверхность, ограничивающая запрещённые области; б) схематичное изображение запрещённых областей для $\bar{4}$ . . . 57
2.4 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{1}$. Пунктирной линией обозначена элементарная ячейка группы симметрии запрещённых областей 61
2.5 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Pmc2_1$ 62
2.6 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fmmm$: а) график пространственной группы симметрии $Fmmm$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой 63

2.7 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $F222$: а) график пространственной группы симметрии $F222$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой 64
2.8 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P2_12_12$: а) график пространственной группы симметрии $P2_12_12$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой 65
2.9 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Ccc2$: а) график пространственной группы симметрии $Ccc2$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой 65
2.10 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fddd$: а) график пространственной группы симметрии $Fddd$; б) элементы симметрии, создающие запрещённый объём. Пунктирной линией отмечена область с новой элементарной ячейкой 66
2.11 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P4$ 67
2.12 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I4_1$ 68
2.13 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{4}$ 68
2.14 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I\frac{4_1}{a}$: а) график пространственной группы $I\frac{4_1}{a}$, б) график пространственной группы $P\frac{4_2}{n}nm$ 69
2.15 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P4_122$: а) график пространственной группы $P4_122$, б) график пространственной группы $P\frac{4_2}{m}mc$ 70
2.16 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $I\bar{4}m2$: а) график пространственной группы $I\bar{4}m2$, б) график пространственной группы $P\frac{4}{m}mm$ 71

2.17 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3$: а) расширенный график пространственной группы $P3$, б) график пространственной группы $P\frac{6}{m}mm$ 72
2.18 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{3}$ 73
2.19 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $R\bar{3}$: а) график пространственной группы $R\bar{3}$, б) график пространственной группы $R\bar{3}m$ 74
2.20 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3_112$: а) график пространственной группы $P3_112$, б) график пространственной группы $P6_222$ 74
2.21 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P3_221$: а) график пространственной группы $P3_221$, б) график пространственной группы $P6_422$ 75
2.22 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P31m$ 76
2.23 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P6_2$ 76
2.24 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P\bar{6}$ 77
2.25 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P23$: а) график пространственной группы $P23$, б) график пространственной группы $Im\bar{3}m$ 78
2.26 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $F23$ 78
2.27 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $P2_13$: а) график пространственной группы $P2_13$, б) график пространственной группы $Ia\bar{3}d$ 79
2.28 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fm\bar{3}$: а) график пространственной группы $Fm\bar{3}$, б) график пространственной группы $Pm\bar{3}m$ 80
2.29 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственной группы $Fd\bar{3}$: а) график пространственной группы $Fd\bar{3}$, б) график пространственной группы $Pn\bar{3}m$ 81

2.30 К выводу симметрии запрещённых областей для пространственных групп $Pa\bar{3}$ и $P4_132$: а) график пространственной группы $Pa\bar{3}$, б) график пространственной группы $Ia\bar{3}$, в) график пространственной группы $P4_132$, г) график пространственной группы $I4_132$ . . . 82
2.31 Зависимости удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки для пространственных групп симметрии $P\frac{2_1}{c}$ и $P4mm$ . . . 88
2.32 Распределение числа кристаллов $N_1(V)$ и $N_2(V)$ по объёмам элементарных ячеек. Данные CCDC за 2019 год . . . 91
2.33 Распределение минимальных объёмов элементарных ячеек $V_{\min}$ кристаллов, построенных на базе упаковки асимметричных молекул (N_2), по величине объёма V_c. Данные CCDC за 2019 год . . . 92
2.34 Распределение полного числа кристаллов N от величины объёма V_c. Данные CCDC на 2019 год . . . 96

3.1 Ориентация эталонного и исследуемого КП (треугольник). Угол поворота исследуемого КП относительно стандартного обозначен ϕ 100
3.2 Зависимость Φ от угла поворота КП ϕ для различных значений параметра «чувствительности» λ . . . 101
3.3 Схема искажения исследуемого КП . . . 102
3.4 Зависимость степени подобия Φ от угла ζ для различных λ . . . 103
3.5 Зависимость Φ от смещения центра T на относительную величину d вдоль вертикальной оси . . . 103
3.6 Псевдоротационный переход от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде . . . 104
3.7 Зависимости степени подобия КП тетрагональной пирамиде ($\Phi_\square$) и тригональной бипирамиде ($\Phi_\triangle$) от параметра тригональности (τ), построенные для псевдоротационного перехода . . . 106
3.8 Потенциальная энергия W системы трёх одинаковых точечных зарядов; а) зависимость потенциальной энергии от угла ζ между двумя вершинами треугольника; б) зависимость потенциальной энергии от степени подобия Φ (шкала внизу) и угла ζ (шкала сверху) . . 109
3.9 Зависимость потенциальной энергии системы W трёх точечных зарядов от степени подобия Φ_ζ . . . 110

3.10 Потенциальная энергия системы зарядов, описываемая псевдоротационным переходом от тетрагональной пирамиды к тригональной бипирамиде 113
3.11 Модель сильно искажённых электронных плотностей КП T' и S' . . 116
3.12 Диаграмма $\Phi_{\triangle} - \Phi_{\square}$. Штриховой линией изображён псевдоротационный переход, сплошная линия соответствует прямой $\Phi_{\triangle} = \Phi_{\square}$ 123
3.13 Диаграмма $\Phi - \tau$ распределения 5-координационных полиэдров комплексов Sb(V) и Bi(V). Треугольниками обозначены КП, соответствующие тригональной бипирамиде; квадратами и серыми ромбами – тетрагональной пирамиде с центральным атомом в основании и центре масс соответственно 124
3.14 Диаграмма Ф–η распределения 5-координационных полиэдров Sb(V) и Bi(V), соответствующих тригональным бипирамидам . . . 125
3.15 Диаграмма Ф–η распределения 5-координационных полиэдров Sb(V) и Bi(V), соответствующих тетрагональным пирамидам 126

4.1 Схема параллельно вычисления значений $G(\vec{H})$ 133
4.2 Молекула метилпреднизолона ацепоната, полученная при 90K. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны на уровне вероятности 50% 139
4.3 Упаковка молекул в кристалле метилпреднизолона ацепоната при $T < 131K$. Красным цветом выделен наиболее асимметричный фрагмент структуры 140
4.4 Чередование положений метильных групп в кристалле метилпреднизолона ацепоната при $T = 90K$. Горизонтальное направление рисунка соответствует оси b, показан один период решётки 141
4.5 Разупорядочение метильных групп в кристалле $C_{27}H_{36}O_7$ при $T > 131K$ (выделены красной линией) 142
4.6 Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры для кристалла метилпреднизолона ацепоната, полученная по данным порошковой дифракции [258]: а) зависимость для параметра a, б) зависимость для параметра b, в) зависимость для параметра c, г) зависимость для объёма элементарной ячейки 144
4.7 Пример отсканированного трёхмерного объекта. На рисунке изображён кубик для изучения точечной симметрии и простых форм в курсе «Кристаллография» (T_d) 150

5.1 Фрагмент структуры $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (проекция на плоскость (110)) 159

5.2 Строение комплексного аниона $[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2]^{4-}$, входящего в структуру IIb 160
5.3 Кристаллическая упаковка IIb в полиэдрах Pb и Na (проекция на плоскость (011)). Атомы водорода не показаны 164
5.4 Строение внутренней координационной сферы $EuNTP_2$ 168
5.5 Кристаллическая упаковка $EuNTP_2$: а) – одна из двух формульных единиц, симметричных относительно $\bar{1}$; симметрически эквивалентные позиции: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x-1, -y+1, -z+1$; б) – трёхмерная вязь координационных полиэдров Eu (тёмные) и Na (светлые) 171
5.6 Фрагмент структуры IVa. Атомы водорода групп CH_2 не показаны для простоты, номера атомов указаны в скобках 176
5.7 Кристаллическая упаковка комплекса IVa: фрагмент двумерной вязи Na-октаэдров в плоскости $(01\bar{1})$ и позиции сольватных молекул воды. Номера атомов показаны в скобках 178
5.8 Фрагмент атомной структуры комплекса IVb 179
5.9 Кристаллическая упаковка IVb. Двумерная вязь Na-гидратных полиэдров в плоскости (020) 180
5.10 Кристаллическая упаковка IVb. Колонки Na-гидратных октаэдров и «колодцы» с расположенными в них кислотными остатками NTP в плоскости (040) 181
5.11 Фрагмент атомной структуры комплекса V. Показана структура комплексного аниона $[GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$. Номера атомов указны в скобках [284] 185
5.12 Кристаллическая упаковка комплекса V. Номера атомов приведены в скобках. Символом *w* обозначены молекулы воды 187
5.13 Координационный полиэдр Ln, входящий в состав комплексного иона $[LnNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$:Ln. Номера атомов указаны в скобках [290]. Симметрично эквивалентная позиция: $*-x, -y, -z$ 191
5.14 Координационный полиэдр Na^+ на примере атома Na1; полиэдры атомов Na2 и Na3 аналогичны. Номера атомов указаны в скобках [290]. Симметрично эквивалентная позиция: $*-x, -y, -z$ 192

5.15 Кристаллическая упаковка VIa и VIb [290]: а) – слоистая упаковка в проекции на плоскость (101); б) – слой (100); в) – фрагменты слоя (200) для комплексов VIa и VIb. Координаты атомов приведены в скобках. Симметрично эквивалентные позиции обозначены: * $-x,-y,-z$; # $x,-y-1/2,z-1/2$ 194
5.16 Фрагмент кристаллической структуры $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ (VII): координационные полиэдры марганца тёмные, натрия – светлые. Симметрично-эквивалентные позиции: *i*) $-x,-y,-z$; *ii*) $-x,-y+1,-z$; *iii*) $-x+1,-y,-z+1$ 198
5.17 Структуры внутренних координационных сфер исследованных комплексных соединений: а) – монометаллических комплексов $Na_4[M\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 13\,H_2O$ (M = Co, Cu, Zn); б) – комплекса никеля $Na_4[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 11\,H_2O$; в) – гетерометаллических комплексов $Na_4[(Cu,M)\{N(CH_2PO_3)_3\}]\cdot 13\,H_2O$ (M = Ni, Cu, Zn) 208
5.18 Доля меди в общем содержании металлов-комплексообразователей x', в кристаллических продуктах, находящихся в равновесии с растворами с долей меди x, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP 209
5.19 Зависимости межатомных расстояний металл–лиганд в КП кристаллических фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе x, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP 212
5.20 Зависимости валентных углов лиганд–металл–лиганд в КП кристаллических фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе x, в системах: а) – Cu–Co–NTP; б) – Cu–Zn–NTP; в) – Cu–Ni–NTP 214

5.21 Зависимости параметра тригональности τ, степени подобия КП правильной ТБП $Ф_{ТБП}$ и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы по отношению к правильной ТБП $η_{ТБП}$ КП триклинной фазы от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x*, в системах Cu-Co-NTP (а) и Cu-Zn-NTP (б); зависимости параметра тригональности τ, нормированных на 1 степеней подобия правильной ТБП $Ф^*_{ТБП}$ и правильному октаэдру $Ф^*_{окт}$, степеней искажения распределения электронной плотности координационной сферы по отношению к правильной ТБП $η_{ТБП}$ и правильного октаэдра $η_{окт}$ КП моноклинной и триклинной фаз от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x* в системе Cu-Ni-NTP (в) 215

5.22 Эволюция геометрических свойств КП кристаллических фаз в зависимости от доли меди в общем содержании металлов-комплексообразователей в растворе *x*, в системах: а) – Cu-Co-NTP; б) – Cu-Zn-NTP; в) – Cu-Ni-NTP. Вверху – вид сбоку вдоль линии O9–O5; внизу – вид сверху вдоль линии N–O1* 217

СПИСОК ТАБЛИЦ

2.1 Уравнения поверхностей, ограничивающих запрещённые области, для некоторых инверсионных осей симметрии 58
2.2 Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 17 двухмерных пространственных групп симметрии 60
2.3 Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 230 пространственных групп симметрии 83
2.4 Статистические характеристики распределения кристаллов в CCDC 91
2.5 Кристаллические структуры, кристаллизующиеся в редких и распространённых группах симметрии по данным CCDC 2019 года. Минимальные и максимальные объёмы элементарных ячеек, найденные по выборкам N_1 и N_2, обозначены как V_1 и V_2 94

3.1 Угловые параметры ω в КП Sb(V) для двух атомных структур: 1 – $(CH_3)_3Sb(C_3H_3)_2$ и 2 – $(C_6H_5)_4SbONO_2$. Символом Δ обозначено отклонение углового параметра КП от соответствующего значения в правильной тригональной бипирамиде 126
3.2 Характеристики КП Bi(V) в кристаллах дисалицилата трифенилвисмута $(C_6H_5)_3Bi(OCOC_6H_4OH)_2$ 127

4.1 Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры метилпреднизолона ацепоната при разных температурах 138
4.2 Результаты расчёта $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ для атомной структуры Ib (T=90K) . . . 142
4.3 Атомы структуры Ib, заселяющие наиболее псевдосимметричные позиции. Верхним индексом показаны коды симметрично эквивалентных позиций: 0) x,y,z; 1) $-x+1/2,-y,z+1/2$; 2) $-x,y+1/2,-z+1/2$; 3) $x+1/2,-y+1/2,-z$ 143
4.4 Максимальные значения $\eta^{3D}_{\hat{q}}[\rho(\vec{r})]$, полученные для трёхмерного объекта с симметрий T_d. Как x, y и z обозначены компоненты вектора направления для соответствующего оператора симметрии . . . 148

5.1 Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов свинца(II) с нитрило-трисметиленфосфоновой кислотой 156

5.2 Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $[Pb\{\mu^5\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}]$ (IIa) 158
5.3 Водородные связи в структуре $[Pb\{\mu^5\text{-}NH(CH_2PO_3H)_3\}]$ (IIa) 159
5.4 Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb) 161
5.5 Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в КП натрия структуры $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb) . . . 162
5.6 Параметры водородных связей в атомной структуре $Na_4[Pb_2(H_2O)_2\{\mu^3\text{-}N(CH_2PO_3)_3H_2\}_2] \cdot 10H_2O$ (IIb) 163
5.7 Значения степени подобия Ф для координационных полиэдров Pb(II) в структурах IIa и IIb 165
5.8 Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III) 166
5.9 Некоторые межатомные расстояния d (Å), валентные ω и торсионные τ углы (°) в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$ 169
5.10 Водородные связи в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$. 172
5.11 Значения степени подобия Ф координационных полиэдров в структуре $[EuNa_6H_3(H_2O)_{12}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]$ и правильных (эталонных) полиэдров 173
5.12 Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов $[Na_8(H_2O)_{12}\{NH(CH_2PO_3)_3H\}_2] \cdot H_2O$ и $[Na_5(H_2O)_{11}\{NH(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 2H_2O$ 175
5.13 Основные межатомные расстояния (d, Å) и валентные углы (ω, °) в структурах IVa и IVb 177
5.14 Степени подобия Ф координационных полиэдров Na в структурах IVa и IVb 182
5.15 Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V) 183
5.16 Некоторые длины связей d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V) 184
5.17 Степень подобия (Ф) КП атомов металлов в структуре V эталонным многогранникам 186
5.18 Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов празеодима и неодима с нитрилотрис-метиленфосфоновой кислотой 188

5.19 Основные межатомные расстояния (d, Å), валентные (ω, °) и торсионные (θ, °) углы в структурах IVa, IVb 190
5.20 Степени подобия Ф координационных полиэдров для структур VIa и VIb 193
5.21 Кристаллографические характеристики, параметры эксперимента и уточнения структуры $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII) 196
5.22 Межатомные расстояния d (Å) и валентные углы ω (°) в структуре $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$ (VII) 200
5.23 Степень подобия Ф координационных полиэдров атомов металла в структуре $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13\,H_2O$(VII) эталонным многогранникам 201
5.24 Параметры рентгеноструктурных экспериментов для кристаллов Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP 203
5.25 Основные межатомные расстояния *d*, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций *D* для структуры триклинных фаз $[(Cu, Co)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Co–NTP при различном содержании Cu 204
5.26 Основные межатомные расстояния *d*, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций *D* для структуры триклинных фаз $[(Cu, Zn)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Zn–NTP при различном содержании Cu 205
5.27 Основные межатомные расстояния *d* и валентные углы ω для структуры моноклинных фаз $[Ni(H_2O)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 11\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Ni–NTP при различном содержании Cu 206
5.28 Основные межатомные расстояния *d*, валентные углы ω и заселённость разупорядоченных позиций *D* для структуры триклинных фаз $[(Cu, Ni)\{N(CH_2PO_3)_3\}]Na_4 \cdot 13\,H_2O$, образующихся в системе Cu–Ni–NTP при различном содержании Cu 207
5.29 Состав образующихся кристаллических продуктов в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP 209
5.30 Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP. Длины связей (рис. 5.17) . 211
5.31 Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP. Валентные углы (рис. 5.17) 212
5.32 Геометрические характеристики КП атома 3*d*-металла в системах Cu–Co–NTP, Cu–Zn–NTP и Cu–Ni–NTP. 213

П1 Расчётные значения запрещённого объёма для 230 пространственных групп симметрии и статистика распределения кристаллов по группам симметрии в CCDC за 2019 год 269
П2 Координаты атомов для кристаллаC$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ia) 276
П3 Межатомные расстояния для кристалла C$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ia) 278
П4 Параметры водородных связей для кристалла C$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ia) 279
П5 Координаты атомов для кристаллаC$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ib) 279
П6 Межатомные расстояния для кристалла C$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ib) 286
П7 Параметры водородных связей для кристалла C$_{27}$H$_{36}$O$_7$ (Ib) 287
П8 Координаты атомов для кристалла C$_3$H$_{10}$NO$_9$P$_3$Pb (IIa) 287
П9 Межатомные расстояния для кристалла C$_3$H$_{10}$NO$_9$P$_3$Pb (IIa) 288
П10 Валентные углы для кристалла C$_3$H$_{10}$NO$_9$P$_3$Pb (IIa) 289
П11 Параметры водородных связей для кристалла C$_3$H$_{10}$NO$_9$P$_3$Pb (IIa) . 289
П12 Координаты атомов для кристалла C$_6$H$_{40}$N$_2$Na$_4$O$_{30}$P$_6$Pb$_2$ (IIb) . . . 290
П13 Межатомные расстояния для кристалла C$_6$H$_{40}$N$_2$Na$_4$O$_{30}$P$_6$Pb$_2$ (IIb) 292
П14 Валентные углы для кристалла C$_6$H$_{40}$N$_2$Na$_4$O$_{30}$P$_6$Pb$_2$ (IIb) 294
П15 Параметры водородных связей для кристалла C$_6$H$_{40}$N$_2$Na$_4$O$_{30}$P$_6$Pb$_2$ (IIb) 294
П16 Координаты атомов для кристалла C$_6$H$_{36}$EuN$_2$Na$_6$O$_{30}$P$_6$ (III) 296
П17 Межатомные расстояния для кристалла C$_6$H$_{36}$EuN$_2$Na$_6$O$_{30}$P$_6$ (III) . 299
П18 Валентные углы для кристалла C$_6$H$_{36}$EuN$_2$Na$_6$O$_{30}$P$_6$ (III) 301
П19 Параметры водородных связей для кристалла C$_6$H$_{36}$EuN$_2$Na$_6$O$_{30}$P$_6$ (III) 302
П20 Координаты атомов для кристалла C$_6$H$_{42}$N$_2$Na$_8$O$_{31}$P$_6$ (IVa) 303
П21 Межатомные расстояния для кристалла C$_6$H$_{42}$N$_2$Na$_8$O$_{31}$P$_6$ (IVa) . . 305
П22 Валентные углы для кристалла C$_6$H$_{42}$N$_2$Na$_8$O$_{31}$P$_6$ (IVa) 306
П23 Параметры водородных связей для кристалла C$_6$H$_{42}$N$_2$Na$_8$O$_{31}$P$_6$ (IVa) 309
П24 Координаты атомов для кристалла C$_3$H$_{33}$NNa$_5$O$_{22}$P$_3$ (IVb) 310
П25 Межатомные расстояния для кристалла C$_3$H$_{33}$NNa$_5$O$_{22}$P$_3$ (IVb) . . 312
П26 Валентные углы для кристалла C$_3$H$_{33}$NNa$_5$O$_{22}$P$_3$ (IVb) 314
П27 Параметры водородных связей для кристалла C$_3$H$_{33}$NNa$_5$O$_{22}$P$_3$ (IVb)316
П28 Координаты атомов для кристалла C$_6$H$_{65}$GdN$_2$Na$_8$O$_{44}$P$_6$ (V) 317
П29 Межатомные расстояния для кристалла C$_6$H$_{65}$GdN$_2$Na$_8$O$_{44}$P$_6$ (V) . 319
П30 Валентные углы для кристалла C$_6$H$_{65}$GdN$_2$Na$_8$O$_{44}$P$_6$ (V) 321

П31 Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V) 322
П32 Координаты атомов для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa) 323
П33 Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa) . 325
П34 Валентные углы для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa) 326
П35 Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa) 327
П36 Координаты атомов для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb) . . . 328
П37 Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb) 331
П38 Валентные углы для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb) 332
П39 Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb) 333
П40 Координаты атомов для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII) 335
П41 Межатомные расстояния для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII) . 337
П42 Валентные углы для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII) 338
П43 Параметры водородных связей для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII) 338

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Расчётные значения запрещённого объёма для 230 пространственных групп симметрии и статистика распределения кристаллов по группам симметрии в CCDC за 2019 год

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
1	$P1$	1.1	0	1	10502	6553	6553
2	$P\bar{1}$	2.7	5	19	246687	165851	126224
3	$P2$	3.7	13	50	172	77	37
4	$P2_1$	1.8	2	6	50744	39859	39833
5	$C2$	3.7	13	49	8355	5282	3208
6	Pm	8.1	138	536	35	18	0
7	Pc	1.5	1	3	4359	3303	3299
8	Cm	8.1	136	526	360	193	0
9	Cc	2.0	2	9	10316	7799	7773
10	$P\frac{2}{m}$	9.2	203	779	135	22	0
11	$P\frac{2_1}{m}$	8.3	149	565	4695	2543	1
12	$C\frac{2}{m}$	9.4	215	825	4962	2033	1
13	$P\frac{2}{c}$	4.2	20	76	6445	3794	1002
14	$P\frac{2_1}{c}$	2.7	5	19	340689	254319	212248
15	$C\frac{2}{c}$	4.7	26	101	82609	51784	20302
16	$P222$	5.6	47	176	37	3	1
17	$P222_1$	5.3	37	145	92	16	1
18	$P2_12_12$	3.7	13	50	4022	2496	1222
19	$P2_12_12_1$	2.0	2	8	69803	56636	56577
20	$C222_1$	5.2	36	140	1727	939	260
21	$C222$	6.8	82	317	66	16	3
22	$F222$	8.3	147	568	32	7	1
23	$I222$	5.6	45	175	224	84	9
24	$I2_12_12_1$	6.4	68	260	73	28	0
25	$Pmm2$	15.0	872	3388	12	0	0
26	$Pmc2_1$	8.0	136	514	152	88	1
27	$Pcc2$	3.7	13	50	27	15	9
28	$Pma2$	9.5	224	864	16	9	0
29	$Pca2_1$	2.1	2	9	7375	5912	5898

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
30	*Pnc*2	3.7	13	50	132	84	18
31	*Pmn*2$_1$	8.2	139	542	582	332	1
32	*Pba*2	3.7	13	50	167	102	29
33	*Pna*2$_1$	2.1	2	9	13622	10829	10799
34	*Pnn*2	3.7	13	49	286	155	46
35	*Cmm*2	15.9	1029	3999	9	5	0
36	*Cmc*2$_1$	8.0	135	520	1368	786	1
37	*Ccc*2	5.2	37	141	116	68	13
38	*Amm*2	14.9	857	3312	35	13	0
39	*Abm*2	9.5	224	860	57	36	0
40	*Ama*2	9.5	223	868	195	96	1
41	*Aba*2	3.7	13	50	1058	709	253
42	*Fmm*2	15.9	1043	4011	84	40	0
43	*Fdd*2	5.2	37	140	3309	2385	1105
44	*Imm*2	15.0	877	3355	79	36	0
45	*Iba*2	3.7	13	50	579	388	241
46	*Ima*2	9.5	222	847	132	75	0
47	*Pmmm*	21.8	2702	10317	36	0	0
48	*Pnnn*	5.9	54	209	65	20	0
49	*Pccm*	11.1	352	1351	21	8	0
50	*Pban*	5.9	54	209	102	43	1
51	*Pmma*	15.7	1008	3866	64	19	0
52	*Pnna*	5.5	44	166	1074	576	45
53	*Pmna*	10.4	292	1118	146	69	0
54	*Pcca*	5.5	44	168	474	243	33
55	*Pbam*	9.2	202	775	274	108	1
56	*Pccn*	4.3	20	77	3479	2278	903
57	*Pbcm*	9.7	235	904	966	481	1
58	*Pnnm*	9.2	202	775	693	283	0
59	*Pmmn*	15.1	887	3420	287	101	0
60	*Pbcn*	4.2	20	76	8261	5568	1799
61	*Pbca*	2.7	5	19	32475	25387	22359
62	*Pnma*	8.3	148	572	10298	5924	3

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
63	*Cmcm*	15.8	1025	3962	978	393	0
64	*Cmca*	10.6	307	1192	1214	540	0
65	*Cmmm*	22.2	2835	10924	161	43	0
66	*Cccm*	11.8	433	1662	115	25	0
67	*Cmma*	16.9	1271	4858	67	17	0
68	*Ccce*	7.2	99	379	481	171	10
69	*Fmmm*	23.3	3286	12702	104	27	0
70	*Fddd*	8.8	180	685	1080	407	28
71	*Immm*	21.7	2691	10180	128	33	0
72	*Ibam*	11.2	363	1405	405	177	0
73	*Ibca*	6.8	82	315	281	141	20
74	*Imma*	16.3	1135	4298	265	73	0
75	$P4$	4.5	24	92	55	12	4
76	$P4_1$	2.8	6	22	888	664	660
77	$P4_2$	3.7	13	50	111	70	26
78	$P4_3$	2.8	6	21	750	556	555
79	$I4$	4.5	24	92	274	103	52
80	$I4_1$	4.0	17	65	245	146	62
81	$P\bar{4}$	3.9	16	59	216	111	35
82	$I\bar{4}$	4.1	18	69	1372	728	232
83	$P\frac{4}{m}$	9.6	232	891	45	3	0
84	$P\frac{4_2}{m}$	9.3	208	804	109	40	0
85	$P\frac{4}{n}$	5.0	33	128	849	298	45
86	$P\frac{4_2}{n}$	4.4	22	84	1251	735	301
87	$I\frac{4}{m}$	10.0	257	993	682	123	0
88	$I\frac{4_1}{a}$	4.9	30	118	3550	1932	765
89	$P422$	7.1	95	364	12	1	0
90	$P42_12$	5.9	54	209	89	8	2
91	$P4_122$	6.7	79	304	81	29	3
92	$P4_12_12$	5.2	36	140	1881	1164	431
93	$P4_222$	7.0	87	340	9	2	0
94	$P4_22_12$	5.3	38	145	177	63	8
95	$P4_322$	6.7	78	301	82	26	1

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
96	$P4_32_12$	4.4	22	84	1703	1083	452
97	$I422$	8.3	150	572	85	17	0
98	$I4_122$	8.5	161	620	167	50	2
99	$P4mm$	25.1	4152	15791	6	2	0
100	$P4bm$	11.8	433	1662	6	1	0
101	$P4_2cm$	11.2	367	1423	8	4	0
102	$P4_2nm$	11.1	360	1369	30	13	0
103	$P4cc$	4.5	24	92	31	9	1
104	$P4nc$	4.5	24	91	107	40	4
105	$P4_2mc$	14.9	857	3312	2	1	0
106	$P4_2bc$	3.7	13	50	100	64	41
107	$I4mm$	25.1	4168	15852	22	7	0
108	$I4cm$	11.7	425	1621	39	12	0
109	$I4_1md$	15.0	869	3355	56	25	0
110	$I4_1cd$	4.0	17	65	385	242	138
111	$P\bar{4}2m$	12.9	562	2159	6	1	0
112	$P\bar{4}2c$	5.7	49	189	33	9	1
113	$P\bar{4}2_1m$	11.3	375	1429	257	131	0
114	$P\bar{4}2_1c$	3.9	15	59	1214	743	279
115	$P\bar{4}m2$	16.0	1067	4097	4	2	0
116	$P\bar{4}c2$	5.4	41	156	41	9	0
117	$P\bar{4}b2$	5.4	41	155	65	44	1
118	$P\bar{4}n2$	5.4	41	158	174	82	6
119	$I\bar{4}m2$	16.9	1259	4844	37	8	0
120	$I\bar{4}c2$	6.8	82	319	99	42	5
121	$I\bar{4}2m$	12.9	554	2143	208	75	0
122	$I\bar{4}2d$	6.5	71	278	647	301	17
123	$P\frac{4}{m}mm$	31.3	8113	30781	168	7	0
124	$P\frac{4}{m}cc$	12.5	500	1933	104	25	0
125	$P\frac{4}{n}bm$	14.1	727	2784	28	12	0
126	$P\frac{4}{n}nc$	7.4	106	400	218	30	0
127	$P\frac{4}{m}bm$	18.3	1608	6118	73	7	0
128	$P\frac{4}{m}nc$	11.0	349	1339	182	17	0

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
129	$P\frac{4}{n}mm$	25.8	4467	17232	217	38	0
130	$P\frac{4}{n}cc$	6.3	65	248	506	144	6
131	$P\frac{4_2}{m}mc$	22.5	2960	11406	121	5	0
132	$P\frac{4_2}{m}cm$	19.1	1812	6998	21	6	0
133	$P\frac{4_2}{n}bc$	7.3	99	382	44	16	1
134	$P\frac{4_2}{n}nm$	13.9	692	2662	58	9	0
135	$P\frac{4_2}{m}bc$	10.6	314	1187	104	42	0
136	$P\frac{4_2}{m}nm$	17.9	1507	5753	175	45	0
137	$P\frac{4_2}{n}mc$	16.0	1061	4097	114	29	0
138	$P\frac{4_2}{n}cm$	12.4	499	1926	149	36	0
139	$I\frac{4}{m}mm$	32.0	8551	32719	224	19	0
140	$I\frac{4}{m}cm$	20.2	2146	8191	114	8	0
141	$I\frac{4_1}{a}md$	18.2	1565	6069	227	59	0
142	$I\frac{4_1}{a}cd$	8.9	180	696	525	206	4
143	$P3$	4.5	24	91	236	107	12
144	$P3_1$	2.6	5	18	724	531	531
145	$P3_2$	2.6	5	18	710	525	524
146	$R3$	4.5	24	92	1300	693	172
147	$P\bar{3}$	5.2	37	144	1127	501	57
148	$R\bar{3}$	3.8	14	54	6554	2938	784
149	$P312$	6.9	83	324	18	8	0
150	$P321$	6.5	71	274	97	23	0
151	$P3_112$	6.4	67	258	27	12	1
152	$P3_121$	5.3	39	149	895	429	114
153	$P3_212$	6.4	67	258	21	8	2
154	$P3_221$	5.3	39	149	697	362	103
155	$R32$	9.7	235	913	469	151	2
156	$P3m1$	22.4	2917	11284	8	3	0
157	$P31m$	16.9	1237	4789	23	11	0
158	$P3c1$	4.5	23	90	94	43	10
159	$P31c$	4.5	24	91	344	141	13
160	$R3m$	15.8	1026	3926	271	133	0
161	$R3c$	4.5	24	93	984	609	147

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
162	$P\bar{3}1m$	18.5	1638	6297	47	4	0
163	$P\bar{3}1c$	7.3	100	387	458	67	1
164	$P\bar{3}m1$	23.3	3307	12623	131	27	0
165	$P\bar{3}c1$	6.9	87	335	748	261	6
166	$R\bar{3}m$	17.2	1328	5112	583	102	0
167	$R\bar{3}c$	10.2	279	1072	1762	561	10
168	$P6$	7.0	88	340	28	9	3
169	$P6_1$	3.7	13	49	627	385	383
170	$P6_5$	3.7	13	50	601	365	365
171	$P6_2$	4.5	24	91	73	39	14
172	$P6_4$	4.5	24	91	53	33	9
173	$P6_3$	4.5	24	91	691	350	65
174	$P\bar{6}$	9.8	242	927	37	6	0
175	$P\frac{6}{m}$	11.5	392	1517	46	6	0
176	$P\frac{6_3}{m}$	10.0	264	1012	1113	331	0
177	$P622$	9.6	227	877	11	1	0
178	$P6_122$	8.1	140	539	287	143	8
179	$P6_522$	8.1	140	539	238	106	14
180	$P6_222$	8.8	174	674	70	26	0
181	$P6_422$	8.7	176	666	46	23	0
182	$P6_322$	8.6	162	627	158	50	2
183	$P6mm$	37.9	14227	54635	4	1	0
184	$P6cc$	7.0	89	345	12	2	0
185	$P6_3cm$	16.6	1206	4612	32	15	0
186	$P6_3mc$	22.4	2910	11284	139	51	0
187	$P\bar{6}m2$	28.9	6313	24074	37	16	0
188	$P\bar{6}c2$	12.1	467	1780	18	7	0
189	$P\bar{6}2m$	23.3	3294	12649	47	10	0
190	$P\bar{6}2c$	11.6	406	1569	172	33	0
191	$P\frac{6}{m}mm$	44.1	22185	85672	105	6	0
192	$P\frac{6}{m}cc$	14.5	792	3061	110	36	0
193	$P\frac{6_3}{m}cm$	24.8	3943	15220	68	19	0
194	$P\frac{6_3}{m}mc$	29.8	6909	26445	352	36	0

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
195	$P23$	7.6	113	435	18	2	0
196	$F23$	12.7	520	2024	113	31	0
197	$I23$	7.5	110	426	176	52	1
198	$P2_13$	5.6	46	172	595	311	1
199	$I2_13$	8.5	159	613	134	71	0
200	$Pm\bar{3}$	23.0	3145	12157	37	3	0
201	$Pn\bar{3}$	7.9	130	499	47	16	0
202	$Fm\bar{3}$	27.0	5132	19730	46	13	0
203	$Fd\bar{3}$	13.2	595	2316	117	23	0
204	$Im\bar{3}$	22.9	3160	12030	136	15	0
205	$Pa\bar{3}$	6.1	60	232	892	367	7
206	$Ia\bar{3}$	9.0	188	731	141	42	3
207	$P432$	10.7	323	1225	34	4	1
208	$P4_232$	10.0	258	993	6	0	0
209	$F432$	16.8	1221	4720	49	2	0
210	$F4_132$	16.1	1095	4210	57	5	0
211	$I432$	12.9	558	2159	65	19	0
212	$P4_332$	8.8	176	681	45	16	0
213	$P4_132$	8.8	175	678	55	16	0
214	$I4_132$	12.6	520	2001	30	3	0
215	$P\bar{4}3m$	30.7	7545	28921	111	8	0
216	$F\bar{4}3m$	58.7	52613	202564	58	14	0
217	$I\bar{4}3m$	31.0	7681	29748	348	69	0
218	$P\bar{4}3n$	7.8	121	469	153	38	0
219	$F\bar{4}3c$	12.8	556	2119	104	21	0
220	$I\bar{4}3d$	8.8	175	674	294	124	4
221	$Pm\bar{3}m$	50.4	33563	127898	260	12	0
222	$Pn\bar{3}n$	11.1	352	1363	128	23	0
223	$Pm\bar{3}n$	24.8	3952	15250	89	7	0
224	$Pn\bar{3}m$	32.6	9012	34788	37	3	0
225	$Fm\bar{3}m$	77.9	123255	472470	753	146	0
226	$Fm\bar{3}c$	30.7	7548	28830	66	7	0
227	$Fd\bar{3}m$	60.3	57083	218993	183	29	0

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П1

№	Пр.гр.	Параметр a, Å	V_f, Å^3	V_c, Å^3	N	N_1	N_2
228	$Fd\bar{3}c$	16.6	1190	4586	141	59	0
229	$Im\bar{3}m$	51.9	36183	139651	192	10	0
230	$Ia\bar{3}d$	13.0	569	2175	109	25	0

Таблица П2 – Координаты атомов для кристалла$C_{27}H_{36}O_7$ (Ia)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.6919(5)	-0.23203(17)	0.25254(10)	1	0.0316(6)
C2	0.6273(5)	-0.31732(17)	0.25530(11)	1	0.0353(6)
C3	0.7368(5)	-0.38891(17)	0.22898(11)	1	0.0358(7)
C4	0.9260(5)	-0.36395(17)	0.20375(11)	1	0.0343(6)
C5	0.9923(4)	-0.27871(16)	0.20079(10)	1	0.0305(6)
C6	0.8758(4)	-0.20136(16)	0.22471(10)	1	0.0295(6)
C7	1.0142(5)	-0.15371(18)	0.26472(11)	1	0.0410(7)
C8	1.1829(4)	-0.25156(18)	0.17192(12)	1	0.0347(6)
C9	1.1251(5)	-0.18166(18)	0.13082(11)	1	0.0338(6)
C10	0.9964(4)	-0.10274(17)	0.14940(10)	1	0.0284(6)
C11	0.8103(4)	-0.13865(16)	0.17890(10)	1	0.0251(5)
C12	0.6455(4)	-0.06829(16)	0.19219(9)	1	0.0252(5)
C13	0.5921(4)	-0.00702(16)	0.14651(9)	1	0.0234(5)
C14	0.7805(4)	0.03139(15)	0.12007(9)	1	0.0235(5)
C15	0.9190(4)	-0.04752(17)	0.10427(10)	1	0.0273(6)
C16	1.0726(4)	-0.00446(19)	0.06746(11)	1	0.0381(7)
C17	0.9564(4)	0.0762(2)	0.04274(12)	1	0.0342(6)
C18	0.7429(4)	0.07500(16)	0.06668(9)	1	0.0262(5)
C19	0.8917(4)	0.10019(16)	0.15393(10)	1	0.0318(6)
C20	1.3013(5)	-0.32982(19)	0.14870(13)	1	0.0439(7)
C21	0.6215(4)	0.16362(17)	0.07002(9)	1	0.0282(5)
C22	0.7349(5)	0.25149(19)	0.06153(12)	1	0.0380(7)
C23	0.5572(5)	0.34441(18)	0.11834(11)	1	0.0402(7)
C24	0.4108(7)	0.4219(2)	0.12265(13)	1	0.0640(11)
C25	0.5544(4)	0.0353(2)	-0.00846(10)	1	0.0346(6)
C26	0.4490(6)	-0.0396(3)	-0.03557(12)	1	0.0642(11)
C27A	0.4630(9)	-0.1267(3)	-0.01844(19)	0.637(7)	0.0508(16)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П2

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C27B	0.3335(16)	-0.0350(6)	-0.0763(3)	0.363(7)	0.057(3)
H1	0.617(5)	-0.1884(19)	0.2696(11)	1	0.040(8)
H2	0.506(5)	-0.3313(19)	0.2730(11)	1	0.038(8)
H2A	0.6151	0.0193	0.2428	1	0.05
H4	1.007(4)	-0.4114(14)	0.1903(10)	1	0.046(9)
H7A	0.9396	-0.1059	0.2809	1	0.061
H7B	1.1317	-0.1292	0.248	1	0.061
H7C	1.0566	-0.1966	0.29	1	0.061
H8	1.273(5)	-0.2257(19)	0.1957(10)	1	0.039(8)
H9A	1.046(4)	-0.2140(17)	0.1036(10)	1	0.031(5)
H9B	1.242(4)	-0.1593(19)	0.1148(10)	1	0.031(5)
H10	1.078(4)	-0.0663(16)	0.1713(9)	1	0.021(6)
H11	0.744(4)	-0.1796(16)	0.1550(9)	1	0.022(6)
H12	0.524(4)	-0.1015(17)	0.1993(9)	1	0.022(7)
H13A	0.502(4)	0.0411(17)	0.1587(9)	1	0.024(5)
H13B	0.514(4)	-0.0406(17)	0.1202(9)	1	0.024(5)
H15	0.832(4)	-0.0881(17)	0.0836(10)	1	0.029(7)
H16A	1.183(3)	0.0198(19)	0.0863(10)	1	0.050(6)
H16B	1.116(5)	-0.0483(14)	0.0434(8)	1	0.050(6)
H17A	0.947(4)	0.0702(18)	0.0059(11)	1	0.039(6)
H17B	1.027(5)	0.133(2)	0.0526(11)	1	0.039(6)
H19A	0.8031	0.1502	0.1609	1	0.048
H19B	1.0112	0.1214	0.1366	1	0.048
H19C	0.9303	0.072	0.1854	1	0.048
H20A	1.3375	-0.3718	0.175	1	0.066
H20B	1.4226	-0.3073	0.1328	1	0.066
H20C	1.2185	-0.3596	0.1237	1	0.066
H22A	0.847(5)	0.2520(19)	0.0838(11)	1	0.037(5)
H22B	0.774(4)	0.2548(19)	0.0246(10)	1	0.037(5)
H24A	0.3797	0.4444	0.0892	0.5	0.096
H24B	0.288	0.4017	0.1388	0.5	0.096
H24C	0.4712	0.4691	0.1426	0.5	0.096
H24D	0.3796	0.4324	0.1579	0.5	0.096

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П2

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H24E	0.4712	0.4751	0.1083	0.5	0.096
H24F	0.2881	0.4077	0.1045	0.5	0.096
H26A	0.3119(9)	-0.0203(4)	-0.0320(13)	0.637(7)	0.075
H26B	0.483(4)	-0.025(2)	-0.06980(17)	0.637(7)	0.075
H26C	0.5728(12)	-0.066(2)	-0.0468(9)	0.363(7)	0.075
H26D	0.418(6)	-0.0707(8)	-0.0049(3)	0.363(7)	0.075
H27A	0.6021	-0.1461	-0.02	0.637(7)	0.076
H27B	0.3808	-0.1651	-0.0395	0.637(7)	0.076
H27C	0.4158	-0.1298	0.0162	0.637(7)	0.076
H27D	0.4059	-0.0049	-0.1031	0.363(7)	0.085
H27E	0.2118	-0.0021	-0.0684	0.363(7)	0.085
H27F	0.2982	-0.0949	-0.0872	0.363(7)	0.085
O1	0.6729(3)	-0.46773(12)	0.22765(9)	1	0.0477(6)
O2	0.7037(3)	-0.01788(11)	0.23621(6)	1	0.0331(4)
O3	0.4431(3)	0.16248(12)	0.07983(7)	1	0.0343(4)
O4	0.6052(3)	0.32770(11)	0.06903(7)	1	0.0417(5)
O5	0.5820(3)	0.10935(14)	-0.02605(7)	1	0.0454(5)
O6	0.6250(4)	0.30209(13)	0.15329(7)	1	0.0453(5)
O7	0.6174(3)	0.01026(11)	0.03858(6)	1	0.0277(4)

Таблица П3 – Межатомные расстояния для кристалла $C_{27}H_{36}O_7$ (Ia)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
C24 – H24A	0.96	C12 – C11	1.544(4)	C19 – H19C	0.96
C24 – H24B	0.96	C12 – C13	1.544(3)	C20 – H20A	0.96
C24 – H24C	0.96	C14 – C13	1.529(3)	C20 – H20B	0.96
C24 – H24D	0.96	C14 – C19	1.538(3)	C20 – H20C	0.96
C24 – H24E	0.96	C14 – C15	1.540(3)	C27A – H27A	0.96
C24 – H24F	0.96	C14 – C18	1.562(3)	C27A – H27B	0.96
C24 – C23	1.503(4)	C16 – H16A	0.950(3)	C27A – H27C	0.96
C26 – H26B	0.950(3)	C16 – H16B	0.951(3)	C27B – H27D	0.96
C26 – H26D	0.9501(14)	C16 – C15	1.535(4)	C27B – H27E	0.96
C26 – H26C	0.9502(14)	C16 – C17	1.560(4)	C27B – H27F	0.96
C26 – H26A	0.951(3)	C22 – H22A	0.94(3)	C9 – H9B	0.94(3)
C26 – C27B	1.312(8)	C22 – H22B	1.00(3)	C9 – H9A	1.01(3)
C26 – C27A	1.370(6)	C22 – O4	1.429(3)	C13 – H13A	0.98(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П3

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
C26 – C25	1.490(4)	C22 – C21	1.518(4)	C13 – H13B	0.99(3)
C6 – C1	1.484(4)	C2 – H2	0.95(3)	C18 – O7	1.465(3)
C6 – C5	1.515(4)	C2 – C1	1.336(4)	C18 – C21	1.540(4)
C6 – C7	1.558(4)	C2 – C3	1.456(4)	C23 – O6	1.197(3)
C6 – C11	1.579(3)	C4 – H4	0.950(3)	C23 – O4	1.354(3)
C8 – H8	0.94(3)	C4 – C5	1.339(4)	C25 – O5	1.205(3)
C8 – C5	1.518(4)	C4 – C3	1.457(4)	C25 – O7	1.353(3)
C8 – C20	1.524(4)	C7 – H7A	0.96	C1 – H1	0.93(3)
C8 – C9	1.543(4)	C7 – H7B	0.96	C3 – O1	1.243(3)
C10 – H10	0.95(3)	C7 – H7C	0.96	C11 – H11	0.98(2)
C10 – C9	1.524(4)	C17 – H17A	0.97(3)	C15 – H15	0.99(3)
C10 – C15	1.526(3)	C17 – H17B	0.99(3)	C21 – O3	1.201(3)
C10 – C11	1.542(4)	C17 – C18	1.537(4)	O2 – H2A	0.82
C12 – H12	0.96(3)	C19 – H19A	0.96		
C12 – O2	1.427(3)	C19 – H19B	0.96		

Таблица П4 – Параметры водородных связей для кристалла $C_{27}H_{36}O_7$ (Ia)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O2 – H2A ⋯ $O1^{(I)}$	0.82	2.05	2.753(3)	142.9
O2 – H2A ⋯ $O1^{(I)}$	0.82	2.05	2.753(3)	142.9
C17 – H17A ⋯ O5	0.97(3)	2.61(3)	3.091(4)	111(2)
C17 – H17A ⋯ O5	0.97(3)	2.61(3)	3.091(4)	111(2)
C24 – H24F ⋯ $O5^{(II)}$	0.96	2.48	3.362(4)	153.4
C24 – H24F ⋯ $O5^{(II)}$	0.96	2.48	3.362(4)	153.4

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; II) $x-1/2, -y+1/2, -z$;

Таблица П5 – Координаты атомов для кристалла$C_{27}H_{36}O_7$ (Ib)

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C1	0.01236(18)	0.31070(14)	-0.00215(10)	0.0211(6)
C2	-0.07269(17)	0.28789(15)	-0.00208(10)	0.0222(6)
C3	-0.14338(18)	0.32406(15)	0.02540(11)	0.0226(6)
C4	-0.11857(18)	0.38875(15)	0.04919(10)	0.0220(6)
C5	-0.03336(18)	0.41204(14)	0.04985(10)	0.0196(6)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C6	0.08789(19)	0.41947(15)	-0.01671(11)	0.0252(6)
C7	-0.00560(18)	0.47651(14)	0.07750(11)	0.0222(6)
C8	0.06598(18)	0.45854(14)	0.11808(10)	0.0201(6)
C9	0.14503(18)	0.41525(13)	0.09897(10)	0.0176(6)
C10	0.10865(17)	0.35248(13)	0.06982(10)	0.0152(5)
C11	0.18081(17)	0.29908(14)	0.05543(10)	0.0166(6)
C12	0.24212(17)	0.28046(13)	0.10136(9)	0.0162(6)
C13	0.27937(17)	0.34314(13)	0.12889(10)	0.0167(6)
C14	0.20001(18)	0.38902(13)	0.14452(10)	0.0178(6)
C15	0.24192(19)	0.44047(14)	0.18206(10)	0.0226(6)
C16	0.32171(19)	0.40119(14)	0.20741(10)	0.0210(6)
C17	0.32100(17)	0.32975(14)	0.18314(10)	0.0170(6)
C18	0.04338(17)	0.37327(14)	0.02460(10)	0.0194(6)
C19	-0.08261(19)	0.51663(15)	0.10139(11)	0.0264(7)
C20	0.34974(18)	0.38080(14)	0.09601(10)	0.0197(6)
C21	0.40927(18)	0.28850(14)	0.18083(10)	0.0177(6)
C22	0.49672(18)	0.32634(14)	0.19134(11)	0.0219(6)
C23	0.59230(18)	0.26783(15)	0.13478(11)	0.0238(6)
C24	0.6697(2)	0.21887(18)	0.13053(12)	0.0325(8)
C25	0.27436(19)	0.26883(14)	0.25855(10)	0.0215(6)
C26	0.1904(2)	0.24321(16)	0.28555(11)	0.0307(7)
C27	0.2110(2)	0.19699(18)	0.32970(12)	0.0427(9)
C28	0.98416(17)	0.49286(14)	0.49586(10)	0.0187(6)
C29	1.06996(18)	0.47269(15)	0.49995(10)	0.0223(6)
C30	1.14115(18)	0.50799(15)	0.47197(10)	0.0224(6)
C31	1.11539(19)	0.56989(14)	0.44404(10)	0.0215(6)
C32	1.02976(18)	0.59089(14)	0.44010(10)	0.0181(6)
C33	0.95233(17)	0.55284(14)	0.46548(10)	0.0176(6)
C34	0.90372(18)	0.60087(14)	0.50368(10)	0.0222(6)
C35	1.00140(18)	0.65241(13)	0.40870(10)	0.0192(6)
C36	0.93256(17)	0.62973(14)	0.36808(10)	0.0183(6)
C37	0.85391(17)	0.58692(13)	0.38824(10)	0.0172(6)
C38	0.89098(17)	0.52684(13)	0.41998(10)	0.0154(6)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C39	0.82124(17)	0.47153(14)	0.43517(10)	0.0162(6)
C40	0.75915(17)	0.45145(13)	0.39019(9)	0.0160(5)
C41	0.72022(17)	0.51291(13)	0.36178(9)	0.0160(6)
C42	0.79892(17)	0.55783(14)	0.34377(10)	0.0171(6)
C43	0.75624(18)	0.60706(14)	0.30525(10)	0.0211(6)
C44	0.67434(18)	0.56756(14)	0.28245(10)	0.0210(6)
C45	0.67457(17)	0.49762(14)	0.30907(10)	0.0178(6)
C46	1.07900(18)	0.69167(14)	0.38440(11)	0.0239(6)
C47	0.65215(18)	0.55234(14)	0.39538(10)	0.0192(6)
C48	0.58426(18)	0.45893(14)	0.31442(9)	0.0180(6)
C49	0.49809(17)	0.49849(14)	0.30458(10)	0.0215(6)
C50	0.40147(19)	0.44341(14)	0.36298(10)	0.0216(6)
C51	0.3211(2)	0.39783(17)	0.36802(11)	0.0295(7)
C52	0.70941(19)	0.42871(15)	0.23596(10)	0.0220(6)
C53	0.7798(2)	0.38547(16)	0.20994(10)	0.0291(7)
C54	0.8762(2)	0.39445(18)	0.22817(12)	0.0370(8)
C55	1.47967(17)	0.36258(14)	0.49148(9)	0.0180(6)
C56	1.56524(18)	0.38314(14)	0.48878(10)	0.0206(6)
C57	1.63744(18)	0.34454(14)	0.51351(10)	0.0204(6)
C58	1.61158(18)	0.28047(14)	0.53812(10)	0.0184(6)
C59	1.52614(17)	0.25874(14)	0.54089(9)	0.0167(6)
C60	1.44845(17)	0.29930(14)	0.51807(10)	0.0175(6)
C61	1.39995(18)	0.25549(14)	0.47701(10)	0.0220(6)
C62	1.49869(17)	0.19403(13)	0.56838(10)	0.0182(6)
C63	1.42850(18)	0.21172(14)	0.61037(10)	0.0199(6)
C64	1.34963(17)	0.25597(13)	0.59253(10)	0.0171(6)
C65	1.38632(17)	0.31968(13)	0.56491(9)	0.0157(6)
C66	1.31696(17)	0.37632(14)	0.55340(9)	0.0171(6)
C67	1.25577(17)	0.39175(14)	0.59955(9)	0.0165(6)
C68	1.21604(17)	0.32762(14)	0.62371(10)	0.0162(6)
C69	1.29356(17)	0.27963(14)	0.63863(10)	0.0180(6)
C70	1.24790(18)	0.22593(14)	0.67296(11)	0.0223(6)
C71	1.16810(18)	0.26411(14)	0.69885(10)	0.0200(6)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C72	1.17028(17)	0.33707(14)	0.67724(10)	0.0174(6)
C73	1.57721(19)	0.15403(14)	0.59133(11)	0.0231(6)
C74	1.14772(17)	0.29296(14)	0.58754(10)	0.0200(6)
C75	1.08251(17)	0.37872(14)	0.67351(9)	0.0175(6)
C76	0.99324(17)	0.34129(14)	0.67838(10)	0.0222(6)
C77	0.90671(19)	0.40677(15)	0.62141(11)	0.0232(6)
C78	0.8333(2)	0.45900(17)	0.61721(12)	0.0317(8)
C79	1.20625(19)	0.39660(14)	0.75472(10)	0.0187(6)
C80	1.2773(2)	0.43520(15)	0.78372(11)	0.0274(7)
C81	1.3732(2)	0.42777(17)	0.76478(12)	0.0323(7)
H1	0.055	0.2857	-0.0202	0.025
H2	-0.0868	0.2484	-0.0198	0.027
H2A	0.2500(19)	0.2848(8)	-0.0006(11)	0.032
H4	-0.1634	0.4148	0.0644	0.026
H6A	0.1314	0.3936	-0.0356	0.038
H6B	0.1172	0.4571	-0.0004	0.038
H6C	0.0425	0.4361	-0.0396	0.038
H7	0.0234	0.5062	0.0523	0.027
H8A	0.0898	0.5005	0.1321	0.024
H8B	0.0366	0.4344	0.1458	0.024
H9	0.1835	0.4423	0.0764	0.021
H9A	0.7486(19)	0.4551(8)	0.4903(11)	0.03
H10	0.0698	0.3293	0.0945	0.018
H11	0.149	0.2576	0.0452	0.02
H12A	0.208	0.2533	0.1255	0.019
H12B	0.292	0.253	0.0892	0.019
H14	0.1592	0.3606	0.1647	0.021
H15A	0.1983	0.4545	0.2076	0.027
H15B	0.2635	0.4804	0.1641	0.027
H16	1.2452(19)	0.3983(7)	0.4982(11)	0.029
H16A	0.3783	0.424	0.2006	0.025
H16B	0.3133	0.3982	0.2441	0.025
H19A	-0.126	0.5278	0.0755	0.04

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H19B	-0.0595	0.5576	0.1163	0.04
H19C	-0.1109	0.4897	0.1274	0.04
H20A	0.324	0.3916	0.0633	0.03
H20B	0.4015	0.3523	0.0913	0.03
H20C	0.3675	0.4219	0.113	0.03
H22A	0.5013	0.365	0.1685	0.026
H22B	0.4962	0.3434	0.2261	0.026
H24A	0.65	0.1743	0.1403	0.049
H24B	0.7175	0.2332	0.1527	0.049
H24C	0.6908	0.2179	0.0959	0.049
H26A	0.1561	0.2818	0.2979	0.037
H26B	0.1531	0.219	0.2611	0.037
H27A	0.2413	0.1571	0.3174	0.064
H27B	0.1559	0.184	0.3462	0.064
H27C	0.2489	0.2203	0.3537	0.064
H28	0.9409	0.4677	0.5132	0.022
H29	1.0844	0.436	0.5208	0.027
H31	1.1603	0.5955	0.4285	0.026
H34A	0.8585	0.5759	0.522	0.033
H34B	0.8759	0.6374	0.4853	0.033
H34C	0.9467	0.619	0.5274	0.033
H35	0.9703	0.6837	0.4319	0.023
H36A	0.9082	0.6699	0.3517	0.022
H36B	0.9639	0.6037	0.3421	0.022
H37	0.8151	0.6152	0.4098	0.021
H38	0.9327	0.5035	0.3968	0.018
H39	0.8553	0.4308	0.4447	0.019
H40A	0.793	0.4238	0.3662	0.019
H40B	0.71	0.424	0.4032	0.019
H42	0.8396	0.5284	0.3243	0.021
H43A	0.7988	0.619	0.2786	0.025
H43B	0.7365	0.6483	0.3221	0.025
H44A	0.6186	0.5915	0.2893	0.025

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H44B	0.6809	0.5624	0.2458	0.025
H46A	1.1206	0.7055	0.4105	0.036
H46B	1.0559	0.7311	0.3673	0.036
H46C	1.1093	0.6631	0.3601	0.036
H47A	0.6803	0.5648	0.427	0.029
H47B	0.6009	0.5241	0.4022	0.029
H47C	0.633	0.5926	0.3777	0.029
H49A	0.4961	0.5377	0.327	0.026
H49B	0.4979	0.5147	0.2696	0.026
H51A	0.3022	0.3966	0.4031	0.044
H51B	0.3368	0.3528	0.357	0.044
H51C	0.273	0.4149	0.3472	0.044
H53A	0.778	0.3951	0.1736	0.035
H53B	0.7633	0.3382	0.2144	0.035
H54A	0.8945	0.4407	0.2231	0.055
H54B	0.9151	0.3649	0.2091	0.055
H54C	0.8799	0.3834	0.2639	0.055
H55	1.4363	0.3894	0.4757	0.022
H56	1.5792	0.4226	0.4709	0.025
H58	1.6565	0.2537	0.5525	0.022
H61A	1.3545	0.2823	0.4605	0.033
H61B	1.3725	0.2169	0.4931	0.033
H61C	1.4429	0.2403	0.4521	0.033
H62	1.4689	0.1646	0.5434	0.022
H63A	1.4045	0.1697	0.6241	0.024
H63B	1.4592	0.2351	0.638	0.024
H64	1.3115	0.2299	0.5691	0.02
H65	1.4277	0.3403	0.5896	0.019
H66	1.3511	0.4178	0.5461	0.021
H67A	1.2903	0.4161	0.6251	0.02
H67B	1.207	0.4211	0.5886	0.02
H69	1.3341	0.3058	0.6607	0.022
H70A	1.2897	0.2089	0.6984	0.027

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H70B	1.2262	0.1881	0.6527	0.027
H71A	1.1114	0.2422	0.6907	0.024
H71B	1.1755	0.2647	0.7357	0.024
H73A	1.6206	0.1444	0.5651	0.035
H73B	1.5553	0.1122	0.6054	0.035
H73C	1.605	0.1804	0.6178	0.035
H74A	1.0986	0.3234	0.581	0.03
H74B	1.1253	0.2523	0.6033	0.03
H74C	1.1769	0.2817	0.5559	0.03
H76A	0.9907	0.305	0.6533	0.027
H76B	0.9888	0.3211	0.7121	0.027
H78A	0.8551	0.502	0.6294	0.048
H78B	0.7826	0.4451	0.6375	0.048
H78C	0.8152	0.4633	0.5821	0.048
H80A	1.2754	0.4207	0.8191	0.033
H80B	1.2617	0.483	0.783	0.033
H81A	1.3906	0.3808	0.7661	0.048
H81B	1.4127	0.4541	0.786	0.048
H81C	1.3771	0.4437	0.7302	0.048
O1	-0.22108(13)	0.30156(10)	0.02920(8)	0.0293(5)
O2	0.23108(12)	0.32190(10)	0.01207(7)	0.0211(4)
O3	0.40779(12)	0.22874(9)	0.17032(7)	0.0220(4)
O4	0.57343(12)	0.28297(10)	0.18433(7)	0.0232(4)
O5	0.55070(13)	0.29133(11)	0.09918(7)	0.0280(5)
O6	0.25376(12)	0.28885(9)	0.21055(6)	0.0182(4)
O7	0.34889(13)	0.27369(10)	0.27685(7)	0.0277(5)
O8	1.22013(13)	0.48665(11)	0.47151(8)	0.0304(5)
O9	0.77110(12)	0.49198(10)	0.47928(7)	0.0202(4)
O10	0.58376(13)	0.39973(9)	0.32623(7)	0.0222(4)
O11	0.41977(12)	0.45724(10)	0.31314(7)	0.0223(4)
O12	0.44487(13)	0.46629(10)	0.39776(7)	0.0255(5)
O13	0.73741(12)	0.45247(9)	0.28181(7)	0.0187(4)
O14	0.63582(13)	0.43981(10)	0.21820(7)	0.0268(5)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П5

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
O15	1.71673(12)	0.36446(10)	0.51382(8)	0.0271(5)
O16	1.26618(12)	0.36047(10)	0.50826(7)	0.0195(4)
O17	1.08516(12)	0.43915(10)	0.66632(7)	0.0225(4)
O18	0.91889(12)	0.38679(10)	0.67054(7)	0.0244(4)
O19	0.95050(13)	0.38459(11)	0.58620(7)	0.0262(5)
O20	1.23444(12)	0.37737(9)	0.70754(6)	0.0180(4)
O21	1.13159(13)	0.38476(10)	0.77094(7)	0.0256(5)

Таблица П6 – Межатомные расстояния для кристалла $C_{27}H_{36}O_7$ (Ib)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
C18 – C1	1.490(4)	C17 – C16	1.543(4)	C64 – C65	1.547(4)
C18 – C5	1.523(4)	C17 – C21	1.544(4)	C66 – O16	1.436(3)
C18 – C6	1.560(4)	C23 – O5	1.210(3)	C66 – C67	1.542(3)
C18 – C10	1.584(3)	C23 – O4	1.359(3)	C66 – C65	1.548(4)
C13 – C12	1.532(4)	C23 – C24	1.504(4)	C72 – O20	1.472(3)
C13 – C14	1.541(4)	C25 – O7	1.210(3)	C72 – C71	1.544(4)
C13 – C20	1.544(4)	C25 – O6	1.351(3)	C72 – C75	1.544(4)
C13 – C17	1.571(3)	C25 – C26	1.520(4)	C77 – O19	1.209(3)
C33 – C28	1.500(4)	C30 – O8	1.247(3)	C77 – O18	1.356(3)
C33 – C32	1.525(4)	C30 – C29	1.462(4)	C77 – C78	1.503(4)
C33 – C34	1.554(4)	C30 – C31	1.471(4)	C79 – O21	1.210(3)
C33 – C38	1.584(3)	C35 – C32	1.523(4)	C79 – O20	1.357(3)
C41 – C40	1.533(4)	C35 – C46	1.527(4)	C79 – C80	1.506(4)
C41 – C42	1.540(4)	C35 – C36	1.541(4)	C15 – C14	1.542(4)
C41 – C47	1.549(3)	C37 – C42	1.533(4)	C15 – C16	1.563(4)
C41 – C45	1.566(3)	C37 – C36	1.534(4)	C21 – O3	1.208(3)
C60 – C55	1.500(4)	C37 – C38	1.546(4)	C21 – C22	1.523(4)
C60 – C59	1.525(4)	C39 – O9	1.431(3)	C43 – C42	1.535(4)
C60 – C61	1.555(4)	C39 – C40	1.547(3)	C43 – C44	1.563(4)
C60 – C65	1.586(3)	C39 – C38	1.555(4)	C48 – O10	1.206(3)
C68 – C67	1.530(4)	C45 – O13	1.473(3)	C48 – C49	1.521(4)
C68 – C69	1.540(4)	C45 – C44	1.543(4)	C70 – C69	1.544(4)
C68 – C74	1.546(4)	C45 – C48	1.549(4)	C70 – C71	1.559(4)
C68 – C72	1.568(3)	C50 – O12	1.203(3)	C75 – O17	1.205(3)
C3 – O1	1.241(3)	C50 – O11	1.359(3)	C75 – C76	1.523(4)
C3 – C2	1.458(4)	C50 – C51	1.499(4)	C1 – C2	1.341(4)
C3 – C4	1.465(4)	C52 – O14	1.208(3)	C4 – C5	1.347(4)
C7 – C5	1.518(4)	C52 – O13	1.353(3)	C22 – O4	1.436(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П6

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
C7 – C19	1.524(4)	C52 – C53	1.511(4)	C26 – C27	1.502(4)
C7 – C8	1.544(4)	C57 – O15	1.242(3)	C28 – C29	1.340(4)
C9 – C14	1.534(4)	C57 – C56	1.465(4)	C31 – C32	1.342(4)
C9 – C8	1.535(4)	C57 – C58	1.467(4)	C49 – O11	1.437(3)
C9 – C10	1.549(4)	C62 – C59	1.518(4)	C53 – C54	1.519(4)
C11 – O2	1.431(3)	C62 – C73	1.530(4)	C55 – C56	1.336(4)
C11 – C10	1.548(4)	C62 – C63	1.554(3)	C58 – C59	1.342(4)
C11 – C12	1.552(3)	C64 – C63	1.533(4)	C76 – O18	1.437(3)
C17 – O6	1.470(3)	C64 – C69	1.538(3)	C80 – C81	1.516(4)

Таблица П7 – Параметры водородных связей для кристалла $C_{27}H_{36}O_7$ (Ib)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O16 – H16 ⋯ O8	0.8499(14)	1.910(6)	2.750(3)	169(3)
O2 – H2A ⋯ $O1^{(I)}$	0.8499(14)	1.906(4)	2.753(3)	174(3)
O9 – H9A ⋯ $O15^{(II)}$	0.8500(14)	1.945(6)	2.787(3)	171(3)
C44 – H44B ⋯ O14	0.97	2.61	3.079(3)	110.2
C16 – H16B ⋯ O7	0.97	2.65	3.124(3)	110.5
C24 – H24A ⋯ $O21^{(III)}$	0.96	2.61	3.336(4)	132.6
C78 – H78A ⋯ $O14^{(IV)}$	0.96	2.6	3.341(4)	134.7
C44 – H44B ⋯ $O18^{(V)}$	0.97	2.66	3.361(3)	129.5
C51 – H51B ⋯ O7	0.96	2.62	3.440(4)	143.6

Симметрично эквивалентные позиции: I) $x+1/2,-y+1/2,-z$; II) $x-1,y,z$; III) $x-1/2,-y+1/2,-z+1$; IV) $-x+3/2,-y+1,z+1/2$; V) $-x+3/2,-y+1,z-1/2$;

Таблица П8 – Координаты атомов для кристалла $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (IIa)

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C1	0.7473(7)	0.7085(5)	0.4407(4)	0.0148(8)
C2	0.5185(7)	0.7838(5)	0.2609(4)	0.0125(8)
C3	0.8814(7)	0.8838(5)	0.2575(4)	0.0145(8)
H1	1.1929	0.7992	0.5593	0.029
H1A	0.8644	0.6165	0.4107	0.018
H1B	0.6118	0.6681	0.4787	0.018

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П8

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H2A	0.4817	0.8699	0.194	0.015
H2B	0.3728	0.7807	0.3124	0.015
H3A	0.9609	0.7971	0.2082	0.017
H3B	0.9901	0.8927	0.3109	0.017
H4	0.6416	0.3713	0.2967	0.031
H7	0.7799	0.9797	0.0124	0.034
H10	0.621(8)	0.909(6)	0.355(5)	0.011(13)
N1	0.6759(6)	0.8345(4)	0.3337(3)	0.0106(6)
O1	1.1271(5)	0.7792(4)	0.5063(3)	0.0194(6)
O2	0.7307(5)	0.9586(3)	0.5655(3)	0.0193(6)
O3	0.8543(5)	0.6564(4)	0.6641(3)	0.0183(6)
O4	0.6188(5)	0.4641(3)	0.3155(3)	0.0206(7)
O5	0.4348(6)	0.5888(4)	0.1215(3)	0.0220(7)
O6	0.8644(5)	0.5736(4)	0.1292(3)	0.0212(7)
O7	0.6878(5)	1.0452(4)	0.0537(3)	0.0230(7)
O8	0.6328(6)	1.1957(4)	0.2281(3)	0.0270(8)
O9	1.0453(5)	1.1144(4)	0.1125(3)	0.0228(7)
P1	0.86456(17)	0.78301(12)	0.55588(10)	0.0123(2)
P2	0.62209(18)	0.58978(12)	0.19789(10)	0.0126(2)
P3	0.81215(18)	1.07572(12)	0.15767(10)	0.0141(2)
Pb1	0.75344(2)	0.63469(2)	0.87678(2)	0.01480(6)

Таблица П9 – Межатомные расстояния для кристалла $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (IIa)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Pb1 – O3	2.361(3)	C1 – P1	1.822(4)	P2 – O5	1.508(3)
Pb1$^{(I)}$ – O5	2.438(3)	C2 – H2A	0.97	P2 – O6	1.511(3)
Pb1 – O5$^{(I)}$	2.438(3)	C2 – H2B	0.97	P2 – O4	1.563(3)
Pb1$^{(II)}$ – O6	2.494(3)	C2 – N1	1.510(5)	P3 – O8	1.497(3)
Pb1 – O6$^{(II)}$	2.494(3)	C2 – P2	1.820(4)	P3 – O9	1.502(3)
Pb1$^{(III)}$ – O8	2.706(3)	C3 – H3A	0.97	P3 – O7	1.560(3)
Pb1 – O8$^{(III)}$	2.706(3)	C3 – H3B	0.97	N1 – H10	0.69(5)
Pb1$^{(IV)}$ – O9	2.727(3)	C3 – N1	1.495(5)	O1 – H1	0.82
Pb1 – O9$^{(IV)}$	2.727(3)	C3 – P3	1.818(4)	O4 – H4	0.82
C1 – H1A	0.97	P1 – O3	1.496(3)	O7 – H7	0.82
C1 – H1B	0.97	P1 – O2	1.511(3)		

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П9

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
C1 – N1	1.512(5)	P1 – O1	1.570(3)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+1,-z+1$; II) $-x+2,-y+1,-z+1$; III) $-x+1,-y+2,-z+1$; IV) $-x+2,-y+2,-z+1$;

Таблица П10 – Валентные углы для кристалла $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (IIa)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O3 – Pb1 – $O8^{(I)}$	72.09(10)	O3 – Pb1 – $O5^{(II)}$	92.92(11)
$O5^{(II)}$ – Pb1 – $O8^{(I)}$	80.67(10)	$O6^{(III)}$ – Pb1 – $O9^{(IV)}$	93.25(10)
O3 – Pb1 – $O6^{(III)}$	81.59(10)	$O8^{(I)}$ – Pb1 – $O9^{(IV)}$	99.83(9)
$O5^{(II)}$ – Pb1 – $O6^{(III)}$	87.66(10)	$O6^{(III)}$ – Pb1 – $O8^{(I)}$	150.46(10)
O3 – Pb1 – $O9^{(IV)}$	90.08(10)	$O5^{(II)}$ – Pb1 – $O9^{(IV)}$	176.96(10)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+2,-z+1$; II) $-x+1,-y+1,-z+1$; III) $-x+2,-y+1,-z+1$; IV) $-x+2,-y+2,-z+1$;

Таблица П11 – Параметры водородных связей для кристалла $C_3H_{10}NO_9P_3Pb$ (IIa)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O7 – H7 ⋯ $O9^{(I)}$	0.82	1.78	2.574(5)	162.9
O4 – H4 ⋯ $O8^{(II)}$	0.82	1.8	2.598(4)	164.4
N1 – H10 ⋯ $O2^{(III)}$	0.69(5)	2.23(5)	2.797(4)	140(5)
O1 – H1 ⋯ $O4^{(IV)}$	0.82	2.54	2.927(4)	110.6
N1 – H10 ⋯ O8	0.69(5)	2.63(5)	3.072(5)	124(5)
C2 – H2A ⋯ O7	0.97	2.41	3.190(5)	136.8
C3 – H3A ⋯ O6	0.97	2.44	3.227(5)	137.5
C3 – H3B ⋯ O1	0.97	2.42	3.242(5)	141.9
C2 – H2B ⋯ $O1^{(V)}$	0.97	2.43	3.327(5)	153.6
C1 – H1A ⋯ $O3^{(IV)}$	0.97	2.66	3.623(5)	173

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+2,-y+2,-z$; II) $x,y-1,z$; III) $-x+1,-y+2,-z+1$; IV) $-x+2,-y+1,-z+1$; V) $x-1,y,z$;

Таблица П12 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{40}N_2Na_4O_{30}P_6Pb_2$ (IIb)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.4111(3)	0.8560(2)	0.2237(2)	1	0.0189(5)
C2	0.6164(3)	0.8819(2)	0.1296(2)	1	0.0196(5)
C3	0.4671(3)	0.7946(2)	0.0802(2)	1	0.0182(5)
C4	0.6432(3)	0.1493(2)	0.3219(2)	1	0.0178(5)
C5	0.4431(3)	0.1140(2)	0.2906(2)	1	0.0193(5)
C6	0.4597(3)	0.1813(2)	0.4275(2)	1	0.0180(5)
H1	0.375(3)	0.924(3)	0.181(3)	1	0.023(2)
H2	0.443(3)	0.869(3)	0.279(3)	1	0.023(2)
H3	0.646(3)	0.880(3)	0.073(3)	1	0.023(2)
H4	0.587(3)	0.962(3)	0.109(2)	1	0.023(2)
H5	0.465(3)	0.863(3)	0.024(3)	1	0.023(2)
H6	0.388(3)	0.778(3)	0.100(2)	1	0.023(2)
H7	0.657(3)	0.074(3)	0.332(2)	1	0.023(2)
H8	0.680(3)	0.163(3)	0.369(3)	1	0.023(2)
H9	0.445(3)	0.041(3)	0.336(3)	1	0.023(2)
H10	0.476(3)	0.113(3)	0.227(3)	1	0.023(2)
H11	0.478(3)	0.112(3)	0.485(3)	1	0.023(2)
H12	0.376(3)	0.188(3)	0.431(2)	1	0.023(2)
H13	1.1032	0.9344	0.2078	1	0.084(4)
H14	1.1372	1.039	0.194	1	0.084(4)
H15	0.8614	0.6563	0.0772	1	0.084(4)
H16	0.9879	0.6888	0.0686	1	0.084(4)
H17	0.9161	0.6679	0.3109	1	0.084(4)
H18	1.0458	0.6855	0.2956	1	0.084(4)
H19	1.1058	0.3464	0.1834	1	0.084(4)
H20	0.9776	0.3109	0.1887	1	0.084(4)
H21	0.0793	-0.1527	0.6427	1	0.084(4)
H22	-0.0326	-0.1261	0.605	1	0.084(4)
H23	1.2377	0.4275	0.0022	1	0.084(4)
H24	1.2466	0.5482	-0.0469	1	0.084(4)
H25	1.2757	0.4681	0.2229	1	0.084(4)
H26	1.2557	0.5822	0.2154	1	0.084(4)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П12

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H27	1.235(5)	0.4254(19)	0.481(3)	1	0.084(4)
H28	1.258(4)	0.5408(17)	0.451(2)	1	0.084(4)
H29	0.9136	1.1861	-0.0999	1	0.084(4)
H30	1.0284	1.1514	-0.0804	1	0.084(4)
H31	-0.159(3)	-0.116(3)	0.4989(19)	1	0.084(4)
H32	-0.184(2)	-0.125(4)	0.412(2)	1	0.084(4)
H33A	1.1489	0.3871	0.3875	0.590(9)	0.084(4)
H33B	1.0041	0.2965	0.4919	0.410(9)	0.084(4)
H34A	1.0574	0.338	0.3666	0.590(9)	0.084(4)
H34B	0.9249	0.378	0.4287	0.410(9)	0.084(4)
H35	0.7186	0.4286	0.2552	1	0.084(4)
H36	0.7406	0.3855	0.3577	1	0.084(4)
H37	0.6293	0.2457	0.0766	1	0.084(4)
H38	0.268	0.1913	0.1084	1	0.084(4)
H39	0.6608	0.8175	0.3761	1	0.084(4)
H40	0.2805	0.7751	0.4278	1	0.084(4)
N1	0.5114(2)	0.80962(17)	0.16804(17)	1	0.0152(4)
N2	0.5094(2)	0.18437(18)	0.32295(17)	1	0.0150(4)
Na1	0.90551(12)	1.08132(9)	0.12025(9)	1	0.0240(2)
Na2	1	0.5	0.5	1	0.0499(6)
Na3	0.98231(15)	0.49639(11)	0.25521(10)	1	0.0412(4)
Na4	1	0.5	0	1	0.0284(4)
Na5	0.08020(13)	-0.06671(11)	0.40406(10)	1	0.0321(3)
O1	0.3460(2)	0.64609(16)	0.32353(17)	1	0.0268(5)
O2	0.1845(2)	0.78836(18)	0.21859(16)	1	0.0267(5)
O3	0.2345(2)	0.79365(18)	0.38391(16)	1	0.0263(5)
O4	0.6849(2)	0.87266(17)	0.31353(16)	1	0.0253(4)
O5	0.8437(2)	0.91100(17)	0.15955(17)	1	0.0268(5)
O6	0.76017(19)	0.71756(15)	0.25460(17)	1	0.0227(4)
O7	0.6881(2)	0.71920(18)	0.00345(15)	1	0.0259(5)
O8	0.5599(2)	0.58494(15)	0.15234(15)	1	0.0205(4)
O9	0.4852(2)	0.66905(19)	-0.02892(17)	1	0.0295(5)
O10	0.6956(2)	0.19980(17)	0.11217(16)	1	0.0245(4)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П12

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
O11	0.86455(18)	0.19900(16)	0.21433(16)	1	0.0220(4)
O12	0.68473(18)	0.35242(15)	0.17763(15)	1	0.0198(4)
O13	0.2658(2)	0.28269(16)	0.24425(18)	1	0.0263(5)
O14	0.2581(2)	0.13403(17)	0.17573(16)	1	0.0256(5)
O15	0.2015(2)	0.08771(17)	0.36648(16)	1	0.0257(4)
O16	0.4282(2)	0.29067(17)	0.55246(15)	1	0.0276(5)
O17	0.6435(2)	0.28222(18)	0.46255(16)	1	0.0256(4)
O18	0.4720(2)	0.40059(15)	0.35683(15)	1	0.0212(4)
O19	0.9628(2)	1.16873(19)	-0.05680(17)	1	0.0312(5)
O20	1.0740(2)	0.99440(17)	0.21307(19)	1	0.0307(5)
O21	0.9895(2)	0.63228(19)	0.32668(18)	1	0.0320(5)
O22	1.2299(4)	0.4813(3)	0.4976(3)	1	0.0673(10)
O23	1.2161(3)	0.5380(2)	0.2031(3)	1	0.0633(9)
O24	0.9324(2)	0.63118(19)	0.0810(2)	1	0.0349(5)
O25	0.7721(2)	0.44935(19)	0.29848(18)	1	0.0305(5)
O26	1.2214(2)	0.5015(2)	0.01565(19)	1	0.0373(6)
O27	1.0248(2)	0.36687(18)	0.17415(18)	1	0.0293(5)
O28	0.0516(3)	-0.1246(3)	0.5873(2)	1	0.0636(10)
O29	-0.1247(3)	-0.1323(3)	0.4482(2)	1	0.0572(8)
O30A	1.0748(9)	0.3682(6)	0.4074(6)	0.590(9)	0.0629(17)
O30B	1.0021(13)	0.3575(9)	0.4364(9)	0.410(9)	0.0629(17)
P1	0.28651(7)	0.76285(6)	0.28886(6)	1	0.01754(13)
P2	0.73751(7)	0.84195(6)	0.21678(6)	1	0.01672(13)
P3	0.55725(7)	0.68619(6)	0.04806(5)	1	0.01560(13)
P4	0.72959(6)	0.23207(6)	0.20139(5)	1	0.01566(13)
P5	0.28065(7)	0.15908(6)	0.27233(6)	1	0.01724(13)
P6	0.50498(7)	0.29588(6)	0.45235(5)	1	0.01627(13)
Pb1	0.57805(2)	0.59860(2)	0.31369(2)	1	0.01673(3)
Pb2	0.45279(2)	0.40172(2)	0.18958(2)	1	0.01692(3)

Таблица П13 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{40}N_2Na_4O_{30}P_6Pb_2$ (IIb)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na3 – H34A	2.1755(14)	Pb2 – O12	2.534(2)	P2 – O6	1.504(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П13

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na3 – H34B	2.3373(13)	Pb2 – O13	2.563(2)	P2 – O4	1.586(2)
Na3 – O30A	2.373(7)	Pb2 – O8	2.6372(19)	P3 – O9	1.515(2)
Na3 – O25	2.380(3)	Pb2$^{(VIII)}$ – O9	2.748(2)	P3 – O7	1.517(2)
Na3 – O27	2.383(3)	Pb2 – O9$^{(VIII)}$	2.748(2)	P3 – O8	1.5246(19)
Na3 – O21	2.396(3)	Pb2 – N2	2.755(2)	P4 – O11	1.496(2)
Na3 – O24	2.446(3)	Na4 – O27	2.380(2)	P4 – O12	1.515(2)
Na3 – O30B	2.468(10)	Na4 – O27$^{(II)}$	2.380(2)	P4 – O10	1.572(2)
Na3 – O23	2.614(4)	Na4 – O24	2.429(2)	P5 – O15	1.499(2)
Na3 – H33A	2.6245(15)	Na4 – O24$^{(II)}$	2.429(2)	P5 – O13	1.506(2)
Na3 – H17	2.6736(14)	Na4 – O26	2.454(3)	P5 – O14	1.572(2)
Na3 – Na2	3.4781(13)	Na4 – O26$^{(II)}$	2.454(3)	P6 – O16	1.514(2)
Na3$^{(I)}$ – Na2	3.4781(13)	Na4 – H23	2.65080(8)	P6 – O17	1.517(2)
Na3 – Na4	3.5340(13)	C1 – H1	0.93(3)	P6 – O18	1.525(2)
Na3$^{(II)}$ – Na4	3.5340(13)	C1 – H2	0.98(3)	O19 – H30	0.796(2)
Na5 – O28	2.346(3)	C1 – N1	1.477(4)	O19 – H29	0.804(2)
Na5 – O15	2.398(2)	C1 – P1	1.827(3)	O20 – H13	0.845(2)
Na5 – O29	2.403(3)	C2 – H3	0.83(3)	O20 – H14	0.900(2)
Na5$^{(III)}$ – O3	2.420(2)	C2 – H4	1.00(3)	O21 – H17	0.884(2)
Na5 – O3$^{(IV)}$	2.420(2)	C2 – N1	1.478(3)	O21 – H18	0.917(2)
Na5$^{(V)}$ – O20	2.466(3)	C2 – P2	1.801(3)	O22 – H27	0.850(2)
Na5 – O20$^{(VI)}$	2.466(3)	C3 – H6	0.89(3)	O22 – H28	0.850(2)
Na5$^{(VII)}$ – O28	2.790(4)	C3 – H5	0.92(3)	O23 – H26	0.847(3)
Na5 – O28$^{(VII)}$	2.790(4)	C3 – N1	1.471(3)	O23 – H25	1.022(3)
Na5 – Na5$^{(VII)}$	3.906(3)	C3 – P3	1.813(3)	O24 – H15	0.804(2)
Na2 – O21	2.348(2)	C4 – H8	0.90(3)	O24 – H16	0.974(2)
Na2 – O21$^{(I)}$	2.348(2)	C4 – H7	0.94(3)	O25 – H36	0.968(2)
Na2 – O30B	2.382(11)	C4 – N2	1.476(3)	O25 – H35	1.024(2)
Na2 – O30B$^{(I)}$	2.382(11)	C4 – P4	1.801(3)	O26 – H24	0.870(2)
Na2 – H34B	2.46913(6)	C5 – H9	0.91(3)	O26 – H23	1.058(3)
Na2 – O22	2.484(4)	C5 – H10	0.92(3)	O27 – H20	0.889(2)
Na2 – O22$^{(I)}$	2.484(4)	C5 – N2	1.475(3)	O27 – H19	0.902(2)
Na2 – O30A	2.568(8)	C5 – P5	1.816(3)	O28 – H21	0.795(3)
Na2 – O30A$^{(I)}$	2.568(8)	C6 – H12	0.91(3)	O28 – H22	0.918(3)
Na2 – H27	2.65(5)	C6 – H11	0.96(3)	O29 – H31	0.850(2)
Na1 – O5	2.248(2)	C6 – N2	1.478(3)	O29 – H32	0.850(2)
Na1 – O20	2.299(3)	C6 – P6	1.817(3)	O30A – H33A	0.850(10)
Na1 – O19	2.300(2)	Pb1 – O8	2.3737(19)	O30A – H34A	0.867(7)
Na1$^{(IV)}$ – O11	2.386(2)	Pb1 – O6	2.516(2)	O30B – H34B	0.859(13)
Na1 – O11$^{(III)}$	2.386(2)	Pb1 – O1	2.531(2)	O30B – H33B	0.861(10)
Na1$^{(IV)}$ – O10	2.599(2)	Pb1 – N1	2.775(2)	O3 – H40	0.786(2)
Na1 – O10$^{(III)}$	2.599(2)	P1 – O2	1.499(2)	O4 – H39	0.911(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П13

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
$Na1^{(IV)}$ – P4	3.0457(14)	P1 – O1	1.504(2)	O10 – H37	0.939(2)
Na1 – $P4^{(III)}$	3.0457(14)	P1 – O3	1.564(2)	O14 – H38	0.9390(19)
Pb2 – O18	2.3724(19)	P2 – O5	1.490(2)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+2,-y+1,-z+1$; II) $-x+2,-y+1,-z$; III) $x,y+1,z$; IV) $x,y-1,z$; V) $x+1,y+1,z$; VI) $x-1,y-1,z$; VII) $-x,-y,-z+1$; VIII) $-x+1,-y+1,-z$;

Таблица П14 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{40}N_2Na_4O_{30}P_6Pb_2$ (IIb)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O13 – Pb2 – N2	67.35(6)	O8 – Pb2 – N2	130.32(6)
O12 – Pb2 – N2	68.96(6)	O12 – Pb2 – O13	132.24(6)
O12 – Pb2 – $O9^{(I)}$	71.13(6)	O13 – Pb2 – O8	153.08(7)
O18 – Pb2 – N2	72.55(6)	O18 – Pb2 – $O9^{(I)}$	154.20(7)
O12 – Pb2 – O8	73.69(6)	O1 – Pb1 – N1	67.34(6)
O18 – Pb2 – O8	74.17(6)	O6 – Pb1 – N1	69.61(6)
$O9^{(I)}$ – Pb2 – N2	86.23(6)	O8 – Pb1 – N1	71.86(6)
O18 – Pb2 – O12	87.31(7)	O8 – Pb1 – O1	87.34(7)
O13 – Pb2 – $O9^{(I)}$	87.63(7)	O8 – Pb1 – O6	98.12(7)
O18 – Pb2 – O13	97.20(7)	O6 – Pb1 – O1	132.28(6)
O8 – Pb2 – $O9^{(I)}$	111.40(7)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+1,-z$;

Таблица П15 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{40}N_2Na_4O_{30}P_6Pb_2$ (IIb)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O20 – H14 ⋯ $O14^{(I)}$	0.900(2)	1.848(2)	2.739(3)	170.22(17)
O20 – H14 ⋯ $O14^{(I)}$	0.900(2)	1.848(2)	2.739(3)	170.22(17)
O19 – H30 ⋯ $O5^{(II)}$	0.796(2)	1.977(2)	2.743(3)	161.44(18)
O19 – H30 ⋯ $O5^{(II)}$	0.796(2)	1.977(2)	2.743(3)	161.44(18)
O26 – H24 ⋯ $O12^{(III)}$	0.870(2)	1.8815(19)	2.749(3)	174.78(19)
O26 – H24 ⋯ $O12^{(III)}$	0.870(2)	1.8815(19)	2.749(3)	174.78(19)
O21 – H17 ⋯ O6	0.884(2)	1.898(2)	2.756(3)	163.07(17)
O21 – H17 ⋯ O6	0.884(2)	1.898(2)	2.756(3)	163.07(17)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П15

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O28 – H22 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.918(3)	1.884(2)	2.779(4)	164.2(2)
O19 – H29 ⋯ O2$^{(V)}$	0.804(2)	1.986(2)	2.779(3)	168.70(18)
O28 – H22 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.918(3)	1.884(2)	2.779(4)	164.2(2)
O19 – H29 ⋯ O2$^{(V)}$	0.804(2)	1.986(2)	2.779(3)	168.70(18)
O28 – H21 ⋯ O11$^{(VI)}$	0.795(3)	1.997(2)	2.783(3)	169.8(3)
O28 – H21 ⋯ O11$^{(VI)}$	0.795(3)	1.997(2)	2.783(3)	169.8(3)
O22 – H28 ⋯ O1$^{(VII)}$	0.850(2)	1.967(12)	2.788(4)	162(3)
O22 – H28 ⋯ O1$^{(VII)}$	0.850(2)	1.967(12)	2.788(4)	162(3)
O25 – H36 ⋯ O17	0.968(2)	1.852(2)	2.801(3)	166.07(16)
O25 – H36 ⋯ O17	0.968(2)	1.852(2)	2.801(3)	166.07(16)
O25 – H35 ⋯ O12	1.024(2)	1.847(2)	2.808(3)	154.96(15)
O25 – H35 ⋯ O12	1.024(2)	1.847(2)	2.808(3)	154.96(15)
O20 – H13 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.845(2)	1.976(2)	2.813(3)	169.92(16)
O27 – H20 ⋯ O11	0.889(2)	1.925(2)	2.813(3)	175.17(16)
O20 – H13 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.845(2)	1.976(2)	2.813(3)	169.92(16)
O27 – H20 ⋯ O11	0.889(2)	1.925(2)	2.813(3)	175.17(16)
O27 – H19 ⋯ O13$^{(VII)}$	0.902(2)	1.982(2)	2.861(3)	164.40(16)
O27 – H19 ⋯ O13$^{(VII)}$	0.902(2)	1.982(2)	2.861(3)	164.40(16)
O24 – H16 ⋯ O19$^{(II)}$	0.974(2)	1.952(2)	2.876(3)	157.54(16)
O24 – H16 ⋯ O19$^{(II)}$	0.974(2)	1.952(2)	2.876(3)	157.54(16)
O29 – H31 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.850(2)	2.052(8)	2.886(4)	167(3)
O29 – H31 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.850(2)	2.052(8)	2.886(4)	167(3)
O24 – H15 ⋯ O7	0.804(2)	2.182(2)	2.934(3)	155.79(19)
O24 – H15 ⋯ O7	0.804(2)	2.182(2)	2.934(3)	155.79(19)
O21 – H18 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.917(2)	2.037(2)	2.948(3)	171.91(17)
O21 – H18 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.917(2)	2.037(2)	2.948(3)	171.91(17)
O29 – H32 ⋯ O4$^{(VIII)}$	0.850(2)	2.118(7)	2.961(4)	171(4)
O29 – H32 ⋯ O4$^{(VIII)}$	0.850(2)	2.118(7)	2.961(4)	171(4)
O30B – H33B ⋯ O29$^{(VI)}$	0.861(10)	2.292(4)	2.987(11)	138.0(9)
O30B – H33B ⋯ O29$^{(VI)}$	0.861(10)	2.292(4)	2.987(11)	138.0(9)
O30A – H33A ⋯ O22	0.850(10)	2.622(4)	3.062(9)	113.5(5)
O22 – H27 ⋯ O30A	0.850(2)	2.47(4)	3.062(9)	128(5)
O30A – H33A ⋯ O22	0.850(10)	2.622(4)	3.062(9)	113.5(5)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П15

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O22 – H27 ⋯ O30A	0.850(2)	2.47(4)	3.062(9)	128(5)
O26 – H23 ⋯ $O7^{(III)}$	1.058(3)	2.034(2)	3.066(3)	164.11(16)
O26 – H23 ⋯ $O7^{(III)}$	1.058(3)	2.034(2)	3.066(3)	164.11(16)
C4 – H8 ⋯ O17	0.90(3)	2.40(3)	3.127(4)	138(3)
C4 – H8 ⋯ O17	0.90(3)	2.40(3)	3.127(4)	138(3)
O23 – H26 ⋯ $O1^{(VII)}$	0.847(3)	2.367(2)	3.155(4)	155.0(2)
O23 – H26 ⋯ $O1^{(VII)}$	0.847(3)	2.367(2)	3.155(4)	155.0(2)
O30A – H33A ⋯ O23	0.850(10)	2.610(3)	3.160(9)	123.5(5)
O30A – H33A ⋯ O23	0.850(10)	2.610(3)	3.160(9)	123.5(5)
O25 – H35 ⋯ O8	1.024(2)	2.588(2)	3.163(3)	115.22(14)
O25 – H35 ⋯ O8	1.024(2)	2.588(2)	3.163(3)	115.22(14)
O23 – H25 ⋯ $O13^{(VII)}$	1.022(3)	2.353(2)	3.166(3)	135.70(19)
O23 – H25 ⋯ $O13^{(VII)}$	1.022(3)	2.353(2)	3.166(3)	135.70(19)
O30B – H34B ⋯ O25	0.859(13)	2.451(2)	3.181(12)	143.2(8)
O30B – H34B ⋯ O25	0.859(13)	2.451(2)	3.181(12)	143.2(8)
C2 – H3 ⋯ O7	0.83(3)	2.65(3)	3.267(4)	133(3)
C2 – H3 ⋯ O7	0.83(3)	2.65(3)	3.267(4)	133(3)
O26 – H23 ⋯ $O24^{(III)}$	1.058(3)	2.653(3)	3.307(4)	119.62(16)
O26 – H23 ⋯ $O24^{(III)}$	1.058(3)	2.653(3)	3.307(4)	119.62(16)
O30A – H34A ⋯ O27	0.867(7)	2.630(2)	3.388(8)	146.7(5)
O30A – H34A ⋯ O27	0.867(7)	2.630(2)	3.388(8)	146.7(5)
C3 – H6 ⋯ O2	0.89(3)	2.61(3)	3.404(4)	148(3)
C3 – H6 ⋯ O2	0.89(3)	2.61(3)	3.404(4)	148(3)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $x+1, y+1, z$; II) $-x+2, -y+2, -z$; III) $-x+2, -y+1, -z$; IV) $-x, -y, -z+1$; V) $-x+1, -y+2, -z$; VI) $-x+1, -y, -z+1$; VII) $x+1, y, z$; VIII) $x-1, y-1, z$;

Таблица П16 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III)

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C1	0.0270(2)	0.7681(2)	0.76400(18)	0.0076(5)
C2	-0.0397(2)	0.5734(2)	0.87689(17)	0.0072(5)
C3	0.0760(2)	0.5822(2)	0.71352(18)	0.0083(5)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П16

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C4	-0.5596(2)	0.6161(2)	0.78704(18)	0.0076(5)
C5	-0.5567(2)	0.8266(2)	0.78988(18)	0.0078(5)
C6	-0.4810(2)	0.6504(2)	0.91682(17)	0.0056(4)
Eu1	-0.25150(2)	0.70628(2)	0.71257(2)	0.00375(4)
H01A	0.113(3)	0.762(3)	0.768(2)	0.021(8)
H01B	-0.025(3)	0.797(3)	0.813(3)	0.031
H02A	0.036(3)	0.543(3)	0.896(2)	0.015(8)
H02B	-0.085(3)	0.626(3)	0.915(2)	0.007(7)
H03A	0.155(3)	0.616(3)	0.697(2)	0.020(8)
H03B	0.084(2)	0.495(3)	0.750(2)	0.005(6)
H04A	-0.647(3)	0.636(2)	0.799(2)	0.006(7)
H04B	-0.548(2)	0.539(3)	0.826(2)	0.005(7)
H05A	-0.530(3)	0.868(3)	0.827(2)	0.020(8)
H05B	-0.645(3)	0.829(2)	0.814(2)	0.007(7)
H06A	-0.447(2)	0.571(3)	0.9321(19)	0.002(6)
H06B	-0.554(3)	0.652(2)	0.955(2)	0.004
H19A	-0.3849	0.3865	0.4856	0.034(10)
H19B	-0.4239	0.4179	0.5772	0.034(10)
H20A	-0.2474	0.637	0.3723	0.029(10)
H20B	-0.3539	0.6113	0.3566	0.020(8)
H21B	-0.1287	0.761	0.5078	0.054(12)
H21A	-0.129	0.8734	0.4143	0.039(11)
H22A	-0.1521	0.9895	0.2609	0.066(14)
H22B	-0.1142	0.8938	0.221	0.047(12)
H23A	-0.4652	0.758	0.1335	0.026(9)
H23B	-0.4671	0.6776	0.2256	0.032(10)
H24A	-0.3798	0.9439	0.0312	0.049(12)
H24B	-0.416	1.062	0.0384	0.049(12)
H25A	-0.238	0.934	-0.1561	0.038(10)
H25B	-0.2966	1.0257	-0.1327	0.080(17)
H26A	-0.1143	0.73	0.0964	0.048(12)
H26B	-0.209	0.7188	0.0777	0.034(10)
H27A	0.088	0.8185	0.0033	0.047(12)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П16

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H27B	0.1052	0.9115	-0.0888	0.068(15)
H28A	0.3784	0.8781	0.3623	0.062(14)
H28B	0.32	0.7879	0.4054	0.038(11)
H29A	-0.3375	0.3026	0.7562	0.040(11)
H29B	-0.2584	0.3619	0.7737	0.031(10)
H30A	-0.0344	1.2778	0.7775	0.034(10)
H30B	0.0352	1.3145	0.6912	0.042(11)
N1	-0.01644(18)	0.65019(18)	0.77188(14)	0.0064(4)
N2	-0.49180(18)	0.69988(17)	0.81096(14)	0.0054(4)
Na1	-0.20898(9)	0.46883(9)	0.57711(7)	0.00923(19)
Na2	-0.38447(9)	0.78959(9)	0.47364(7)	0.0100(2)
Na3	-0.33812(9)	0.85221(9)	0.22174(7)	0.0099(2)
Na4	0.24613(9)	0.99218(9)	0.47699(7)	0.00877(19)
Na5	-0.14956(10)	0.96202(10)	-0.00820(8)	0.0173(2)
Na6	-0.13588(9)	1.15573(9)	0.68832(8)	0.0138(2)
O01	-0.12902(15)	0.87368(15)	0.63995(12)	0.0076(3)
O02	0.02016(16)	1.00873(15)	0.65960(13)	0.0093(3)
O03	0.09956(15)	0.86237(15)	0.56513(12)	0.0089(3)
O04	-0.23515(15)	0.50853(15)	0.83020(12)	0.0068(3)
O05	-0.20508(16)	0.42903(15)	1.00942(12)	0.0088(3)
O06	-0.06643(15)	0.33544(15)	0.88972(12)	0.0093(3)
O07	-0.10795(15)	0.60352(15)	0.61540(12)	0.0075(3)
O08	-0.08892(15)	0.31183(15)	0.48935(12)	0.0084(3)
O09	-0.08748(15)	0.54100(15)	0.41357(12)	0.0085(3)
O10	-0.36484(15)	0.60839(15)	0.64365(12)	0.0071(3)
O11	-0.53846(15)	0.47219(15)	0.67422(12)	0.0086(3)
O12	-0.56897(16)	0.69962(15)	0.58783(12)	0.0093(3)
O13	0.37994(15)	0.90598(15)	0.60481(12)	0.0085(3)
O14	-0.46060(15)	0.94406(15)	0.34026(12)	0.0077(3)
O15	-0.39239(15)	0.87402(14)	0.62388(12)	0.0063(3)
O16	-0.44234(15)	0.83317(15)	0.98393(12)	0.0084(3)
O17	-0.31035(15)	0.63147(15)	1.02923(12)	0.0086(3)
O18	-0.28137(15)	0.77474(15)	0.85102(12)	0.0074(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П16

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
O19	-0.36525(16)	0.39390(16)	0.54018(13)	0.0120(4)
O20	-0.31537(16)	0.67094(15)	0.36520(13)	0.0096(3)
O21	-0.17967(16)	0.82146(16)	0.45976(13)	0.0110(4)
O22	-0.16629(17)	0.96030(17)	0.21438(14)	0.0151(4)
O23	-0.49776(16)	0.75284(16)	0.19297(13)	0.0122(4)
O24	-0.36208(16)	0.99117(16)	0.05625(13)	0.0113(4)
O25	-0.22576(19)	1.00712(17)	-0.15976(14)	0.0167(4)
O26	-0.18561(17)	0.76028(16)	0.10437(14)	0.0129(4)
O27	0.06364(18)	0.88968(17)	-0.02982(15)	0.0173(4)
O28	0.30522(16)	0.85646(16)	0.37972(13)	0.0121(4)
O29	-0.25856(16)	0.32075(16)	0.73979(13)	0.0118(4)
O30	0.01060(16)	1.24835(16)	0.73132(13)	0.0120(4)
P1	0.00095(6)	0.88787(5)	0.65034(4)	0.00597(12)
P2	-0.14043(6)	0.45344(5)	0.89915(4)	0.00573(12)
P3	0.03405(6)	0.58244(5)	0.59906(4)	0.00557(12)
P4	-0.50441(6)	0.59713(5)	0.66634(4)	0.00537(12)
P5	-0.52286(6)	0.92333(5)	0.66231(4)	0.00504(11)
P6	-0.37215(6)	0.72855(5)	0.94777(4)	0.00562(12)

Таблица П17 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na4 – O03	2.2740(18)	Na5 – Na3	3.5140(15)	C4 – H04B	0.89(3)
Na4$^{(I)}$ – O15	2.3405(18)	Na5 – Na5$^{(V)}$	3.643(2)	C4 – H04A	0.95(3)
Na4 – O15$^{(I)}$	2.3406(18)	Na6 – O02	2.297(2)	C4 – N2	1.490(3)
Na4 – O01$^{(I)}$	2.3479(19)	Na6 – O28$^{(I)}$	2.3496(19)	C4 – P4	1.823(3)
Na4$^{(I)}$ – O01	2.3479(19)	Na6$^{(I)}$ – O28	2.3496(19)	C6 – H06B	0.89(3)
Na4 – O28	2.396(2)	Na6 – O30	2.3798(19)	C6 – H06A	0.91(3)
Na4 – O13	2.4769(18)	Na6 – O29$^{(IV)}$	2.402(2)	C6 – N2	1.487(3)
Na4 – H28A	2.5615(10)	Na6$^{(III)}$ – O29	2.402(2)	C6 – P6	1.833(2)
Na4 – O21$^{(I)}$	2.574(2)	Na6 – O25$^{(VI)}$	2.439(2)	C3 – H03A	0.97(3)
Na4$^{(I)}$ – O21	2.574(2)	Na6$^{(VII)}$ – O25	2.439(2)	C3 – H03B	0.97(3)
Na4 – P1	3.3733(11)	Na6 – O08$^{(IV)}$	2.855(2)	C3 – N1	1.491(3)
Na4$^{(I)}$ – P5	3.3930(11)	Na6$^{(III)}$ – O08	2.855(2)	C5 – H05A	0.96(3)
Na4 – P5$^{(I)}$	3.3931(11)	Na6 – P1	3.3942(12)	C5 – H05B	0.97(3)
Na4$^{(I)}$ – Na2	3.5059(13)	Na2 – O21	2.3146(19)	C5 – N2	1.485(3)
Na4 – Na2$^{(I)}$	3.5059(13)	Na2 – O14	2.3603(19)	P1 – O02	1.5067(17)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П17

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na4 – Eu1$^{(I)}$	3.6547(9)	Na2 – O20	2.375(2)	P1 – O01	1.5210(16)
Na4$^{(I)}$ – Na6	3.8889(13)	Na2 – O12	2.478(2)	P1 – O03	1.5528(18)
Na4 – Na6$^{(I)}$	3.8890(13)	Na2 – O15	2.6827(19)	P2 – O06	1.5078(18)
Na1 – O19	2.2951(18)	Na2 – O10	2.6844(19)	P2 – O04	1.5244(16)
Na1 – O07	2.3358(18)	Na2 – P4	3.1375(11)	P2 – O05	1.5744(18)
Na1 – O09	2.432(2)	Na2 – P5$^{(VIII)}$	3.3674(11)	P4 – O11	1.5180(17)
Na1 – O29	2.434(2)	Na2$^{(VIII)}$ – P5	3.3675(11)	P4 – O10	1.5291(17)
Na1 – O10	2.4476(19)	Na2 – Na3	3.4593(14)	P4 – O12	1.5459(17)
Na1 – H19B	2.5469(9)	Na3 – O14	2.405(2)	P6 – O16	1.5198(17)
Na1 – O08	2.6103(19)	Na3 – O22	2.413(2)	P6 – O17	1.5309(17)
Na1 – P3$^{(II)}$	3.0561(12)	Na3 – O20	2.4408(19)	P6 – O18	1.5398(18)
Na1$^{(II)}$ – P3	3.0561(12)	Na3 – O23	2.4416(19)	O19 – H19B	0.8298(18)
Na1 – P3	3.3055(11)	Na3 – O24	2.458(2)	O19 – H19A	0.9083(16)
Na1 – Na6$^{(III)}$	3.4729(14)	Na3 – O26	2.526(2)	O20 – H20A	0.8001(17)
Na1$^{(IV)}$ – Na6	3.4729(14)	Na3 – H22B	2.6020(9)	O20 – H20B	0.9255(16)
Na1 – Na2	3.8651(14)	Na3 – H23B	2.6447(9)	O21 – H21A	0.8961(17)
Eu1 – O07	2.3564(17)	Na3 – H23A	2.6659(9)	O21 – H21B	1.0049(17)
Eu1 – O04	2.3613(16)	P3 – O09$^{(II)}$	1.5125(17)	O22 – H22B	0.8732(19)
Eu1 – O01	2.3660(16)	P3$^{(II)}$ – O09	1.5126(17)	O22 – H22A	0.9093(18)
Eu1 – O18	2.3667(16)	P3 – O07	1.5312(17)	O23 – H23A	0.8569(18)
Eu1 – O10	2.3847(15)	P3$^{(II)}$ – O08	1.5451(17)	O23 – H23B	0.8904(18)
Eu1 – O15	2.4597(16)	P3 – O08$^{(II)}$	1.5452(17)	O24 – H24A	0.8236(17)
Eu1 – N2	2.746(2)	P3 – C3	1.836(2)	O24 – H24B	0.9262(17)
Eu1 – N1	2.8252(19)	P5$^{(VIII)}$ – O14	1.5070(17)	O25 – H25B	0.831(2)
Eu1 – P6	3.5096(6)	P5 – O14$^{(VIII)}$	1.5070(17)	O25 – H25A	0.8631(18)
Eu1 – P2	3.5198(6)	P5 – O15	1.5278(17)	O26 – H26A	0.8112(18)
Eu1 – P4	3.5338(6)	P5$^{(IX)}$ – O13	1.5773(16)	O26 – H26B	0.8154(17)
Eu1 – P1	3.5572(6)	P5 – O13$^{(X)}$	1.5773(16)	O27 – H27A	0.8364(19)
Na5 – O24	2.358(2)	P5 – C5	1.822(2)	O27 – H27B	0.864(2)
Na5 – O27	2.364(2)	C1 – H01B	0.93(4)	O28 – H28B	0.7618(18)
Na5 – O27$^{(V)}$	2.367(2)	C1 – H01A	0.96(3)	O28 – H28A	0.8494(17)
Na5$^{(V)}$ – O27	2.367(2)	C1 – N1	1.484(3)	O29 – H29B	0.7990(17)
Na5 – O26	2.401(2)	C1 – P1	1.814(2)	O29 – H29A	0.8968(17)
Na5 – O25	2.409(2)	C2 – H02A	0.92(3)	O30 – H30B	0.8388(18)
Na5 – H24A	2.5207(10)	C2 – H02B	0.98(3)	O30 – H30A	0.8846(18)
Na5 – H25B	2.5476(11)	C2 – N1	1.487(3)		
Na5 – H26A	2.6167(11)	C2 – P2	1.827(2)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x,-y+2,-z+1$; II) $-x,-y+1,-z+1$; III) $x,y-1,z$; IV) $x,y+1,z$; V) $-x,-y+2,-z$; VI) $x,y,z+1$; VII)

$x, y, z-1$; VIII) $-x-1, -y+2, -z+1$; IX) $x+1, y, z$; X) $x-1, y, z$;

Таблица П18 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O01 – Eu1 – P1	18.77(4)	O07 – Eu1 – P4	91.70(4)
O04 – Eu1 – P2	19.79(4)	N2 – Eu1 – P2	92.99(4)
O10 – Eu1 – P4	20.01(4)	O15 – Eu1 – P1	94.79(4)
O18 – Eu1 – P6	20.63(4)	O18 – Eu1 – O15	94.81(6)
N1 – Eu1 – P1	49.21(4)	O15 – Eu1 – P6	96.73(4)
N1 – Eu1 – P2	50.17(4)	P2 – Eu1 – P1	98.741(14)
N2 – Eu1 – P6	50.66(4)	P6 – Eu1 – P1	99.175(14)
N2 – Eu1 – P4	51.16(4)	P6 – Eu1 – P4	100.120(14)
O18 – Eu1 – N2	67.37(5)	O10 – Eu1 – P2	101.37(4)
O15 – Eu1 – P4	67.46(4)	P2 – Eu1 – P4	103.030(14)
P6 – Eu1 – P2	67.719(15)	O01 – Eu1 – P6	103.09(4)
O15 – Eu1 – N2	67.94(5)	O07 – Eu1 – O15	115.60(6)
O01 – Eu1 – N1	67.97(5)	O01 – Eu1 – P2	117.33(4)
O07 – Eu1 – N1	68.36(6)	O04 – Eu1 – P1	118.13(4)
O04 – Eu1 – N1	69.05(5)	O10 – Eu1 – P6	118.33(4)
O04 – Eu1 – P6	70.64(4)	O18 – Eu1 – P4	118.43(4)
O10 – Eu1 – N2	70.96(6)	O01 – Eu1 – N2	129.94(6)
O07 – Eu1 – O10	71.85(5)	O01 – Eu1 – O10	131.70(6)
O18 – Eu1 – P2	74.62(4)	O10 – Eu1 – N1	133.93(6)
O10 – Eu1 – O15	75.43(5)	N2 – Eu1 – N1	134.19(6)
O18 – Eu1 – N1	75.97(6)	O04 – Eu1 – O01	136.85(5)
O01 – Eu1 – O15	76.14(5)	O18 – Eu1 – O10	137.77(6)
O18 – Eu1 – P1	78.87(4)	O01 – Eu1 – P4	138.62(4)
O07 – Eu1 – P1	80.14(4)	N2 – Eu1 – P1	139.74(4)
O04 – Eu1 – N2	80.22(6)	O07 – Eu1 – N2	140.00(5)
O07 – Eu1 – P2	80.34(4)	O10 – Eu1 – P1	141.89(4)
O07 – Eu1 – O04	81.13(6)	O15 – Eu1 – N1	143.72(5)
O01 – Eu1 – O18	82.68(6)	O07 – Eu1 – O18	144.21(6)
O04 – Eu1 – O10	82.92(5)	O04 – Eu1 – O15	145.83(5)
O04 – Eu1 – P4	83.24(4)	N1 – Eu1 – P4	147.61(4)
O04 – Eu1 – O18	83.66(6)	O07 – Eu1 – P6	147.65(4)
N1 – Eu1 – P6	86.58(4)	P4 – Eu1 – P1	155.115(14)
O07 – Eu1 – O01	86.63(6)	O15 – Eu1 – P2	160.76(4)

Таблица П19 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{36}EuN_2Na_6O_{30}P_6$ (III)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O27 – H27A ⋯ O06$^{(I)}$	0.8364(19)	1.9457(17)	2.719(3)	153.38(14)
O27 – H27A ⋯ O06$^{(I)}$	0.8364(19)	1.9457(17)	2.719(3)	153.38(14)
O24 – H24B ⋯ O16$^{(II)}$	0.9262(17)	1.8341(17)	2.731(2)	162.19(12)
O24 – H24B ⋯ O16$^{(II)}$	0.9262(17)	1.8341(17)	2.731(2)	162.19(12)
O19 – H19A ⋯ O12$^{(III)}$	0.9083(16)	1.8864(16)	2.734(2)	154.51(12)
O19 – H19A ⋯ O12$^{(III)}$	0.9083(16)	1.8864(16)	2.734(2)	154.51(12)
O21 – H21A ⋯ O02$^{(IV)}$	0.8961(17)	1.8660(16)	2.750(2)	168.64(12)
O21 – H21A ⋯ O02$^{(IV)}$	0.8961(17)	1.8660(16)	2.750(2)	168.64(12)
O30 – H30B ⋯ O09$^{(IV)}$	0.8388(18)	1.9235(17)	2.758(2)	172.72(13)
O30 – H30B ⋯ O09$^{(IV)}$	0.8388(18)	1.9235(17)	2.758(2)	172.72(13)
O28 – H28B ⋯ O19$^{(I)}$	0.7618(18)	2.0022(18)	2.761(3)	174.39(15)
O28 – H28B ⋯ O19$^{(I)}$	0.7618(18)	2.0022(18)	2.761(3)	174.39(15)
O30 – H30A ⋯ O06$^{(V)}$	0.8846(18)	1.9270(17)	2.763(2)	156.90(12)
O30 – H30A ⋯ O06$^{(V)}$	0.8846(18)	1.9270(17)	2.763(2)	156.90(12)
O20 – H20B ⋯ O11$^{(III)}$	0.9255(16)	1.8648(15)	2.768(2)	164.47(12)
O20 – H20B ⋯ O11$^{(III)}$	0.9255(16)	1.8648(15)	2.768(2)	164.47(12)
O27 – H27B ⋯ O22$^{(VI)}$	0.864(2)	2.0018(18)	2.794(3)	151.88(14)
O27 – H27B ⋯ O22$^{(VI)}$	0.864(2)	2.0018(18)	2.794(3)	151.88(14)
O26 – H26B ⋯ O17$^{(VII)}$	0.8154(17)	2.0005(16)	2.796(2)	164.87(14)
O26 – H26B ⋯ O17$^{(VII)}$	0.8154(17)	2.0005(16)	2.796(2)	164.87(14)
O25 – H25A ⋯ O18$^{(VII)}$	0.8631(18)	1.9482(15)	2.809(2)	174.75(14)
O25 – H25A ⋯ O18$^{(VII)}$	0.8631(18)	1.9482(15)	2.809(2)	174.75(14)
O20 – H20A ⋯ O09	0.8001(17)	2.0222(16)	2.815(2)	170.72(13)
O20 – H20A ⋯ O09	0.8001(17)	2.0222(16)	2.815(2)	170.72(13)
O29 – H29A ⋯ O23$^{(III)}$	0.8968(17)	1.9458(17)	2.837(2)	172.55(13)
O29 – H29A ⋯ O23$^{(III)}$	0.8968(17)	1.9458(17)	2.837(2)	172.55(13)
O22 – H22A ⋯ O02$^{(IV)}$	0.9093(18)	2.0624(16)	2.845(2)	143.52(13)
O22 – H22A ⋯ O02$^{(IV)}$	0.9093(18)	2.0624(16)	2.845(2)	143.52(13)
O21 – H21B ⋯ O07	1.0049(17)	1.9842(17)	2.902(2)	150.55(11)
O21 – H21B ⋯ O07	1.0049(17)	1.9842(17)	2.902(2)	150.55(11)
O29 – H29B ⋯ O04	0.7990(17)	2.2012(16)	2.980(2)	164.81(14)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П19

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O29 – H29B ⋯ O04	0.7990(17)	2.2012(16)	2.980(2)	164.81(14)
C6 – H06A ⋯ O04	0.91(3)	2.64(3)	3.195(3)	120(2)
C6 – H06A ⋯ O04	0.91(3)	2.64(3)	3.195(3)	120(2)
O21 – H21B ⋯ $O08^{(I)}$	1.0049(17)	2.4233(17)	3.231(2)	136.90(11)
O21 – H21B ⋯ $O08^{(I)}$	1.0049(17)	2.4233(17)	3.231(2)	136.90(11)
O19 – H19A ⋯ $O11^{(III)}$	0.9083(16)	2.5854(16)	3.319(2)	138.29(12)
O19 – H19A ⋯ $O11^{(III)}$	0.9083(16)	2.5854(16)	3.319(2)	138.29(12)
C5 – H05A ⋯ O16	0.96(3)	2.57(3)	3.384(3)	143(2)
C5 – H05A ⋯ O16	0.96(3)	2.57(3)	3.384(3)	143(2)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x,-y+1,-z+1$; II) $-x-1,-y+2,-z+1$; III) $-x-1,-y+1,-z+1$; IV) $-x,-y+2,-z+1$; V) $x,y+1,z$; VI) $-x,-y+2,-z$; VII) $x,y,z-1$;

Таблица П20 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{42}N_2Na_8O_{31}P_6$ (IVa)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.21116(16)	0.07175(10)	0.62875(9)	1	0.01681(19)
C2	1.12608(17)	0.17725(10)	0.79110(9)	1	0.01733(19)
C3	1.04440(16)	0.02662(10)	1.28741(10)	1	0.0179(2)
H1	0.185(2)	-0.0078(15)	0.5855(14)	1	0.024(4)
H2	0.138(2)	0.1274(15)	0.5840(14)	1	0.022(4)
H3	0.995(3)	0.1996(16)	0.7540(15)	1	0.032(4)
H4	1.223(3)	0.2344(16)	0.7795(14)	1	0.027(4)
H5	1.103(3)	0.0118(15)	1.2243(15)	1	0.026(4)
H6	1.127(2)	0.0092(15)	1.3583(14)	1	0.022(4)
H7	1.236(2)	0.0235(14)	0.7836(13)	1	0.018(4)
H8	0.592(3)	0.3687(18)	0.948(2)	1	0.075(2)
H9	0.6203	0.2999	0.8565	1	0.075(2)
H10	0.8459	0.5595	1.1118	1	0.075(2)
H11	0.9649	0.539	1.2064	1	0.075(2)
H12	1.1715	0.5954	1.3975	1	0.075(2)
H13	1.2731	0.637	1.3257	1	0.075(2)
H14	1.4077	0.3907	1.117	1	0.075(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П20

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H15	1.5876	0.4341	1.1634	1	0.075(2)
H16	1.5843	0.2099	1.4558	1	0.075(2)
H17	1.7219	0.2458	1.4037	1	0.075(2)
H18	1.2599	0.4398	1.5578	0.5	0.075(2)
H19	1.1814	0.3271	1.5048	0.5	0.075(2)
H20	0.9028	0.4938	1.461	0.5	0.075(2)
H21	0.9748	0.3801	1.4524	0.5	0.075(2)
H22	1.6222	0.6413	1.4003	1	0.075(2)
H23	1.011(9)	0.037(2)	0.995(5)	0.5	0.075(2)
H24	0.500(9)	0.026(2)	0.520(3)	0.5	0.075(2)
N1	1.14121(13)	0.05794(8)	0.73476(8)	1	0.01356(16)
Na1	0.53054(8)	-0.17583(5)	0.79089(5)	1	0.02697(11)
Na2	1.39093(8)	0.40413(5)	1.35855(5)	1	0.02807(12)
Na3	0.95513(8)	0.32805(5)	1.08326(5)	1	0.02734(11)
Na4	0.65991(7)	0.10236(4)	0.97299(4)	1	0.02114(10)
O1	0.5392	0.0914	0.5622	1	0.02735(19)
O2	0.55273(13)	0.03744(8)	0.76959(7)	1	0.02112(16)
O3	0.51675(14)	0.25023(8)	0.70545(8)	1	0.02408(18)
O4	1.34677(12)	0.10676(8)	0.99205(7)	1	0.02031(16)
O5	1.19520(15)	0.30531(8)	0.98862(8)	1	0.02590(19)
O6	0.98818(12)	0.10639(8)	0.97124(8)	1	0.02161(17)
O7	1.16015(13)	0.25209(8)	1.25054(8)	1	0.02349(17)
O8	0.79755(12)	0.17618(8)	1.18390(7)	1	0.02134(16)
O9	0.96859(15)	0.22325(9)	1.39828(8)	1	0.02650(19)
O10	0.6652(2)	0.31961(11)	0.93154(10)	1	0.0459(3)
O11	0.86546(18)	0.50522(9)	1.15145(10)	1	0.0391(2)
O12	1.49247(19)	0.40781(14)	1.18410(11)	1	0.0490(3)
O13	1.1997(2)	0.57941(11)	1.33126(11)	1	0.0448(3)
O14	1.60928(19)	0.25679(12)	1.40889(11)	1	0.0444(3)
O15	1.6230(3)	0.57532(19)	1.44302(18)	0.5	0.0284(4)
O16	1.2739(4)	0.3841(2)	1.53260(19)	0.5	0.0321(4)
O17	0.9832(3)	0.4414(2)	1.4972(2)	0.5	0.0441(6)
P1	0.47636(4)	0.11607(3)	0.67238(2)	1	0.01536(6)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П20

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
P2	1.17134(4)	0.17386(2)	0.94770(2)	1	0.01383(6)
P3	0.98933(4)	0.18363(3)	1.28074(2)	1	0.01635(6)

Таблица П21 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{42}N_2Na_8O_{31}P_6$ (IVa)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na1 – O2	2.3974(10)	Na2 – O7	2.3225(10)	P3 – O7	1.5143(9)
Na1$^{(I)}$ – O14	2.4382(15)	Na2 – O14	2.3577(12)	P3 – O9	1.5201(9)
Na1 – O14$^{(I)}$	2.4382(15)	Na2 – O15	2.395(2)	P3 – O8	1.5269(9)
Na1$^{(II)}$ – O8	2.4480(10)	Na2 – O12	2.4091(13)	P3 – C3	1.8329(12)
Na1 – O8$^{(II)}$	2.4480(10)	Na2$^{(V)}$ – O15	2.426(2)	O16 – H18	0.709(2)
Na1$^{(I)}$ – O4	2.5804(10)	Na2 – O15$^{(V)}$	2.426(2)	O16$^{(V)}$ – O15	0.799(3)
Na1 – O4$^{(I)}$	2.5804(10)	Na2 – O13	2.4749(14)	O16 – O15$^{(V)}$	0.799(3)
Na1$^{(I)}$ – O12	2.6114(16)	Na2 – O16	2.476(2)	O16 – H19	0.857(2)
Na1 – O7$^{(I)}$	2.6114(11)	Na2 – Na2$^{(V)}$	3.8085(11)	O17 – H21	0.843(2)
Na1$^{(I)}$ – O7	2.6115(11)	Na2 – Na3	3.8699(8)	O17 – H20	0.899(3)
Na1 – O12$^{(I)}$	2.6115(16)	Na3 – O11	2.3282(13)	O17 – O17$^{(VI)}$	1.302(5)
Na1 – Na2$^{(I)}$	3.2502(8)	Na3 – O5	2.3385(11)	C1 – H2	0.938(16)
Na1$^{(I)}$ – Na2	3.2502(8)	Na3 – O10	2.3440(13)	C1 – H1	0.988(17)
Na1 – P2$^{(I)}$	3.2757(6)	Na3 – O7	2.3790(11)	C2 – H4	0.936(18)
Na1$^{(I)}$ – P2	3.2757(6)	Na3 – O8	2.4798(10)	C2 – H3	0.979(18)
Na1 – Na4$^{(II)}$	3.5833(7)	Na3 – O6	2.8370(11)	C3 – H6	0.935(16)
Na1$^{(II)}$ – Na4	3.5833(7)	Na3 – P3	2.8911(6)	C3 – H5	0.981(17)
Na1 – Na4	3.6231(8)	Na3 – P2	3.1220(6)	O10 – H8	0.8498(10)
Na1$^{(I)}$ – Na3	4.1261(8)	N1 – H7	0.893(16)	O10 – H9	0.8834(12)
Na1 – Na3$^{(I)}$	4.1262(8)	N1 – C2	1.4999(14)	O11 – H10	0.7845(11)
Na4$^{(III)}$ – O4	2.3189(9)	N1$^{(I)}$ – C3	1.5041(14)	O11 – H11	0.8683(12)
Na4 – O4$^{(IV)}$	2.3189(9)	N1 – C3$^{(I)}$	1.5041(14)	O12 – H15	0.8195(12)
Na4 – O6	2.3496(9)	N1$^{(IV)}$ – C1	1.5042(13)	O12 – H14	0.8672(13)
Na4$^{(I)}$ – O4	2.3846(10)	N1 – C1$^{(III)}$	1.5043(13)	O13 – H13	0.8059(12)
Na4 – O4$^{(I)}$	2.3846(10)	P1 – O2	1.5016(8)	O13 – H12	0.8927(12)
Na4 – O2	2.4175(10)	P1 – O3	1.5137(9)	O14 – H16	0.8277(11)
Na4 – O10	2.4918(14)	P1 – O1	1.5408(3)	O14 – H17	0.8453(11)
Na4 – O8	2.5323(10)	P1 – C1	1.8332(11)	O1 – H24	0.8500(11)
Na4 – H23	2.62(6)	P2 – O4	1.5035(8)	O6 – H23	0.850(2)
Na4 – H9	2.6530(5)	P2 – O5	1.5086(9)	O15 – H22	0.914(2)
Na4 – Na3	3.1179(8)	P2 – O6	1.5466(9)		
Na4 – Na4$^{(II)}$	3.2841(10)	P2 – C2	1.8274(11)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+2,-y,-z+2$; II) $-x+1,-y,-z+2$; III) $x+1,y,z$; IV) $x-1,y,z$; V) $-x+3,-y+1,-z+3$; VI) $-x+2,-y+1,-z+3$;

Таблица П22 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{42}N_2Na_8O_{31}P_6$ (IVa)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O6 – Na4 – H23	18.6(7)	$O12^{(II)}$ – Na1 – Na4	138.13(3)
O10 – Na4 – H9	19.45(3)	$O7^{(II)}$ – Na1 – $Na4^{(I)}$	140.90(3)
O2 – Na4 – Na1	40.99(2)	$O8^{(I)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	141.03(3)
O8 – Na4 – $Na1^{(I)}$	43.06(2)	$Na2^{(II)}$ – Na1 – $Na4^{(I)}$	142.02(2)
$O4^{(II)}$ – Na4 – $Na4^{(I)}$	44.90(2)	$O14^{(II)}$ – Na1 – Na4	143.05(3)
$O4^{(II)}$ – Na4 – Na1	45.30(2)	$O14^{(II)}$ – Na1 – $P2^{(II)}$	153.45(3)
$O4^{(III)}$ – Na4 – $Na1^{(I)}$	45.93(3)	$Na2^{(II)}$ – Na1 – Na4	156.02(2)
$O4^{(III)}$ – Na4 – $Na4^{(I)}$	46.54(2)	$O8^{(I)}$ – Na1 – $O7^{(II)}$	160.80(4)
O10 – Na4 – Na3	47.81(3)	$O14^{(II)}$ – Na1 – $O4^{(II)}$	174.00(4)
O8 – Na4 – Na3	50.78(2)	O2 – Na1 – $O12^{(II)}$	179.54(4)
O6 – Na4 – Na3	60.60(3)	O5 – Na3 – P2	27.60(2)
$Na4^{(I)}$ – Na4 – Na1	62.272(18)	O6 – Na3 – P2	29.593(18)
$Na4^{(I)}$ – Na4 – $Na1^{(I)}$	63.509(18)	O7 – Na3 – P3	31.53(2)
Na3 – Na4 – H9	63.809(14)	O8 – Na3 – P3	31.87(2)
$O4^{(II)}$ – Na4 – H23	71.3(7)	O7 – Na3 – Na2	34.13(2)
O2 – Na4 – H9	72.98(2)	O7 – Na3 – $Na1^{(II)}$	36.09(2)
Na3 – Na4 – H23	73.9(10)	O6 – Na3 – Na4	46.18(2)
Na1 – Na4 – H23	80.2(11)	Na2 – Na3 – $Na1^{(II)}$	47.834(13)
Na3 – Na4 – $Na1^{(I)}$	81.379(18)	P2 – Na3 – $Na1^{(II)}$	51.490(12)
O8 – Na4 – H23	84.6(13)	O10 – Na3 – Na4	51.96(4)
O6 – Na4 – O8	85.74(3)	O8 – Na3 – Na4	52.29(2)
O10 – Na4 – O8	86.11(4)	O5 – Na3 – $Na1^{(II)}$	53.21(3)
$O4^{(II)}$ – Na4 – O2	86.27(3)	O5 – Na3 – O6	57.11(3)
O10 – Na4 – $Na1^{(I)}$	87.56(4)	P3 – Na3 – Na2	59.956(14)
$O4^{(III)}$ – Na4 – O10	88.82(4)	P3 – Na3 – $Na1^{(II)}$	62.173(14)
$O4^{(III)}$ – Na4 – O8	88.96(3)	O7 – Na3 – O8	62.98(3)
O6 – Na4 – $O4^{(II)}$	89.66(3)	O6 – Na3 – $Na1^{(II)}$	63.15(2)
$O4^{(III)}$ – Na4 – H9	89.70(3)	Na4 – Na3 – P2	74.216(16)
O6 – Na4 – O2	90.10(3)	O8 – Na3 – O6	77.07(3)
O6 – Na4 – O10	90.20(4)	P3 – Na3 – Na4	78.931(17)
O6 – Na4 – Na1	90.79(3)	O11 – Na3 – Na2	80.58(3)
O2 – Na4 – $Na4^{(I)}$	90.94(3)	O10 – Na3 – O6	82.34(4)
O6 – Na4 – H9	91.13(3)	O6 – Na3 – P3	83.04(2)
$O4^{(III)}$ – Na4 – $O4^{(II)}$	91.44(3)	O7 – Na3 – O6	84.46(3)
O2 – Na4 – H23	92.0(13)	O7 – Na3 – P2	84.76(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П22

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O2 – Na4 – O10	92.41(4)	O5 – Na3 – Na2	85.24(3)
O8 – Na4 – Na4$^{(I)}$	93.04(3)	O11 – Na3 – O10	86.67(5)
O4$^{(II)}$ – Na4 – Na1$^{(I)}$	93.56(3)	O8 – Na3 – Na1$^{(II)}$	87.76(3)
O4$^{(III)}$ – Na4 – Na1	93.69(3)	O5 – Na3 – O7	89.02(4)
O4$^{(III)}$ – Na4 – O2	95.18(3)	O10 – Na3 – O8	90.60(5)
O4$^{(II)}$ – Na4 – O8	95.20(3)	O8 – Na3 – Na2	90.93(3)
Na1$^{(I)}$ – Na4 – H9	102.037(17)	O10 – Na3 – P2	95.21(4)
O8 – Na4 – H9	105.55(3)	P2 – Na3 – Na2	96.770(17)
O10 – Na4 – H23	108.6(7)	P3 – Na3 – P2	98.382(18)
H9 – Na4 – H23	109.4(7)	O5 – Na3 – Na4	99.86(3)
Na1 – Na4 – H9	113.936(18)	O11 – Na3 – O8	100.78(4)
O4$^{(III)}$ – Na4 – Na3	115.27(3)	O11 – Na3 – P3	101.03(3)
Na4$^{(I)}$ – Na4 – H23	115.7(7)	Na4 – Na3 – Na1$^{(II)}$	101.849(18)
Na1$^{(I)}$ – Na4 – H23	124.8(13)	O7 – Na3 – Na4	102.35(3)
O2 – Na4 – Na3	125.55(3)	O8 – Na3 – P2	103.46(3)
Na1$^{(I)}$ – Na4 – Na1	125.781(16)	O5 – Na3 – O10	103.60(5)
O6 – Na4 – Na1$^{(I)}$	128.79(3)	O11 – Na3 – O7	104.53(4)
Na4$^{(I)}$ – Na4 – H9	132.47(2)	O6 – Na3 – Na2	110.36(2)
O4$^{(II)}$ – Na4 – Na3	133.08(3)	O5 – Na3 – P3	113.68(3)
O10 – Na4 – Na1	133.38(3)	O10 – Na3 – P3	122.48(4)
O6 – Na4 – Na4$^{(I)}$	134.32(3)	O11 – Na3 – Na4	123.93(4)
O10 – Na4 – Na4$^{(I)}$	135.35(4)	O11 – Na3 – Na1$^{(II)}$	128.03(4)
O8 – Na4 – Na1	140.42(3)	O11 – Na3 – O5	128.60(4)
O2 – Na4 – Na1$^{(I)}$	141.11(3)	O5 – Na3 – O8	128.73(4)
Na3 – Na4 – Na4$^{(I)}$	142.87(3)	Na4 – Na3 – Na2	136.43(2)
Na3 – Na4 – Na1	150.57(2)	O10 – Na3 – Na1$^{(II)}$	144.93(4)
O4$^{(II)}$ – Na4 – H9	159.23(3)	O10 – Na3 – O7	152.58(5)
O4$^{(III)}$ – Na4 – H23	160.8(8)	O11 – Na3 – P2	155.65(4)
O4$^{(III)}$ – Na4 – O6	174.66(4)	O10 – Na3 – Na2	167.22(4)
O2 – Na4 – O8	175.57(4)	O11 – Na3 – O6	168.76(4)
O4$^{(II)}$ – Na4 – O10	178.67(4)	O15$^{(IV)}$ – Na2 – O16	18.74(6)
O4$^{(II)}$ – Na1 – P2$^{(II)}$	26.507(19)	O7 – Na2 – Na3	35.08(3)
O7$^{(II)}$ – Na1 – Na3$^{(II)}$	32.45(2)	O15$^{(IV)}$ – Na2 – Na2$^{(IV)}$	37.54(6)
O4$^{(II)}$ – Na1 – Na4$^{(I)}$	40.22(2)	O15 – Na2 – Na2$^{(IV)}$	38.10(5)
O4$^{(II)}$ – Na1 – Na4	41.06(2)	O14 – Na2 – Na1$^{(II)}$	48.39(4)
O2 – Na1 – Na4	41.40(2)	O12 – Na2 – Na1$^{(II)}$	52.43(4)
O8$^{(I)}$ – Na1 – Na4$^{(I)}$	44.93(2)	O7 – Na2 – Na1$^{(II)}$	52.75(3)
O7$^{(II)}$ – Na1 – Na2$^{(II)}$	45.07(2)	O16 – Na2 – Na2$^{(IV)}$	55.54(6)
O14$^{(II)}$ – Na1 – Na2$^{(II)}$	46.30(3)	O12 – Na2 – Na3	67.65(3)
O12$^{(II)}$ – Na1 – Na2$^{(II)}$	46.99(3)	Na1$^{(II)}$ – Na2 – Na3	70.215(16)
P2$^{(II)}$ – Na1 – Na3$^{(II)}$	48.227(11)	O13 – Na2 – Na3	72.65(4)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П22

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
$Na4^{(I)}$ – Na1 – Na4	54.219(16)	O15 – Na2 – O13	74.75(6)
$P2^{(II)}$ – Na1 – Na4	60.511(13)	O15 – Na2 – $O15^{(IV)}$	75.64(9)
$O12^{(II)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	61.89(3)	O13 – Na2 – $Na2^{(IV)}$	76.88(4)
$Na2^{(II)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	61.950(15)	O7 – Na2 – O12	82.10(4)
$P2^{(II)}$ – Na1 – $Na4^{(I)}$	62.990(13)	O13 – Na2 – O16	83.27(6)
$O7^{(II)}$ – Na1 – $O12^{(II)}$	73.03(4)	O14 – Na2 – O12	84.29(5)
$O4^{(II)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	74.59(2)	$O15^{(IV)}$ – Na2 – O13	84.45(6)
$O7^{(II)}$ – Na1 – $P2^{(II)}$	78.19(2)	O7 – Na2 – O14	87.70(5)
$O14^{(II)}$ – Na1 – $O12^{(II)}$	78.53(4)	O14 – Na2 – $O15^{(IV)}$	90.16(6)
$O14^{(II)}$ – Na1 – $O7^{(II)}$	79.82(4)	O15 – Na2 – O12	90.92(6)
$O12^{(II)}$ – Na1 – $P2^{(II)}$	80.95(3)	O15 – Na2 – O16	93.41(8)
O2 – Na1 – $O4^{(II)}$	82.45(3)	O7 – Na2 – O16	93.69(7)
O2 – Na1 – $Na4^{(I)}$	84.33(3)	O14 – Na2 – O16	94.00(6)
$O8^{(I)}$ – Na1 – $O4^{(II)}$	85.12(3)	O14 – Na2 – $Na2^{(IV)}$	94.31(4)
$O8^{(I)}$ – Na1 – Na4	86.64(3)	O14 – Na2 – O15	96.71(6)
$O8^{(I)}$ – Na1 – $O12^{(II)}$	88.82(4)	O12 – Na2 – O13	99.05(5)
$O14^{(II)}$ – Na1 – $O8^{(I)}$	90.66(4)	O7 – Na2 – O13	101.22(4)
O2 – Na1 – $O8^{(I)}$	91.17(3)	O16 – Na2 – Na3	109.66(6)
$O12^{(II)}$ – Na1 – $Na4^{(I)}$	95.33(3)	O7 – Na2 – $O15^{(IV)}$	111.89(6)
$O4^{(II)}$ – Na1 – $O12^{(II)}$	97.09(4)	O14 – Na2 – Na3	116.49(4)
Na4 – Na1 – $Na3^{(II)}$	98.366(17)	O16 – Na2 – $Na1^{(II)}$	123.56(6)
O2 – Na1 – $P2^{(II)}$	98.61(3)	O15 – Na2 – $Na1^{(II)}$	125.94(6)
O2 – Na1 – $O14^{(II)}$	101.93(4)	$O15^{(IV)}$ – Na2 – Na3	127.25(6)
$O4^{(II)}$ – Na1 – $O7^{(II)}$	102.95(3)	O12 – Na2 – $Na2^{(IV)}$	128.66(4)
$O8^{(I)}$ – Na1 – $P2^{(II)}$	105.64(3)	$O15^{(IV)}$ – Na2 – $Na1^{(II)}$	131.04(5)
$O14^{(II)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	106.47(3)	O15 – Na2 – Na3	136.98(5)
O2 – Na1 – $O7^{(II)}$	107.03(3)	O13 – Na2 – $Na1^{(II)}$	139.80(4)
$Na2^{(II)}$ – Na1 – $P2^{(II)}$	107.148(19)	$Na1^{(II)}$ – Na2 – $Na2^{(IV)}$	141.94(3)
$Na4^{(I)}$ – Na1 – $Na3^{(II)}$	108.991(17)	$Na2^{(IV)}$ – Na2 – Na3	147.71(3)
$O7^{(II)}$ – Na1 – Na4	110.97(3)	O7 – Na2 – $Na2^{(IV)}$	149.24(4)
$O8^{(I)}$ – Na1 – $Na2^{(II)}$	117.20(3)	O12 – Na2 – $O15^{(IV)}$	164.79(7)
O2 – Na1 – $Na3^{(II)}$	117.92(3)	O14 – Na2 – O13	170.80(6)
$O4^{(II)}$ – Na1 – $Na2^{(II)}$	132.70(3)	O7 – Na2 – O15	171.35(6)
O2 – Na1 – $Na2^{(II)}$	133.37(3)	O12 – Na2 – O16	175.51(7)
$O14^{(II)}$ – Na1 – $Na4^{(I)}$	135.52(3)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y,-z+2$; II) $-x+2,-y,-z+2$; III) $x-1,y,z$; IV) $-x+3,-y+1,-z+3$;

Таблица П23 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{42}N_2Na_8O_{31}P_6$ (IVa)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O6 – H23 ⋯ $O6^{(I)}$	0.850(2)	1.666(11)	2.5061(18)	170(6)
O6 – H23 ⋯ $O6^{(I)}$	0.850(2)	1.666(11)	2.5061(18)	170(6)
O17 – H21 ⋯ O9	0.843(2)	1.8377(9)	2.651(2)	161.8(2)
O17 – H21 ⋯ O9	0.843(2)	1.8377(9)	2.651(2)	161.8(2)
O14 – H17 ⋯ $O9^{(II)}$	0.8453(11)	1.8247(10)	2.6697(15)	177.88(10)
O14 – H17 ⋯ $O9^{(II)}$	0.8453(11)	1.8247(10)	2.6697(15)	177.88(10)
O10 – H9 ⋯ O3	0.8834(12)	1.8082(9)	2.6899(14)	175.67(10)
O10 – H9 ⋯ O3	0.8834(12)	1.8082(9)	2.6899(14)	175.67(10)
O13 – H12 ⋯ $O17^{(III)}$	0.8927(12)	1.933(3)	2.743(3)	150.13(11)
O13 – H12 ⋯ $O17^{(III)}$	0.8927(12)	1.933(3)	2.743(3)	150.13(11)
O11 – H10 ⋯ $O5^{(IV)}$	0.7845(11)	1.9622(9)	2.7464(14)	178.16(10)
O11 – H10 ⋯ $O5^{(IV)}$	0.7845(11)	1.9622(9)	2.7464(14)	178.16(10)
O15 – H22 ⋯ $O3^{(IV)}$	0.914(2)	1.9291(9)	2.763(2)	150.81(15)
O15 – H22 ⋯ $O3^{(IV)}$	0.914(2)	1.9291(9)	2.763(2)	150.81(15)
O14 – H16 ⋯ $O1^{(V)}$	0.8277(11)	1.94080(10)	2.7666(11)	175.41(8)
O14 – H16 ⋯ $O1^{(V)}$	0.8277(11)	1.94080(10)	2.7666(11)	175.41(8)
O16 – H19 ⋯ O9	0.857(2)	1.9411(10)	2.769(3)	162.18(14)
O16 – H19 ⋯ O9	0.857(2)	1.9411(10)	2.769(3)	162.18(14)
O16 – H18 ⋯ $O17^{(III)}$	0.709(2)	2.257(2)	2.772(3)	130.7(2)
O17 – H20 ⋯ $O16^{(III)}$	0.899(3)	1.960(2)	2.772(3)	149.49(17)
O16 – H18 ⋯ $O17^{(III)}$	0.709(2)	2.257(2)	2.772(3)	130.7(2)
O17 – H20 ⋯ $O16^{(III)}$	0.899(3)	1.960(2)	2.772(3)	149.49(17)
O11 – H11 ⋯ O13	0.8683(12)	1.9200(14)	2.7748(19)	167.81(8)
O11 – H11 ⋯ O13	0.8683(12)	1.9200(14)	2.7748(19)	167.81(8)
O13 – H13 ⋯ $O3^{(IV)}$	0.8059(12)	1.9902(9)	2.7795(15)	166.24(10)
O13 – H13 ⋯ $O3^{(IV)}$	0.8059(12)	1.9902(9)	2.7795(15)	166.24(10)
O12 – H14 ⋯ O5	0.8672(13)	1.9786(10)	2.8152(16)	161.73(10)
O12 – H14 ⋯ O5	0.8672(13)	1.9786(10)	2.8152(16)	161.73(10)
N1 – H7 ⋯ $O8^{(I)}$	0.893(16)	2.278(15)	2.8549(12)	122.2(12)
N1 – H7 ⋯ $O8^{(I)}$	0.893(16)	2.278(15)	2.8549(12)	122.2(12)
N1 – H7 ⋯ $O2^{(II)}$	0.893(16)	2.311(16)	2.8882(12)	122.3(12)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П23

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
N1 – H7 ⋯ O2$^{(II)}$	0.893(16)	2.311(16)	2.8882(12)	122.3(12)
O12 – H15 ⋯ O11$^{(II)}$	0.8195(12)	2.1114(12)	2.9151(17)	166.75(10)
O12 – H15 ⋯ O11$^{(II)}$	0.8195(12)	2.1114(12)	2.9151(17)	166.75(10)
O17 – H20 ⋯ O15$^{(VI)}$	0.899(3)	2.238(2)	3.031(3)	146.90(18)
O17 – H20 ⋯ O15$^{(VI)}$	0.899(3)	2.238(2)	3.031(3)	146.90(18)
N1 – H7 ⋯ O4	0.893(16)	2.527(15)	3.0443(12)	117.5(12)
N1 – H7 ⋯ O4	0.893(16)	2.527(15)	3.0443(12)	117.5(12)
O13 – H12 ⋯ O17	0.8927(12)	2.609(3)	3.201(3)	124.62(9)
O13 – H12 ⋯ O17	0.8927(12)	2.609(3)	3.201(3)	124.62(9)
C3 – H5 ⋯ O2$^{(I)}$	0.981(17)	2.558(17)	3.2793(14)	130.3(13)
C3 – H5 ⋯ O2$^{(I)}$	0.981(17)	2.558(17)	3.2793(14)	130.3(13)
C2 – H4 ⋯ O3$^{(II)}$	0.936(18)	2.497(18)	3.2795(15)	141.2(14)
C2 – H4 ⋯ O3$^{(II)}$	0.936(18)	2.497(18)	3.2795(15)	141.2(14)
C3 – H5 ⋯ O6$^{(I)}$	0.981(17)	2.545(17)	3.3432(15)	138.5(13)
C3 – H5 ⋯ O6$^{(I)}$	0.981(17)	2.545(17)	3.3432(15)	138.5(13)
C1 – H1 ⋯ O9$^{(VII)}$	0.988(17)	2.582(17)	3.3845(15)	138.4(12)
C1 – H1 ⋯ O9$^{(VII)}$	0.988(17)	2.582(17)	3.3845(15)	138.4(12)
C1 – H2 ⋯ O9$^{(VIII)}$	0.938(16)	2.559(16)	3.4388(15)	156.3(13)
C1 – H2 ⋯ O9$^{(VIII)}$	0.938(16)	2.559(16)	3.4388(15)	156.3(13)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+2,-y,-z+2$; II) $x+1,y,z$; III) $-x+2,-y+1,-z+3$; IV) $-x+2,-y+1,-z+2$; V) $x+1,y,z+1$; VI) $x-1,y,z$; VII) $-x+1,-y,-z+2$; VIII) $x-1,y,z-1$;

Таблица П24 – Координаты атомов для кристалла $C_3H_{33}NNa_5O_{22}P_3$ (IVb)

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C1	0.8724(5)	0.20733(14)	0.23257(17)	0.0197(7)
C2	0.8522(5)	0.15474(14)	0.11141(17)	0.0183(7)
C3	0.9373(5)	0.26702(14)	0.11815(17)	0.0184(7)
H1	0.7311	0.2055	0.2309	0.036(11)
H2	0.9067	0.2479	0.253	0.035(11)
H3	0.7252	0.1684	0.102	0.022(9)
H4	0.8528	0.1203	0.1461	0.027(10)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П24

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H5	0.9692	0.2599	0.0691	0.013(8)
H6	0.8125	0.2808	0.1204	0.030(11)
H7	1.0744	0.1931	0.1604	0.022(10)
H8	0.409(8)	0.260(2)	0.059(3)	0.058(3)
H9	0.376(8)	0.205(2)	0.034(3)	0.058(3)
H10	0.703(8)	0.513(2)	0.026(3)	0.058(3)
H11	0.685(8)	0.455(2)	0.017(3)	0.058(3)
H12	0.901(8)	0.573(2)	0.166(3)	0.058(3)
H13	1.096(8)	0.591(2)	0.175(3)	0.058(3)
H14	1.257(8)	0.570(2)	0.305(3)	0.058(3)
H15	1.231(7)	0.576(2)	0.377(3)	0.058(3)
H16	1.501(8)	0.387(2)	0.308(3)	0.058(3)
H17	1.427(8)	0.374(2)	0.377(3)	0.058(3)
H18	0.961(8)	0.355(2)	0.390(3)	0.058(3)
H19	0.464(8)	0.135(2)	0.4262(19)	0.058(3)
H20	0.495(8)	0.156(2)	0.501(2)	0.058(3)
H21	0.401(8)	0.266(2)	0.277(3)	0.058(3)
H22	0.375(8)	0.212(2)	0.303(3)	0.058(3)
H23	0.576(8)	-0.088(2)	0.010(3)	0.058(3)
H24	0.408(8)	-0.068(2)	0.037(3)	0.058(3)
H25	1.449(8)	0.5169(10)	0.185(3)	0.058(3)
H26	1.451(5)	0.4497(10)	0.185(3)	0.058(3)
H27	0.7477(14)	0.3705(16)	0.218(2)	0.058(3)
H28	0.538(4)	0.3501(12)	0.194(2)	0.058(3)
H29	0.975(8)	0.329(2)	0.324(3)	0.058(3)
H30	0.960(8)	0.120(2)	0.451(3)	0.058(3)
H31	0.889(8)	0.115(2)	0.523(3)	0.058(3)
H32	0.692(5)	-0.0303(5)	0.2059(10)	0.058(3)
H33	0.730(7)	0.0359(9)	0.2119(16)	0.058(3)
N1	0.9554(4)	0.20568(11)	0.15594(14)	0.0150(5)
Na1	0.6920(2)	0.24800(6)	0.40878(7)	0.0242(3)
Na2	1.1486(3)	0.44929(7)	0.28222(10)	0.0428(4)
Na3	1.0940(2)	0.47883(6)	0.08965(8)	0.0323(4)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П24

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
Na4	0.6936(2)	0.25296(6)	-0.07274(7)	0.0239(3)
Na5	0.9043(3)	-0.01714(7)	0.08610(9)	0.0438(4)
O1	1.2100(4)	0.14010(11)	0.26847(13)	0.0243(5)
O2	0.9588(4)	0.17510(10)	0.36916(12)	0.0213(5)
O3	0.8601(4)	0.08694(10)	0.28370(13)	0.0247(5)
O4	1.2262(4)	0.13312(11)	0.05293(13)	0.0263(5)
O5	0.9489(3)	0.18063(10)	-0.03159(12)	0.0204(5)
O6	0.9088(4)	0.06950(10)	0.01019(12)	0.0240(5)
O7	1.3309(4)	0.29149(11)	0.16439(13)	0.0268(5)
O8	1.0399(4)	0.35594(11)	0.22108(12)	0.0247(5)
O9	1.1302(4)	0.37199(11)	0.08813(13)	0.0257(5)
O11	0.4308(4)	0.24163(13)	0.02117(15)	0.0292(6)
O12	0.4182(4)	0.24584(13)	0.31354(15)	0.0289(6)
O13	0.4597(4)	0.16902(11)	0.45537(15)	0.0282(6)
O14	0.9484(4)	0.32165(12)	0.36736(15)	0.0292(6)
O15	1.4309(5)	0.40129(12)	0.34607(15)	0.0322(6)
O16	1.2427(5)	0.54712(14)	0.33826(17)	0.0435(8)
O17	1.3765(4)	0.48233(12)	0.18088(17)	0.0379(7)
O18	1.0102(4)	0.57126(13)	0.14661(16)	0.0340(6)
O19	0.7679(5)	0.48430(15)	0.02575(18)	0.0398(7)
O20	0.6838(5)	0.00551(15)	0.18628(17)	0.0499(8)
O21	0.5265(5)	-0.07102(14)	0.04622(18)	0.0419(7)
O22	0.6159(4)	0.37833(12)	0.21333(16)	0.0350(6)
O23	0.9492(5)	0.09842(14)	0.49024(18)	0.0398(7)
P1	0.98175(13)	0.14707(4)	0.29391(4)	0.01629(18)
P2	0.99273(13)	0.13344(4)	0.02792(4)	0.01685(19)
P3	1.12565(13)	0.32680(4)	0.15156(5)	0.01693(19)

Таблица П25 – Межатомные расстояния для кристалла $C_3H_{33}NNa_5O_{22}P_3$ (IVb)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na5 – O6	2.322(3)	Na2 – O20$^{(IX)}$	2.497(3)	P2 – O5	1.506(2)
Na5 – O20	2.365(3)	Na2 – H16	2.63(5)	P2 – O6	1.509(2)
Na5$^{(I)}$ – O15	2.374(3)	Na2 – H26	2.63(4)	P2 – O4	1.530(2)
Na5 – O15$^{(II)}$	2.374(3)	Na2 – Na3	3.564(2)	P3 – O9	1.509(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П25

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
$Na5^{(III)}$ – O6	2.411(3)	Na1 – O14	2.399(3)	P3 – O7	1.515(2)
Na5 – $O6^{(III)}$	2.411(3)	Na1 – O13	2.411(3)	P3 – O8	1.520(2)
Na5 – H32	2.593(10)	Na1 – O12	2.416(3)	O11 – H8	0.81(5)
Na5 – O21	2.733(4)	Na1 – O2	2.423(3)	O11 – H9	0.89(5)
$Na5^{(I)}$ – O16	2.936(4)	$Na1^{(VII)}$ – O5	2.442(2)	O12 – H22	0.80(5)
Na5 – $O16^{(II)}$	2.937(4)	Na1 – $O5^{(VI)}$	2.442(2)	O12 – H21	0.81(5)
Na5 – $P2^{(III)}$	3.3252(17)	$Na1^{(V)}$ – O11	2.519(3)	O13 – H19	0.91(4)
$Na5^{(III)}$ – P2	3.3253(17)	Na1 – $O11^{(IV)}$	2.519(3)	O13 – H20	0.91(4)
Na5 – $Na5^{(III)}$	3.457(3)	Na3 – O18	2.312(3)	O14 – H18	0.82(5)
$Na5^{(I)}$ – Na2	3.726(2)	Na3 – O9	2.315(3)	O14 – H29	0.83(5)
Na5 – $Na2^{(II)}$	3.726(2)	Na3 – O19	2.341(3)	O15 – H17	0.82(5)
Na4 – O5	2.351(2)	Na3 – O17	2.406(3)	O15 – H16	0.88(5)
$Na4^{(IV)}$ – O2	2.375(3)	$Na3^{(X)}$ – O19	2.421(4)	O16 – H14	0.78(5)
Na4 – $O2^{(V)}$	2.375(3)	Na3 – $O19^{(X)}$	2.421(4)	O16 – H15	0.95(5)
Na4 – O11	2.416(3)	Na3 – $Na3^{(X)}$	3.560(3)	O17 – H26	0.850(2)
$Na4^{(VI)}$ – O13	2.422(3)	C1 – H1	0.892(3)	O17 – H25	0.88(3)
Na4 – $O13^{(VII)}$	2.422(3)	C1 – H2	0.972(3)	O18 – H12	0.78(5)
$Na4^{(IV)}$ – O14	2.467(3)	C1 – N1	1.498(4)	O18 – H13	0.85(5)
Na4 – $O14^{(V)}$	2.467(3)	C1 – P1	1.836(3)	O19 – H10	0.75(5)
$Na4^{(VI)}$ – O12	2.530(3)	C2 – H3	0.867(3)	O19 – H11	0.83(5)
Na4 – $O12^{(VII)}$	2.530(3)	C2 – H4	0.974(3)	O20 – H32	0.851(2)
$Na4^{(VI)}$ – Na1	3.1661(18)	C2 – N1	1.503(4)	O20 – H33	0.851(2)
Na4 – $Na1^{(VII)}$	3.1661(17)	C2 – P2	1.831(3)	O21 – H24	0.77(5)
$Na4^{(IV)}$ – Na1	3.1720(17)	C3 – H6	0.843(3)	O21 – H23	0.81(5)
Na4 – $Na1^{(V)}$	3.1721(17)	C3 – H5	0.930(3)	O22 – H27	0.850(2)
Na2 – O15	2.343(3)	C3 – N1	1.494(4)	O22 – H28	0.850(2)
Na2 – O8	2.392(3)	C3 – P3	1.846(3)	O23 – H31	0.80(5)
Na2 – O16	2.411(3)	P1 – O2	1.504(2)	O23 – H30	0.85(5)
Na2 – O17	2.465(4)	P1 – O3	1.516(2)	N1 – H7	0.800(2)
$Na2^{(VIII)}$ – O20	2.497(3)	P1 – O1	1.528(2)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$; II) $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$; III) $-x+2, -y, -z$; IV) $x+3/2, -y+3/2, z+3/2$; V) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; VI) $x+1/2, -y+3/2, z+3/2$; VII) $x+3/2, -y+3/2, z+1/2$; VIII) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; IX) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; X) $-x+2, -y+1, -z$;

Таблица П26 – Валентные углы для кристалла $C_3H_{33}NNa_5O_{22}P_3$ (IVb)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O20 – Na5 – H32	19.05(12)	$O20^{(IV)}$ – Na2 – H16	156.4(11)
$O6^{(I)}$ – Na5 – $P2^{(I)}$	24.48(6)	O8 – Na2 – O16	176.18(13)
$O15^{(II)}$ – Na5 – $Na2^{(II)}$	37.52(8)	$O5^{(V)}$ – Na1 – $Na4^{(V)}$	47.43(6)
$O16^{(II)}$ – Na5 – $Na2^{(II)}$	40.27(6)	O2 – Na1 – $Na4^{(VI)}$	47.97(6)
$O6^{(I)}$ – Na5 – $Na5^{(I)}$	42.10(6)	$O11^{(VI)}$ – Na1 – $Na4^{(VI)}$	48.59(7)
O6 – Na5 – $Na5^{(I)}$	44.10(6)	O13 – Na1 – $Na4^{(V)}$	49.22(7)
$P2^{(I)}$ – Na5 – $Na5^{(I)}$	61.39(5)	O14 – Na1 – $Na4^{(VI)}$	50.25(7)
$O15^{(II)}$ – Na5 – $P2^{(I)}$	71.04(8)	O12 – Na1 – $Na4^{(V)}$	51.79(7)
O21 – Na5 – $P2^{(I)}$	72.25(8)	O14 – Na1 – $O11^{(VI)}$	78.50(10)
$O15^{(II)}$ – Na5 – H32	73.2(4)	O13 – Na1 – O12	78.94(10)
O21 – Na5 – H32	73.4(7)	O14 – Na1 – O2	81.93(9)
O20 – Na5 – O21	76.60(11)	O12 – Na1 – $O5^{(V)}$	83.38(9)
$O15^{(II)}$ – Na5 – $O16^{(II)}$	77.79(10)	O2 – Na1 – $O11^{(VI)}$	83.80(9)
$O15^{(II)}$ – Na5 – $O6^{(I)}$	79.29(10)	O13 – Na1 – $O5^{(V)}$	84.14(9)
$Na2^{(II)}$ – Na5 – H32	80.6(7)	$O5^{(V)}$ – Na1 – $O11^{(VI)}$	87.37(9)
O6 – Na5 – $O16^{(II)}$	83.05(10)	O13 – Na1 – O2	94.39(9)
O6 – Na5 – $O6^{(I)}$	86.19(9)	O13 – Na1 – $O11^{(VI)}$	97.75(10)
O20 – Na5 – $O16^{(II)}$	89.70(10)	O14 – Na1 – $O5^{(V)}$	98.94(9)
O20 – Na5 – $Na2^{(II)}$	89.74(10)	O14 – Na1 – O12	105.29(11)
$O6^{(I)}$ – Na5 – $Na2^{(II)}$	89.99(8)	O12 – Na1 – O2	105.32(10)
O20 – Na5 – $O15^{(II)}$	90.68(12)	$O11^{(VI)}$ – Na1 – $Na4^{(V)}$	119.41(8)
$O6^{(I)}$ – Na5 – O21	92.61(11)	O13 – Na1 – $Na4^{(VI)}$	124.73(8)
$O16^{(II)}$ – Na5 – $Na5^{(I)}$	92.66(9)	$O5^{(V)}$ – Na1 – $Na4^{(VI)}$	126.21(7)
$O16^{(II)}$ – Na5 – H32	93.3(7)	O14 – Na1 – $Na4^{(V)}$	135.59(9)
$P2^{(I)}$ – Na5 – $Na2^{(II)}$	95.62(5)	O2 – Na1 – $Na4^{(V)}$	136.38(8)
O21 – Na5 – $Na5^{(I)}$	99.82(10)	O12 – Na1 – $Na4^{(VI)}$	140.34(9)
$O6^{(I)}$ – Na5 – $O16^{(II)}$	100.54(10)	$Na4^{(V)}$ – Na1 – $Na4^{(VI)}$	167.82(7)
$O15^{(II)}$ – Na5 – O21	101.03(11)	O12 – Na1 – $O11^{(VI)}$	170.43(11)
O6 – Na5 – O21	101.92(11)	O2 – Na1 – $O5^{(V)}$	170.78(10)
O6 – Na5 – $P2^{(I)}$	103.41(8)	O14 – Na1 – O13	174.97(11)
O6 – Na5 – O20	107.79(12)	$O14^{(VII)}$ – Na4 – $Na1^{(VII)}$	48.39(7)
$Na5^{(I)}$ – Na5 – $Na2^{(II)}$	110.37(8)	$O12^{(VIII)}$ – Na4 – $Na1^{(VIII)}$	48.64(7)
$O15^{(II)}$ – Na5 – $Na5^{(I)}$	118.07(10)	$O13^{(VIII)}$ – Na4 – $Na1^{(VIII)}$	48.93(7)
$O16^{(II)}$ – Na5 – $P2^{(I)}$	119.40(8)	$O2^{(VII)}$ – Na4 – $Na1^{(VII)}$	49.26(6)
O6 – Na5 – $Na2^{(II)}$	121.22(9)	O5 – Na4 – $Na1^{(VIII)}$	49.89(6)
$P2^{(I)}$ – Na5 – H32	123.5(4)	O11 – Na4 – $Na1^{(VII)}$	51.45(7)
O6 – Na5 – H32	126.79(18)	$O13^{(VIII)}$ – Na4 – $O12^{(VIII)}$	76.56(10)
O21 – Na5 – $Na2^{(II)}$	136.86(9)	O11 – Na4 – $O14^{(VII)}$	79.21(10)
O20 – Na5 – $P2^{(I)}$	139.55(10)	$O2^{(VII)}$ – Na4 – $O14^{(VII)}$	81.49(9)
$O6^{(I)}$ – Na5 – H32	145.7(2)	O5 – Na4 – $O12^{(VIII)}$	82.82(9)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П26

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O20 – Na5 – Na5$^{(I)}$	151.00(12)	O5 – Na4 – O13$^{(VIII)}$	85.87(9)
O6 – Na5 – O15$^{(II)}$	153.29(13)	O2$^{(VII)}$ – Na4 – O11	87.10(9)
O20 – Na5 – O6$^{(I)}$	163.70(12)	O2$^{(VII)}$ – Na4 – O12$^{(VIII)}$	89.15(9)
O21 – Na5 – O16$^{(II)}$	166.26(11)	O14$^{(VII)}$ – Na4 – O12$^{(VIII)}$	90.18(10)
Na5$^{(I)}$ – Na5 – H32	168.2(5)	O2$^{(VII)}$ – Na4 – O13$^{(VIII)}$	93.54(9)
O17 – Na2 – H26	18.9(3)	O5 – Na4 – O14$^{(VII)}$	97.19(9)
O15 – Na2 – H16	19.3(11)	O5 – Na4 – O11	100.58(10)
O15 – Na2 – Na5$^{(III)}$	38.10(7)	O11 – Na4 – O13$^{(VIII)}$	113.82(11)
O17 – Na2 – Na3	42.34(7)	O12$^{(VIII)}$ – Na4 – Na1$^{(VII)}$	119.22(8)
Na5$^{(III)}$ – Na2 – H16	50.2(11)	O14$^{(VII)}$ – Na4 – Na1$^{(VIII)}$	124.21(8)
O16 – Na2 – Na5$^{(III)}$	51.95(9)	O2$^{(VII)}$ – Na4 – Na1$^{(VIII)}$	124.55(8)
Na3 – Na2 – H26	52.8(8)	O5 – Na4 – Na1$^{(VII)}$	134.66(8)
H16 – Na2 – H26	60.0(13)	O13$^{(VIII)}$ – Na4 – Na1$^{(VII)}$	135.30(8)
O8 – Na2 – Na3	71.00(7)	O11 – Na4 – Na1$^{(VIII)}$	140.48(9)
O16 – Na2 – O20$^{(IV)}$	71.23(12)	O13$^{(VIII)}$ – Na4 – O14$^{(VII)}$	165.95(11)
O17 – Na2 – H16	77.2(11)	Na1$^{(VIII)}$ – Na4 – Na1$^{(VII)}$	167.82(7)
O15 – Na2 – H26	77.3(7)	O11 – Na4 – O12$^{(VIII)}$	169.16(11)
Na5$^{(III)}$ – Na2 – H26	83.2(9)	O5 – Na4 – O2$^{(VII)}$	171.86(10)
O8 – Na2 – H16	83.4(11)	O19$^{(IX)}$ – Na3 – Na3$^{(IX)}$	40.77(8)
O8 – Na2 – H26	84.0(8)	O19 – Na3 – Na3$^{(IX)}$	42.49(9)
O16 – Na2 – O17	85.43(11)	O17 – Na3 – Na2	43.62(8)
O17 – Na2 – Na5$^{(III)}$	88.74(8)	O18 – Na3 – Na2	74.53(9)
O15 – Na2 – O16	90.04(12)	O9 – Na3 – Na2	80.01(7)
O15 – Na2 – O17	92.78(11)	O18 – Na3 – O17	80.67(11)
O8 – Na2 – O17	93.57(10)	O19 – Na3 – O19$^{(IX)}$	83.26(12)
O15 – Na2 – O8	93.69(11)	O9 – Na3 – O17	88.16(10)
O20$^{(IV)}$ – Na2 – Na3	94.29(9)	O18 – Na3 – O19	88.37(12)
O16 – Na2 – H26	96.1(8)	O18 – Na3 – Na3$^{(IX)}$	96.51(9)
O16 – Na2 – H16	99.9(11)	O9 – Na3 – O19	97.46(11)
O16 – Na2 – Na3	105.98(9)	O18 – Na3 – O19$^{(IX)}$	101.20(12)
O8 – Na2 – O20$^{(IV)}$	106.38(12)	O9 – Na3 – Na3$^{(IX)}$	105.97(9)
Na3 – Na2 – H16	109.3(11)	O9 – Na3 – O19$^{(IX)}$	106.21(11)
O20$^{(IV)}$ – Na2 – Na5$^{(III)}$	112.64(10)	O17 – Na3 – O19$^{(IX)}$	108.14(12)
O17 – Na2 – O20$^{(IV)}$	122.43(11)	O19 – Na3 – Na2	124.06(10)
O15 – Na2 – Na3	128.34(10)	O17 – Na3 – Na3$^{(IX)}$	148.02(11)
Na3 – Na2 – Na5$^{(III)}$	130.56(6)	O19$^{(IX)}$ – Na3 – Na2	151.58(9)
O8 – Na2 – Na5$^{(III)}$	131.77(9)	O18 – Na3 – O9	152.46(12)
O15 – Na2 – O20$^{(IV)}$	137.10(12)	Na3$^{(IX)}$ – Na3 – Na2	165.11(8)
O20$^{(IV)}$ – Na2 – H26	141.0(4)	O19 – Na3 – O17	165.46(13)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+2,-y,-z$; II) $-x+5/2,y-1/2,-z+1/2$; III) $-x+5/2,y+1/2,-z+1/2$; IV) $-x+3/2,y+1/2,-z+1/2$; V) $x+1/2,-y+3/2,z+3/2$; VI) $x+3/2,-y+3/2,z+3/2$; VII) $x+1/2,-y+3/2,z+1/2$; VIII) $x+3/2,-y+3/2,z+1/2$; IX) $-x+2,-y+1,-z$;

Таблица П27 – Параметры водородных связей для кристалла $C_3H_{33}NNa_5O_{22}P_3$ (IVb)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O18 – H12 ⋯ $O3^{(I)}$	0.78(5)	1.92(5)	2.700(4)	174(5)
O20 – H33 ⋯ O3	0.851(2)	1.880(9)	2.713(4)	166(3)
O16 – H15 ⋯ $O4^{(II)}$	0.95(5)	1.78(5)	2.714(4)	167(4)
O22 – H27 ⋯ O8	0.850(2)	1.868(5)	2.716(3)	176(5)
O22 – H28 ⋯ $O7^{(III)}$	0.850(2)	1.888(7)	2.730(3)	170(4)
O11 – H9 ⋯ $O4^{(III)}$	0.89(5)	1.86(5)	2.739(4)	172(5)
O15 – H16 ⋯ $O22^{(IV)}$	0.88(5)	1.89(5)	2.746(4)	162(5)
O12 – H22 ⋯ $O1^{(III)}$	0.80(5)	1.96(5)	2.747(4)	167(5)
O19 – H11 ⋯ $O23^{(V)}$	0.83(5)	1.93(5)	2.752(4)	167(5)
O18 – H13 ⋯ $O1^{(II)}$	0.85(5)	1.90(5)	2.752(4)	174(5)
O23 – H30 ⋯ O2	0.85(5)	1.90(5)	2.753(4)	174(5)
O21 – H23 ⋯ $O4^{(VI)}$	0.81(5)	1.97(5)	2.755(4)	161(5)
O17 – H26 ⋯ $O22^{(IV)}$	0.850(2)	1.920(10)	2.759(4)	169(5)
O13 – H20 ⋯ $O9^{(VII)}$	0.91(4)	1.87(4)	2.763(3)	167(4)
O23 – H31 ⋯ $O9^{(VII)}$	0.80(5)	2.06(5)	2.787(4)	153(5)
O14 – H18 ⋯ $O21^{(I)}$	0.82(5)	1.98(5)	2.799(4)	173(5)
O16 – H14 ⋯ $O1^{(II)}$	0.78(5)	2.04(5)	2.809(4)	170(5)
O13 – H19 ⋯ $O18^{(VIII)}$	0.91(4)	1.91(4)	2.815(4)	171(4)
O19 – H10 ⋯ $O23^{(I)}$	0.75(5)	2.09(5)	2.828(4)	170(6)
O14 – H29 ⋯ O8	0.83(5)	2.00(5)	2.829(4)	174(5)
O15 – H17 ⋯ $O5^{(IX)}$	0.82(5)	2.03(5)	2.839(4)	168(5)
O17 – H25 ⋯ $O3^{(II)}$	0.88(3)	2.01(4)	2.866(3)	167(4)
O11 – H8 ⋯ $O7^{(III)}$	0.81(5)	2.10(5)	2.896(4)	168(5)
O21 – H24 ⋯ $O6^{(X)}$	0.77(5)	2.15(5)	2.907(4)	167(5)
O12 – H21 ⋯ $O7^{(III)}$	0.81(5)	2.14(5)	2.923(4)	161(5)
N1 – H7 ⋯ O1	0.800(2)	2.412(2)	2.934(3)	123.87(18)
N1 – H7 ⋯ O4	0.800(2)	2.546(2)	3.000(3)	117.50(18)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П27

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
C3 – H5 ⋯ O13$^{(XI)}$	0.930(3)	2.573(3)	3.268(4)	131.9(2)
C3 – H5 ⋯ O5	0.930(3)	2.504(2)	3.298(4)	143.5(2)
C1 – H1 ⋯ O12	0.892(3)	2.651(3)	3.351(4)	136.1(2)
C1 – H2 ⋯ O8	0.972(3)	2.548(2)	3.382(4)	143.82(19)
C2 – H4 ⋯ O3	0.974(3)	2.600(2)	3.453(4)	146.33(19)
C1 – H2 ⋯ O14	0.972(3)	2.625(3)	3.500(4)	149.84(19)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; II) $-x+5/2, y+1/2, -z+1/2$; III) $x-1, y, z$; IV) $x+1, y, z$; V) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; VI) $-x+2, -y, -z$; VII) $x+1/2, -y+3/2, z+3/2$; VIII) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; IX) $x+3/2, -y+3/2, z+3/2$; X) $-x+1, -y, -z$; XI) $x+3/2, -y+3/2, z+1/2$;

Таблица П28 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.25490(19)	0.4137(2)	0.09816(11)	1	0.0189(4)
C2	0.7553(2)	0.3622(2)	-0.07116(11)	1	0.0195(4)
C3	0.81685(19)	0.5170(2)	0.01350(11)	1	0.0193(4)
Gd1	0.5	0.5	0	1	0.01488(4)
H1	0.190(2)	0.429(3)	0.1215(14)	1	0.019(7)
H2	0.247(2)	0.332(3)	0.0780(14)	1	0.023(7)
H3	0.821(3)	0.453(3)	0.0402(17)	1	0.034(8)
H4	0.887(3)	0.532(3)	-0.0009(17)	1	0.031(8)
H5	0.835(2)	0.348(3)	-0.0763(14)	1	0.020(7)
H6	0.716(2)	0.352(3)	-0.1133(16)	1	0.025(7)
H7	0.3696	0.0338	0.0317	1	0.038(9)
H8	0.3394	0.1459	0.0131	1	0.047(11)
H9	0.596	1.0027	0.1927	1	0.045(11)
H10	0.667	1.0054	0.1422	1	0.057(13)
H11	0.4643	0.6569	0.1978	1	0.055(11)
H12	0.5321	0.7379	0.2294	1	0.050(11)
H13	0.1459	0.6747	0.2173	1	0.061(13)
H14	0.2389	0.6009	0.2245	1	0.052(11)
H15	0.2012	0.2433	0.2922	1	0.029(8)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П28

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H16	0.2577	0.2971	0.2491	1	0.077(15)
H17	-0.0361	0.3016	0.3742	1	0.053(12)
H18	0.027(3)	0.224(3)	0.3386(3)	1	0.08
H19	0.7502	0.2771	0.1224	1	0.067(13)
H20	0.7427	0.2564	0.1907	1	0.050(11)
H21	0.9656(3)	0.2200(2)	0.08713(16)	0.696(6)	0.074
H22	1.029(4)	0.1879(10)	0.0360(19)	0.696(6)	0.074
H23	-0.15050(11)	0.45797(9)	0.38192(12)	0.878(6)	0.074
H24	-0.0503	0.4877	0.417	0.878(6)	0.074
H25	0.1825	0.4296	0.4126	1	0.044(10)
H26	0.1972	0.5563	0.4154	1	0.069(13)
H27	-0.079(2)	0.487(2)	0.1593(5)	1	0.081(17)
H28	-0.0121	0.3854	0.1499	1	0.122
H29	-0.1094	0.6421	0.3446	1	0.122
H30	-0.0393(2)	0.7023(2)	0.30574(11)	1	0.122
H31	0.974	0.0777	0.018	0.105(7)	0.122
H32	0.9314	0.1793	-0.0169	0.105(7)	0.122
H33	1.026(7)	0.176(6)	0.034(3)	0.259(6)	0.122
H34	0.991(4)	0.103(9)	-0.020(3)	0.259(6)	0.122
H35	0.956(5)	0.040(8)	-0.028(4)	0.063(5)	0.122
H36	1.058(4)	0.047(6)	0.008(6)	0.063(5)	0.122
H37	0.6599	0.4624	0.3279	1	0.122
H38	0.659(5)	0.5870(3)	0.3123(9)	1	0.122
N1	0.26302(16)	0.51014(16)	0.04508(9)	1	0.0170(3)
Na1	0.52829(9)	0.20166(10)	0.10408(5)	1	0.0292(2)
Na2	0.53337(9)	0.81977(10)	0.08672(5)	1	0.0283(2)
Na3	0.64417(10)	0.51262(10)	0.17628(6)	1	0.0330(2)
Na4	0.07450(10)	0.46579(13)	0.28378(6)	1	0.0395(3)
O1	0.47873(13)	0.43135(16)	0.10978(8)	1	0.0212(3)
O1W	-0.1146(2)	0.4547(4)	0.42023(15)	0.878(6)	0.0900(11)
O2	0.38877(15)	0.27566(16)	0.18455(8)	1	0.0250(3)
O2W	1.0046(4)	0.2508(5)	0.0572(3)	0.696(6)	0.0900(11)
O3	0.37797(16)	0.51144(16)	0.20821(8)	1	0.0252(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П28

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
O3W	0.9804	0.1187	-0.0185	0.105(7)	0.0900(11)
O4	0.58653(14)	0.29974(15)	0.00095(9)	1	0.0228(3)
O4W	1.0492(12)	0.1257(14)	0.0051(8)	0.259(6)	0.0900(11)
O5	0.67130(16)	0.12719(15)	-0.06587(9)	1	0.0277(4)
O5W	1	0	0	0.125(11)	0.0900(11)
O6	0.77801(16)	0.21050(17)	0.04027(9)	1	0.0308(4)
O7	0.81925(16)	0.62487(17)	0.13563(8)	1	0.0278(4)
O8	0.63787(14)	0.62438(16)	0.06103(8)	1	0.0235(3)
O9	0.79750(16)	0.77069(16)	0.03471(9)	1	0.0294(4)
O10	0.39401(17)	0.10631(18)	0.02285(11)	1	0.0350(4)
O11	0.7143(2)	0.3046(2)	0.15937(11)	1	0.0505(6)
O12	0.6677(3)	0.5136(2)	0.29573(11)	1	0.0568(7)
O13	0.5200(2)	0.7109(2)	0.18956(10)	1	0.0425(5)
O14	0.59887(17)	1.00343(17)	0.15042(9)	1	0.0293(4)
O15	0.18758(17)	0.6355(2)	0.24431(10)	1	0.0356(4)
O16	-0.0306(3)	0.4380(3)	0.17915(12)	1	0.0783(10)
O17	0.19183(17)	0.2884(2)	0.25992(10)	1	0.0383(5)
O18	0.1798(2)	0.48842(17)	0.39088(11)	1	0.0369(5)
O19	-0.0529(2)	0.6271(2)	0.32132(16)	1	0.0850(11)
O20	-0.02400(19)	0.2810(2)	0.33486(9)	1	0.0480(6)
P1	0.38230(5)	0.40855(5)	0.15502(3)	1	0.01607(10)
P2	0.69608(5)	0.24063(5)	-0.02004(3)	1	0.01807(11)
P3	0.76606(5)	0.64421(5)	0.06426(3)	1	0.01741(10)

Таблица П29 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na2 – O13	2.368(2)	Na3 – O12	2.377(2)	P3 – O9	1.5171(18)
Na2 – O14	2.410(2)	Na3 – O11	2.380(3)	P3 – O7	1.5234(17)
Na2 – O8	2.4802(19)	Na3 – O1	2.4343(19)	P3 – O8	1.5325(17)
Na2$^{(I)}$ – O5	2.495(2)	Na3 – O8	2.579(2)	P3 – C3	1.814(2)
Na2 – O5$^{(I)}$	2.495(2)	Na3 – O7	2.580(2)	O5W – H35	0.850(2)
Na2$^{(I)}$ – O4	2.503(2)	Na3 – O13	2.584(3)	O5W – H36	0.850(2)
Na2 – O4$^{(I)}$	2.503(2)	Na3 – P3	3.0899(13)	O5W – H31	0.956212(11)
Na2$^{(I)}$ – O10	2.538(2)	Na3 – P1	3.2918(13)	O5W – H34	1.15(10)
Na2 – O10$^{(I)}$	2.538(2)	Na3 – Gd1	3.7854(11)	O2W – H21	0.850(2)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П29

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na2 – P2$^{(I)}$	3.0005(12)	Na3$^{(I)}$ – Gd1	3.7854(11)	O2W – H22	0.850(2)
Na2$^{(I)}$ – P2	3.0005(12)	O4W – H36	0.84(7)	O2W – H33	0.96(3)
Na2 – P3	3.3861(12)	O4W – H33	0.850(2)	C1 – H1	0.94(3)
Na2 – Gd1	3.7953(10)	O4W – H34	0.850(2)	C1 – H2	0.95(3)
Na2$^{(I)}$ – Gd1	3.7953(10)	O4W – H22	0.944(19)	C2 – H6	0.93(3)
Na2$^{(I)}$ – Na1	3.8237(15)	O4W – H31	1.076(12)	C2 – H5	0.97(3)
Na2 – Na1$^{(I)}$	3.8237(15)	O4W – O5W	1.449(14)	C3 – H3	0.86(4)
Na2 – Na3	3.8762(15)	O4W$^{(IV)}$ – O5W	1.449(14)	C3 – H4	0.92(3)
Na2 – Na1$^{(II)}$	4.0421(15)	O4W – O2W	1.786(17)	O1W – H23	0.8449(19)
Na2$^{(III)}$ – Na1	4.0422(15)	Gd1 – O1	2.3401(15)	O1W – H24	0.8460(18)
Na1 – O10	2.399(2)	Gd1 – O1$^{(I)}$	2.3401(15)	O10 – H8	0.782(2)
Na1$^{(II)}$ – O14	2.408(2)	Gd1 – O4	2.3475(16)	O10 – H7	0.8415(19)
Na1 – O14$^{(III)}$	2.408(2)	Gd1 – O4$^{(I)}$	2.3475(16)	O11 – H20	0.853(2)
Na1 – O4	2.4526(19)	Gd1 – O8	2.3569(16)	O11 – H19	0.928(2)
Na1 – O1	2.497(2)	Gd1 – O8$^{(I)}$	2.3569(16)	O12 – H37	0.8499(16)
Na1 – O2	2.524(2)	Na4 – O16	2.361(3)	O12 – H38	0.850(2)
Na1 – O11	2.622(3)	Na4 – O18	2.398(2)	O13 – H12	0.8454(19)
Na1 – P1	3.0143(12)	Na4 – O17	2.403(3)	O13 – H11	0.899(2)
Na1 – P2	3.3290(12)	Na4 – O15	2.408(3)	O14 – H10	0.839(2)
Na1 – Gd1	3.7689(10)	Na4 – O19	2.434(2)	O14 – H9	0.8470(19)
Na1$^{(I)}$ – Gd1	3.7689(10)	Na4 – O20	2.530(3)	O15 – H13	0.814(2)
Na1 – Na3	3.7936(15)	N1$^{(I)}$ – C2	1.465(3)	O15 – H14	0.837(2)
O3W – H34	0.21(9)	N1 – C2$^{(I)}$	1.465(3)	O16 – H28	0.8482(13)
O3W – H31	0.855794(6)	N1$^{(I)}$ – C3	1.471(3)	O16 – H27	0.8498(15)
O3W – H32	0.866177(19)	N1 – C3$^{(I)}$	1.471(3)	O17 – H15	0.8011(19)
O3W – H35	0.89(10)	N1 – C1	1.477(3)	O17 – H16	0.833(2)
O3W – O4W	0.912(16)	P1 – O2	1.5194(17)	O18 – H25	0.756(2)
O3W – H36	1.27(7)	P1 – O3	1.5213(17)	O18 – H26	0.8818(19)
O3W – H33	1.29(5)	P1 – O1	1.5342(16)	O19 – H29	0.8625(17)
O3W – O5W	1.320177(12)	P1 – C1	1.816(2)	O19 – H30	0.8717(19)
O3W$^{(IV)}$ – O5W	1.320177(12)	P2 – O6	1.5176(18)	O20 – H17	0.8385(16)
O3W – H22	1.39(4)	P2 – O5	1.5195(17)	O20 – H18	0.851(2)
O3W$^{(V)}$ – O1W	1.772(3)	P2 – O4	1.5316(17)		
O3W – O1W$^{(VI)}$	1.772(3)	P2 – C2	1.816(2)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+1,-z$; II) $x,y+1,z$; III) $x,y-1,z$; IV) $-x+2,-y,-z$; V) $x-1,-y+3/2,z+3/2$; VI) $x+1,-y+3/2,z+1/2$;

Таблица П30 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O1 – Gd1 – Na3	38.42(4)	$O4^{(I)}$ – Gd1 – Na3	98.06(5)
$O1^{(I)}$ – Gd1 – $Na3^{(I)}$	38.42(4)	O8 – Gd1 – Na1	98.80(5)
O4 – Gd1 – Na1	39.26(4)	$O8^{(I)}$ – Gd1 – $Na1^{(I)}$	98.80(5)
$O4^{(I)}$ – Gd1 – $Na1^{(I)}$	39.26(4)	$O1^{(I)}$ – Gd1 – O8	100.81(6)
$O8^{(I)}$ – Gd1 – $Na2^{(I)}$	39.48(4)	O1 – Gd1 – $O8^{(I)}$	100.81(6)
O8 – Gd1 – Na2	39.48(4)	$O1^{(I)}$ – Gd1 – O4	101.82(6)
O4 – Gd1 – $Na2^{(I)}$	40.00(4)	O1 – Gd1 – $O4^{(I)}$	101.83(6)
$O4^{(I)}$ – Gd1 – Na2	40.00(4)	$O4^{(I)}$ – Gd1 – $O8^{(I)}$	102.19(6)
O1 – Gd1 – Na1	40.34(4)	O4 – Gd1 – O8	102.20(6)
$O1^{(I)}$ – Gd1 – $Na1^{(I)}$	40.34(4)	Na3 – Gd1 – $Na2^{(I)}$	118.50(2)
O8 – Gd1 – Na3	42.14(5)	$Na3^{(I)}$ – Gd1 – Na2	118.50(2)
$O8^{(I)}$ – Gd1 – $Na3^{(I)}$	42.14(5)	$Na1^{(I)}$ – Gd1 – $Na2^{(I)}$	119.27(2)
Na1 – Gd1 – Na3	60.29(2)	Na1 – Gd1 – Na2	119.27(2)
$Na1^{(I)}$ – Gd1 – $Na3^{(I)}$	60.29(2)	$Na1^{(I)}$ – Gd1 – Na3	119.71(2)
Na1 – Gd1 – $Na2^{(I)}$	60.73(2)	Na1 – Gd1 – $Na3^{(I)}$	119.71(2)
$Na1^{(I)}$ – Gd1 – Na2	60.73(2)	$O8^{(I)}$ – Gd1 – Na3	137.86(5)
$Na3^{(I)}$ – Gd1 – $Na2^{(I)}$	61.50(2)	O8 – Gd1 – $Na3^{(I)}$	137.86(5)
Na3 – Gd1 – Na2	61.50(2)	$O1^{(I)}$ – Gd1 – Na1	139.66(4)
$O4^{(I)}$ – Gd1 – O8	77.80(6)	O1 – Gd1 – $Na1^{(I)}$	139.66(4)
O4 – Gd1 – $O8^{(I)}$	77.80(6)	$O4^{(I)}$ – Gd1 – $Na2^{(I)}$	140.00(4)
$O1^{(I)}$ – Gd1 – $O4^{(I)}$	78.17(6)	O4 – Gd1 – Na2	140.00(4)
O1 – Gd1 – O4	78.18(6)	O8 – Gd1 – $Na2^{(I)}$	140.52(4)
O1 – Gd1 – O8	79.19(6)	$O8^{(I)}$ – Gd1 – Na2	140.52(4)
$O1^{(I)}$ – Gd1 – $O8^{(I)}$	79.19(6)	$O4^{(I)}$ – Gd1 – Na1	140.74(4)
$O8^{(I)}$ – Gd1 – Na1	81.20(5)	O4 – Gd1 – $Na1^{(I)}$	140.74(4)
O8 – Gd1 – $Na1^{(I)}$	81.20(5)	$O1^{(I)}$ – Gd1 – Na3	141.58(4)
$O4^{(I)}$ – Gd1 – $Na3^{(I)}$	81.94(5)	O1 – Gd1 – $Na3^{(I)}$	141.58(4)
O4 – Gd1 – Na3	81.95(5)	O1 – Gd1 – $O1^{(I)}$	180
$O1^{(I)}$ – Gd1 – $Na2^{(I)}$	82.14(4)	$O4^{(I)}$ – Gd1 – O4	180
O1 – Gd1 – Na2	82.14(4)	O8 – Gd1 – $O8^{(I)}$	180
O1 – Gd1 – $Na2^{(I)}$	97.86(4)	Na1 – Gd1 – $Na1^{(I)}$	180
$O1^{(I)}$ – Gd1 – Na2	97.86(4)	Na3 – Gd1 – $Na3^{(I)}$	180
O4 – Gd1 – $Na3^{(I)}$	98.05(5)	$Na2^{(I)}$ – Gd1 – Na2	180

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1, -y+1, -z$;

Таблица П31 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{65}GdN_2Na_8O_{44}P_6$ (V)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O17 – H15 ⋯ $O7^{(I)}$	0.8011(19)	1.9362(17)	2.716(3)	164.42(16)
O17 – H15 ⋯ $O7^{(I)}$	0.8011(19)	1.9362(17)	2.716(3)	164.42(16)
O18 – H25 ⋯ $O9^{(I)}$	0.756(2)	1.9818(18)	2.735(3)	174.5(2)
O18 – H25 ⋯ $O9^{(I)}$	0.756(2)	1.9818(18)	2.735(3)	174.5(2)
O11 – H19 ⋯ O6	0.928(2)	1.837(2)	2.738(3)	162.94(18)
O11 – H19 ⋯ O6	0.928(2)	1.837(2)	2.738(3)	162.94(18)
O13 – H12 ⋯ $O2^{(II)}$	0.8454(19)	1.9298(16)	2.739(2)	159.82(18)
O13 – H12 ⋯ $O2^{(II)}$	0.8454(19)	1.9298(16)	2.739(2)	159.82(18)
O10 – H7 ⋯ $O5^{(III)}$	0.8415(19)	1.9068(17)	2.740(3)	170.40(15)
O18 – H26 ⋯ $O6^{(II)}$	0.8818(19)	1.8625(17)	2.740(3)	173.01(15)
O10 – H7 ⋯ $O5^{(III)}$	0.8415(19)	1.9068(17)	2.740(3)	170.40(15)
O18 – H26 ⋯ $O6^{(II)}$	0.8818(19)	1.8625(17)	2.740(3)	173.01(15)
O13 – H11 ⋯ O3	0.899(2)	1.8658(18)	2.741(3)	163.98(17)
O13 – H11 ⋯ O3	0.899(2)	1.8658(18)	2.741(3)	163.98(17)
O16 – H27 ⋯ $O7^{(IV)}$	0.8498(15)	1.920(4)	2.749(3)	164.7(10)
O16 – H27 ⋯ $O7^{(IV)}$	0.8498(15)	1.920(4)	2.749(3)	164.7(10)
O15 – H14 ⋯ O3	0.837(2)	1.9521(18)	2.758(3)	161.47(15)
O15 – H14 ⋯ O3	0.837(2)	1.9521(18)	2.758(3)	161.47(15)
O20 – H17 ⋯ O1W	0.8385(16)	2.111(5)	2.778(5)	136.19(19)
O20 – H17 ⋯ O1W	0.8385(16)	2.111(5)	2.778(5)	136.19(19)
O10 – H8 ⋯ $O9^{(V)}$	0.782(2)	2.0177(19)	2.783(3)	165.78(17)
O10 – H8 ⋯ $O9^{(V)}$	0.782(2)	2.0177(19)	2.783(3)	165.78(17)
O19 – H30 ⋯ $O17^{(VI)}$	0.8717(19)	2.331(3)	2.794(4)	113.4(3)
O19 – H30 ⋯ $O17^{(VI)}$	0.8717(19)	2.331(3)	2.794(4)	113.4(3)
O11 – H20 ⋯ $O15^{(I)}$	0.853(2)	1.953(2)	2.803(3)	174.51(17)
O11 – H20 ⋯ $O15^{(I)}$	0.853(2)	1.953(2)	2.803(3)	174.51(17)
O14 – H9 ⋯ $O3^{(II)}$	0.8470(19)	1.9780(17)	2.813(2)	168.29(15)
O14 – H9 ⋯ $O3^{(II)}$	0.8470(19)	1.9780(17)	2.813(2)	168.29(15)
O14 – H10 ⋯ $O18^{(II)}$	0.839(2)	1.993(3)	2.822(3)	169.57(14)
O14 – H10 ⋯ $O18^{(II)}$	0.839(2)	1.993(3)	2.822(3)	169.57(14)
O15 – H13 ⋯ $O20^{(VI)}$	0.814(2)	2.046(2)	2.849(3)	168.88(15)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П31

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O15 – H13 ⋯ $O20^{(VI)}$	0.814(2)	2.046(2)	2.849(3)	168.88(15)
O12 – H38 ⋯ $O2^{(II)}$	0.850(2)	2.073(14)	2.878(3)	158(3)
O12 – H38 ⋯ $O2^{(II)}$	0.850(2)	2.073(14)	2.878(3)	158(3)
O17 – H16 ⋯ O2	0.833(2)	2.1123(18)	2.886(3)	154.23(17)
O17 – H16 ⋯ O2	0.833(2)	2.1123(18)	2.886(3)	154.23(17)
O20 – H18 ⋯ $O7^{(I)}$	0.851(2)	2.131(12)	2.955(3)	163(3)
O20 – H18 ⋯ $O7^{(I)}$	0.851(2)	2.131(12)	2.955(3)	163(3)
O18 – H25 ⋯ $O4W^{(VII)}$	0.756(2)	2.595(15)	3.104(16)	126.4(4)
O18 – H25 ⋯ $O4W^{(VII)}$	0.756(2)	2.595(15)	3.104(16)	126.4(4)
O20 – H17 ⋯ $O3W^{(VII)}$	0.8385(16)	2.2929	3.1075(17)	164.00(16)
O20 – H17 ⋯ $O3W^{(VII)}$	0.8385(16)	2.2929	3.1075(17)	164.00(16)
O12 – H37 ⋯ $O5^{(VIII)}$	0.8499(16)	2.3142(17)	3.132(2)	161.7(2)
O12 – H37 ⋯ $O5^{(VIII)}$	0.8499(16)	2.3142(17)	3.132(2)	161.7(2)
O16 – H28 ⋯ $O2W^{(IV)}$	0.8482(13)	2.352(6)	3.188(7)	168.5(2)
O16 – H28 ⋯ $O2W^{(IV)}$	0.8482(13)	2.352(6)	3.188(7)	168.5(2)
C1 – H2 ⋯ $O9^{(V)}$	0.95(3)	2.51(3)	3.305(3)	141(2)
C1 – H2 ⋯ $O9^{(V)}$	0.95(3)	2.51(3)	3.305(3)	141(2)
C3 – H3 ⋯ O6	0.86(4)	2.61(4)	3.314(3)	140(3)
C3 – H3 ⋯ O6	0.86(4)	2.61(4)	3.314(3)	140(3)
C2 – H6 ⋯ $O3^{(V)}$	0.93(3)	2.56(3)	3.323(3)	139(2)
C2 – H6 ⋯ $O3^{(V)}$	0.93(3)	2.56(3)	3.323(3)	139(2)
O19 – H30 ⋯ $O16^{(VI)}$	0.8717(19)	2.630(3)	3.426(4)	152.2(3)
O19 – H30 ⋯ $O16^{(VI)}$	0.8717(19)	2.630(3)	3.426(4)	152.2(3)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; II) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; III) $-x+1, -y, -z$; IV) $x-1, y, z$; V) $-x+1, -y+1, -z$; VI) $-x, y+1/2, -z+1/2$; VII) $x-1, -y+3/2, z+3/2$; VIII) $x, -y+3/2, z+3/2$;

Таблица П32 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.7444(4)	0.5862(6)	-0.0993(2)	1	0.0157(9)
C2	0.7527(4)	0.3610(5)	-0.0746(2)	1	0.0161(9)
C3	0.8170(4)	0.5120(6)	0.0118(2)	1	0.0161(9)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П32

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H1	0.758(5)	0.660(6)	-0.074(3)	1	0.007(10)
H2	0.804(6)	0.577(7)	-0.118(3)	1	0.014(16)
H3	0.814(6)	0.442(7)	0.039(3)	1	0.014(16)
H4	0.892(6)	0.531(7)	-0.003(3)	1	0.013(16)
H5	0.835(7)	0.348(9)	-0.081(4)	1	0.04(2)
H6	0.706(5)	0.343(6)	-0.117(3)	1	0.007(10)
H7	0.3918	-0.0049	-0.1901	1	0.03(2)
H8	0.3335	-0.0082	-0.1339	1	0.03(2)
H9	0.3712	0.0392	0.0364	1	0.03(2)
H10	0.3269	0.1449	0.0183	1	0.03(2)
H11	0.4665	0.2408	-0.2192	1	0.05(3)
H12	0.5363	0.3492	-0.1978	1	0.04(2)
H13	0.9322	0.2546	0.0559	0.839(3)	0.052
H14	0.9975	0.3574	0.0585	0.839(3)	0.052
H15	0.6674	0.5861	0.3104	1	0.04(2)
H16	0.6626	0.453	0.3316	1	0.03(2)
H17	0.7507	0.2827	0.192	1	0.025(19)
H18	0.756(2)	0.294(9)	0.1239(6)	1	0.054
N1	0.7342(3)	0.4872(5)	-0.04682(18)	1	0.0136(8)
Na1	0.64874(18)	0.5125(2)	0.17594(10)	1	0.0181(4)
Na2	0.46621(17)	0.1797(2)	-0.08549(10)	1	0.0157(4)
Na3	0.52758(18)	0.2003(2)	0.10485(10)	1	0.0173(4)
Na4	0.0743(2)	0.4625(4)	0.28530(14)	1	0.0415(8)
O1	0.4817(3)	0.4280(4)	0.11406(16)	1	0.0141(7)
O2	0.3756(3)	0.5096(4)	0.21191(16)	1	0.0160(7)
O3	0.3848(3)	0.2720(4)	0.18745(16)	1	0.0159(7)
O4	0.7848(3)	0.2057(4)	0.03624(19)	1	0.0200(8)
O5	0.5882(3)	0.2908(4)	0.00141(17)	1	0.0143(7)
O6	0.6748(3)	0.1231(4)	-0.06984(18)	1	0.0190(7)
O7	0.6424(3)	0.6294(4)	0.06164(17)	1	0.0138(6)
O8	0.8082(3)	0.7688(4)	0.03156(18)	1	0.0162(7)
O9	0.8263(3)	0.6237(4)	0.13450(17)	1	0.0159(7)
O10	0.7131(4)	0.3015(5)	0.1564(2)	1	0.0306(10)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П32

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
O11	0.3881(3)	0.1105(4)	0.02396(19)	1	0.0190(7)
O12	0.4772(3)	0.2968(4)	-0.18818(18)	1	0.0195(8)
O13	0.4030(3)	-0.0020(4)	-0.14792(16)	1	0.0171(7)
O14	0.6794(4)	0.5126(5)	0.2972(2)	1	0.0283(9)
O15	0.1838(3)	0.6381(5)	0.24537(18)	1	0.0220(8)
O16	0.1846(3)	0.4841(4)	0.39160(19)	1	0.0198(8)
O18	0.1863(3)	0.2828(5)	0.25821(19)	1	0.0265(10)
O19	-0.0249(4)	0.2766(5)	0.3396(3)	1	0.0310(10)
O20	-0.0696(7)	0.5813(10)	0.3258(5)	0.546(4)	0.0315(6)
O21	1.0092(5)	0.2626(6)	0.0612(3)	0.839(3)	0.0315(6)
O22	-0.0989(8)	0.4652(10)	0.4278(5)	0.523(4)	0.0315(6)
O23	-0.1479(8)	0.4317(11)	0.3786(5)	0.474(3)	0.0315(6)
O24	-0.0141(10)	0.7588(14)	0.3153(6)	0.379(3)	0.0315(6)
O25	-0.0228(13)	0.3846(17)	0.4774(8)	0.305(4)	0.0315(6)
O26	-0.0581(12)	0.4511(16)	0.4528(8)	0.333(4)	0.0315(6)
O27	-0.0429(8)	0.6369(12)	0.3319(5)	0.490(4)	0.0315(6)
O28	-0.0190(4)	0.4360(6)	0.1736(3)	0.847(4)	0.0315(6)
O29	-0.0749(14)	0.447(2)	0.2160(9)	0.265(3)	0.0315(6)
P1	0.38158(10)	0.40631(14)	0.15828(6)	1	0.0124(2)
P2	0.69889(10)	0.23566(14)	-0.02306(6)	1	0.0134(2)
P3	0.77239(10)	0.64430(13)	0.06270(6)	1	0.0119(2)
Pr1	0.5	0.5	0	1	0.01016(9)

Таблица П33 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na2 – O13	2.370(5)	Na1 – O12$^{(I)}$	2.524(5)	C3 – H4	0.97(7)
Na2 – O12	2.391(4)	Na1 – O7	2.575(4)	C3 – N1	1.485(6)
Na2$^{(I)}$ – O7	2.451(4)	Na1 – O9	2.589(4)	C3 – P3	1.822(5)
Na2 – O7$^{(I)}$	2.451(4)	Na1 – P3	3.095(2)	P1 – O2	1.527(4)
Na2 – O5	2.459(4)	Na1 – P1	3.343(2)	P1 – O3	1.528(4)
Na2 – O11	2.526(4)	Na1 – Pr1	3.788(2)	P1 – O1	1.540(3)
Na2 – O6	2.533(4)	Na4 – O29	2.160(17)	P2 – O6	1.520(4)
Na2 – H8	2.660(2)	Na4 – O20	2.303(10)	P2 – O4	1.528(4)
Na2 – P2	2.989(2)	Na4 – O18	2.395(6)	P2 – O5	1.542(4)
Na2 – P3$^{(I)}$	3.433(2)	Na4 – O16	2.404(5)	P3 – O8	1.523(4)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П33

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
$Na2^{(I)}$ – P3	3.433(2)	Na4 – O28	2.414(6)	P3 – O9	1.530(3)
Na2 – Pr1	3.785(2)	Na4 – O15	2.423(6)	P3 – O7	1.542(3)
$Na2^{(I)}$ – Pr1	3.785(2)	Na4 – O27	2.518(12)	O22 – O26	0.683(15)
Na2 – Na3	3.793(3)	Na4 – O19	2.561(6)	O22 – O23	1.152(14)
$Na2^{(I)}$ – Na1	3.902(3)	$Na4^{(III)}$ – O24	2.980(14)	O22 – O25	1.539(18)
Na2 – $Na1^{(I)}$	3.902(3)	Na4 – $O24^{(IV)}$	2.980(14)	O10 – H17	0.830(4)
Na2 – $Na3^{(II)}$	4.024(3)	Pr1 – O1	2.408(3)	O10 – H18	0.850(2)
$Na2^{(II)}$ – Na3	4.024(3)	Pr1 – $O1^{(I)}$	2.408(3)	O11 – H10	0.810(4)
$Na3^{(II)}$ – O13	2.380(5)	Pr1 – O7	2.425(3)	O11 – H9	0.820(4)
Na3 – $O13^{(II)}$	2.380(5)	Pr1 – $O7^{(I)}$	2.425(3)	O12 – H11	0.855(4)
Na3 – O11	2.406(4)	Pr1 – O5	2.438(4)	O12 – H12	0.921(4)
Na3 – O5	2.417(4)	Pr1 – $O5^{(I)}$	2.438(4)	O13 – H7	0.837(3)
Na3 – O1	2.471(5)	Pr1 – N1	2.986(4)	O13 – H8	0.889(4)
Na3 – O3	2.550(4)	Pr1 – $N1^{(I)}$	2.986(4)	O14 – H15	0.833(5)
Na3 – O10	2.580(6)	C1 – H2	0.83(7)	O14 – H16	0.958(4)
Na3 – P1	3.014(3)	C1 – H1	0.93(7)	O27 – O20	0.672(13)
Na3 – P2	3.379(2)	C1 – N1	1.484(7)	O27 – O24	1.376(18)
Na3 – Pr1	3.782(2)	C1 – $P1^{(I)}$	1.825(5)	O21 – H13	0.912(5)
$Na3^{(I)}$ – Pr1	3.782(2)	$C1^{(I)}$ – P1	1.825(5)	O21 – H14	1.010(7)
Na3 – Na1	3.816(3)	C2 – H6	0.99(6)	O26 – O25	0.93(2)
Na1 – O10	2.391(5)	C2 – H5	1.00(9)	O26 – O23	1.762(18)
Na1 – O14	2.402(4)	C2 – N1	1.462(7)	O28 – O29	1.112(18)
Na1 – O1	2.415(4)	C2 – P2	1.813(6)		
$Na1^{(I)}$ – O12	2.524(5)	C3 – H3	0.92(7)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+1,-z$; II) $-x+1,-y,-z$; III) $-x,y+1/2,-z+1/2$; IV) $-x,y-1/2,-z+1/2$;

Таблица П34 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O5 – Pr1 – Na3	38.63(8)	N1 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	96.29(9)
$O5^{(I)}$ – Pr1 – $Na3^{(I)}$	38.63(8)	O1 – Pr1 – Na2	97.18(10)
$O7^{(I)}$ – Pr1 – Na2	39.33(9)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – $Na2^{(I)}$	97.18(10)
O7 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	39.33(9)	O7 – Pr1 – Na3	99.50(9)
O5 – Pr1 – Na2	39.59(9)	$O7^{(I)}$ – Pr1 – $Na3^{(I)}$	99.50(9)
$O5^{(I)}$ – Pr1 – $Na2^{(I)}$	39.59(9)	O1 – Pr1 – $O7^{(I)}$	100.85(12)
O1 – Pr1 – Na3	39.79(10)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – O7	100.85(12)
$O1^{(I)}$ – Pr1 – $Na3^{(I)}$	39.79(10)	$O7^{(I)}$ – Pr1 – $O5^{(I)}$	102.88(12)
Na3 – Pr1 – Na2	60.16(5)	O7 – Pr1 – O5	102.88(12)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П34

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
$Na3^{(I)}$ – Pr1 – $Na2^{(I)}$	60.16(5)	O1 – Pr1 – $O5^{(I)}$	103.16(12)
$O7^{(I)}$ – Pr1 – $N1^{(I)}$	63.71(11)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – O5	103.17(12)
O7 – Pr1 – N1	63.71(11)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – $N1^{(I)}$	115.25(11)
$O5^{(I)}$ – Pr1 – $N1^{(I)}$	63.74(12)	O1 – Pr1 – N1	115.25(11)
O5 – Pr1 – N1	63.74(12)	O5 – Pr1 – $N1^{(I)}$	116.26(12)
O1 – Pr1 – $N1^{(I)}$	64.75(11)	$O5^{(I)}$ – Pr1 – N1	116.26(12)
$O1^{(I)}$ – Pr1 – N1	64.75(11)	O7 – Pr1 – $N1^{(I)}$	116.29(11)
$O1^{(I)}$ – Pr1 – $O5^{(I)}$	76.83(12)	$O7^{(I)}$ – Pr1 – N1	116.29(11)
O1 – Pr1 – O5	76.83(12)	$Na3^{(I)}$ – Pr1 – Na2	119.84(5)
O7 – Pr1 – $O5^{(I)}$	77.12(12)	Na3 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	119.84(5)
$O7^{(I)}$ – Pr1 – O5	77.12(12)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – Na3	140.21(10)
$O1^{(I)}$ – Pr1 – $O7^{(I)}$	79.15(12)	O1 – Pr1 – $Na3^{(I)}$	140.21(10)
O1 – Pr1 – O7	79.15(12)	$O5^{(I)}$ – Pr1 – Na2	140.41(9)
$O7^{(I)}$ – Pr1 – Na3	80.50(9)	O5 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	140.41(9)
O7 – Pr1 – $Na3^{(I)}$	80.50(9)	O7 – Pr1 – Na2	140.67(9)
$O1^{(I)}$ – Pr1 – Na2	82.82(10)	$O7^{(I)}$ – Pr1 – $Na2^{(I)}$	140.67(9)
O1 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	82.82(10)	$O5^{(I)}$ – Pr1 – Na3	141.37(8)
N1 – Pr1 – Na2	83.71(9)	O5 – Pr1 – $Na3^{(I)}$	141.37(8)
$N1^{(I)}$ – Pr1 – $Na2^{(I)}$	83.71(9)	$O1^{(I)}$ – Pr1 – O1	180
$N1^{(I)}$ – Pr1 – Na3	84.91(9)	$O7^{(I)}$ – Pr1 – O7	180
N1 – Pr1 – $Na3^{(I)}$	84.91(9)	$O5^{(I)}$ – Pr1 – O5	180
N1 – Pr1 – Na3	95.09(9)	$N1^{(I)}$ – Pr1 – N1	180
$N1^{(I)}$ – Pr1 – $Na3^{(I)}$	95.09(9)	Na3 – Pr1 – $Na3^{(I)}$	180
$N1^{(I)}$ – Pr1 – Na2	96.29(9)	Na2 – Pr1 – $Na2^{(I)}$	180

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1, -y+1, -z$;

Таблица П35 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8O_{46}P_6Pr$ (VIa)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O12 – H11 ⋯ $O3^{(I)}$	0.855(4)	2.026(3)	2.719(5)	137.5(3)
O12 – H11 ⋯ $O3^{(I)}$	0.855(4)	2.026(3)	2.719(5)	137.5(3)
O21 – H13 ⋯ O4	0.912(5)	1.830(4)	2.728(7)	167.4(4)
O21 – H13 ⋯ O4	0.912(5)	1.830(4)	2.728(7)	167.4(4)
O12 – H12 ⋯ $O2^{(II)}$	0.921(4)	1.849(4)	2.744(6)	163.3(3)
O12 – H12 ⋯ $O2^{(II)}$	0.921(4)	1.849(4)	2.744(6)	163.3(3)
O11 – H9 ⋯ $O6^{(III)}$	0.820(4)	1.927(4)	2.745(6)	176.2(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П35

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O11 – H9 ⋯ O6$^{(III)}$	0.820(4)	1.927(4)	2.745(6)	176.2(3)
O13 – H8 ⋯ O16$^{(I)}$	0.889(4)	1.883(4)	2.758(5)	167.8(3)
O13 – H8 ⋯ O16$^{(I)}$	0.889(4)	1.883(4)	2.758(5)	167.8(3)
O13 – H7 ⋯ O2$^{(I)}$	0.837(3)	1.937(3)	2.773(5)	176.5(3)
O13 – H7 ⋯ O2$^{(I)}$	0.837(3)	1.937(3)	2.773(5)	176.5(3)
O10 – H18 ⋯ O4	0.850(2)	2.02(5)	2.775(6)	147(8)
O10 – H18 ⋯ O4	0.850(2)	2.02(5)	2.775(6)	147(8)
O11 – H10 ⋯ O8$^{(II)}$	0.810(4)	2.030(4)	2.799(5)	158.6(3)
O11 – H10 ⋯ O8$^{(II)}$	0.810(4)	2.030(4)	2.799(5)	158.6(3)
O10 – H17 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.830(4)	2.079(4)	2.809(6)	146.7(4)
O10 – H17 ⋯ O15$^{(IV)}$	0.830(4)	2.079(4)	2.809(6)	146.7(4)
O14 – H15 ⋯ O3$^{(V)}$	0.833(5)	2.056(4)	2.860(7)	162.0(3)
O14 – H15 ⋯ O3$^{(V)}$	0.833(5)	2.056(4)	2.860(7)	162.0(3)
O14 – H16 ⋯ O6$^{(VI)}$	0.958(4)	2.106(4)	3.001(5)	154.9(3)
O14 – H16 ⋯ O6$^{(VI)}$	0.958(4)	2.106(4)	3.001(5)	154.9(3)
C1 – H1 ⋯ O8	0.93(7)	2.42(6)	3.271(6)	152(5)
C1 – H1 ⋯ O8	0.93(7)	2.42(6)	3.271(6)	152(5)
C3 – H3 ⋯ O4	0.92(7)	2.52(7)	3.290(8)	142(6)
C3 – H3 ⋯ O4	0.92(7)	2.52(7)	3.290(8)	142(6)
C2 – H6 ⋯ O2$^{(II)}$	0.99(6)	2.57(6)	3.309(6)	132(5)
C2 – H6 ⋯ O2$^{(II)}$	0.99(6)	2.57(6)	3.309(6)	132(5)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $x,-y+3/2,z+1/2$; II) $-x+1,-y+1,-z$; III) $-x+1,-y,-z$; IV) $-x+1,y-1/2,-z+1/2$; V) $-x+1,y+1/2,-z+1/2$; VI) $x,-y+3/2,z+3/2$;

Таблица П36 – Координаты атомов для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb)

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
C1	0.31632(16)	0.4873(2)	0.51198(9)	1	0.0172(4)
C2	0.25248(16)	0.6391(2)	0.42546(9)	1	0.0171(4)
C3	0.24413(15)	0.4139(2)	0.40062(9)	1	0.0161(4)
H1	0.2516	0.3329	0.4219	1	0.010(6)
H2	0.3087	0.4378	0.3792	1	0.022(7)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П36

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
H3	0.2077	0.6436	0.381	1	0.021(7)
H4	0.3292	0.6501	0.4157	1	0.025(7)
H5	0.3887	0.4734	0.499	1	0.023(7)
H6	0.3232	0.5658	0.5388	1	0.022(7)
H7	0.2425	0.724	0.6201	1	0.071(14)
H8	0.2455	0.74	0.692	1	0.085(16)
H9	-0.1326	0.9621	0.5315	1	0.035(9)
H10	-0.1726	0.8594	0.5138	1	0.045(10)
H11	0.1684	-0.0015	0.6393	1	0.038(10)
H12	0.0974	0.0063	0.6924	1	0.034(9)
H13	0.0403	0.2633	0.7276	1	0.033(8)
H14	-0.0209	0.3681	0.6914	1	0.053(11)
H15	0.155	0.4039	0.8104	1	0.058(12)
H16	0.1674	0.5298	0.8318	1	0.068(14)
H17	0.6872	0.4549	0.916	1	0.023(7)
H18	0.6842	0.5687	0.9149	1	0.040(10)
H19	0.6924	0.7619	0.7917	1	0.031(8)
H20	0.7486	0.7285	0.7406	1	0.047(10)
H21	0.467(2)	0.670(3)	0.8706(9)	1	0.07
H22	0.5334	0.7684	0.8526	1	0.051(11)
H23	0.6477	0.323	0.7101	1	0.072(14)
H24	0.7424	0.3892	0.73	1	0.039(9)
H25	0.434(4)	0.764(5)	0.548(2)	0.857(3)	0.059
H26	0.558(4)	0.760(5)	0.528(3)	0.857(3)	0.059
N1	0.23363(14)	0.51194(17)	0.45335(8)	1	0.0150(3)
Na1	0.02749(7)	0.79931(9)	0.60480(4)	1	0.01939(17)
Na2	0.14798(7)	0.48733(9)	0.67604(4)	1	0.01928(17)
Na3	0.03405(7)	0.17953(9)	0.58552(4)	1	0.01801(16)
Na4	0.57412(8)	0.53769(15)	0.78478(6)	1	0.0400(3)
Nd1	0	0.5	0.5	1	0.01238(4)
O1	0.32520(12)	0.37575(16)	0.63471(7)	1	0.0174(3)
O2	0.30688(12)	0.23122(16)	0.53175(7)	1	0.0191(3)
O3	0.14117(11)	0.37076(15)	0.56139(7)	1	0.0164(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П36

Атом	x	y	z	Заселенность	U_{eq}, Å^2
O4	0.28328(12)	0.79408(17)	0.53682(7)	1	0.0211(3)
O5	-0.17314(13)	0.12330(16)	0.56951(7)	1	0.0205(3)
O6	0.08760(11)	0.70743(15)	0.50163(7)	1	0.0163(3)
O7	-0.01821(11)	0.57097(15)	0.61347(6)	1	0.0158(3)
O8	-0.11421(12)	0.72725(16)	0.68705(7)	1	0.0179(3)
O9	-0.12370(13)	0.49025(15)	0.71182(7)	1	0.0180(3)
O10	0.09712(13)	-0.00263(15)	0.64792(7)	1	0.0189(3)
O11	0.02270(13)	0.29560(17)	0.68813(7)	1	0.0217(3)
O12	0.68370(14)	0.51573(17)	0.89119(8)	1	0.0219(3)
O13	0.68344(13)	0.36263(18)	0.74557(8)	1	0.0238(3)
O15	0.47555(15)	0.72282(19)	0.83886(10)	1	0.0320(4)
O16	0.68658(13)	0.7163(2)	0.75802(8)	1	0.0271(4)
O17	-0.11133(12)	0.88963(17)	0.52395(8)	1	0.0210(3)
O18	0.21303(18)	0.6975(2)	0.65692(8)	1	0.0338(4)
O19	0.17752(17)	0.48645(19)	0.79726(9)	1	0.0303(4)
O20	0.4440(3)	0.3881(5)	0.82727(18)	0.597(3)	0.0319(3)
O21	0.50790(19)	0.7351(2)	0.56104(12)	0.857(3)	0.0319(3)
O22	0.3999(3)	0.5382(4)	0.9270(2)	0.522(3)	0.0319(3)
O23	0.3498(4)	0.5671(5)	0.8783(2)	0.415(3)	0.0319(3)
O24	0.4837(4)	0.2419(6)	0.8163(3)	0.344(3)	0.0319(3)
O25	0.4774(7)	0.6124(9)	0.9774(4)	0.228(3)	0.0319(3)
O26	0.4428(5)	0.5487(7)	0.9542(3)	0.324(3)	0.0319(3)
O27	0.4685(7)	0.3370(10)	0.8373(5)	0.229(3)	0.0319(3)
O28	0.4211(6)	0.4430(8)	0.8243(3)	0.301(3)	0.0319(3)
O29	0.4275(6)	0.5581(8)	0.7141(4)	0.263(3)	0.0319(3)
O30	0.47973(18)	0.5623(2)	0.67348(12)	0.827(3)	0.0319(3)
O31	0.5509(16)	0.614(2)	1.0013(10)	0.093(3)	0.0319(3)
P1	0.27120(4)	0.35578(5)	0.56276(2)	1	0.01364(9)
P2	0.19774(4)	0.76399(5)	0.47728(2)	1	0.01520(10)
P3	-0.11803(4)	0.59283(5)	0.65794(2)	1	0.01411(9)

Таблица П37 – Межатомные расстояния для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na3 – O10	2.3748(18)	Na4 – O27	2.703(10)	C2 – H4	0.9465(18)
Na3 – O11	2.3840(18)	$Na4^{(IV)}$ – O24	2.985(6)	C2 – H3	0.9944(18)
Na3 – O3	2.4461(17)	$Na4 – O24^{(V)}$	2.985(6)	C2 – N1	1.473(3)
$Na3^{(I)}$ – O6	2.4698(17)	Na2 – O18	2.386(2)	P1 – O2	1.5226(17)
$Na3 – O6^{(I)}$	2.4699(16)	Na2 – H14	2.3948(9)	P1 – O1	1.5324(14)
Na3 – O5	2.5134(17)	Na2 – O19	2.4000(19)	P1 – O3	1.5407(14)
$Na3^{(I)}$ – O17	2.5194(17)	Na2 – O7	2.4097(17)	P3 – O9	1.5244(16)
$Na3 – O17^{(I)}$	2.5195(17)	Na2 – O11	2.5269(19)	P3 – O8	1.5301(17)
Na3 – H11	2.6551(9)	Na2 – O3	2.5776(17)	P3 – O7	1.5383(14)
$Na3^{(I)}$ – P2	2.9813(9)	Na2 – O1	2.5837(17)	O20 – O27	0.637(9)
$Na3 – P2^{(I)}$	2.9814(9)	Na2 – P1	3.0891(10)	O20 – O28	0.640(7)
Na3 – P1	3.4166(10)	Na2 – P3	3.3253(10)	O20 – O24	1.632(8)
Na3 – Nd1	3.7893(9)	Na2 – Nd1	3.7856(8)	O10 – H11	0.8705(15)
$Na3^{(I)}$ – Na1	3.7917(11)	$Na2^{(I)}$ – Nd1	3.7856(8)	O10 – H12	0.8854(14)
$Na3 – Na1^{(I)}$	3.7917(11)	Nd1 – O7	2.3922(13)	O11 – H13	0.8638(14)
Na3 – Na2	3.9004(13)	$Nd1 – O7^{(I)}$	2.3922(13)	O11 – H14	0.9270(17)
$Na3 – Na1^{(II)}$	4.0305(14)	$Nd1 – O3^{(I)}$	2.4118(14)	O12 – H18	0.7296(17)
$Na3^{(III)}$ – Na1	4.0306(14)	Nd1 – O3	2.4119(14)	O12 – H17	0.8073(17)
$Na1^{(II)}$ – O10	2.3808(18)	Nd1 – O6	2.4193(15)	O13 – H24	0.8298(15)
$Na1 – O10^{(III)}$	2.3808(18)	$Nd1 – O6^{(I)}$	2.4193(15)	O13 – H23	0.8959(17)
Na1 – O17	2.4027(18)	Nd1 – N1	2.9728(16)	O15 – H21	0.850(2)
Na1 – O6	2.4135(16)	$Nd1 – N1^{(I)}$	2.9728(16)	O15 – H22	0.863(2)
Na1 – O7	2.4771(19)	$P2^{(I)}$ – O5	1.5223(17)	O16 – H19	0.8212(17)
Na1 – O8	2.5337(16)	$P2 – O5^{(I)}$	1.5223(17)	O16 – H20	0.8412(15)
Na1 – O18	2.585(2)	P2 – O4	1.5287(15)	O17 – H10	0.8023(15)
Na1 – H7	2.6545(9)	P2 – O6	1.5390(14)	O17 – H9	0.8217(17)
Na1 – P3	3.0103(10)	P2 – C2	1.817(2)	O18 – H7	0.8755(18)
Na1 – P2	3.3592(9)	C3 – H2	0.9330(18)	O18 – H8	0.8896(17)
Na1 – Nd1	3.7792(9)	C3 – H1	0.954(2)	O19 – H16	0.8383(17)
$Na1^{(I)}$ – Nd1	3.7792(9)	C3 – N1	1.481(3)	O19 – H15	0.952(2)
Na1 – Na2	3.8148(14)	$C3 – P3^{(I)}$	1.8201(18)	O21 – H26	0.94(5)
Na4 – O29	2.156(7)	$C3^{(I)}$ – P3	1.8201(18)	O21 – H25	0.95(5)
Na4 – O28	2.253(7)	C1 – H5	0.9214(19)	O22 – O23	1.136(6)
Na4 – O16	2.386(2)	C1 – H6	0.984(2)	O22 – O25	1.520(9)
Na4 – O20	2.396(4)	C1 – N1	1.484(2)	O27 – O24	1.106(12)
Na4 – O12	2.402(2)	C1 – P1	1.816(2)	O27 – O28	1.268(12)
Na4 – O30	2.410(3)	O26 – O22	0.720(6)	O25 – O31	0.96(2)
Na4 – O13	2.413(2)	O26 – O25	0.895(10)	O29 – O30	1.049(7)
Na4 – O15	2.548(2)	O26 – O31	1.67(2)		
Na4 – H21	2.59(4)	O26 – O23	1.806(8)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x,-y+1,-z+1$; II) $x,y-1,z$; III) $x,y+1,z$; IV) $-x+1,y-1/2,-z+3/2$; V) $-x+1,y+1/2,-z+3/2$;

Таблица П38 – Валентные углы для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
O7 – Nd1 – Na2	38.13(4)	N1 – Nd1 – Na1	95.19(4)
$O7^{(I)}$ – Nd1 – $Na2^{(I)}$	38.13(4)	$O6^{(I)}$ – Nd1 – Na2	98.53(3)
$O6^{(I)}$ – Nd1 – $Na1^{(I)}$	38.50(3)	O6 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	98.54(3)
O6 – Nd1 – Na1	38.50(3)	$O3^{(I)}$ – Nd1 – $Na1^{(I)}$	99.61(4)
$O7^{(I)}$ – Nd1 – $Na1^{(I)}$	39.91(4)	O3 – Nd1 – Na1	99.61(4)
O7 – Nd1 – Na1	39.91(4)	O7 – Nd1 – $O3^{(I)}$	100.98(5)
O3 – Nd1 – Na2	42.31(4)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – O3	100.98(5)
$O3^{(I)}$ – Nd1 – $Na2^{(I)}$	42.31(4)	O3 – Nd1 – O6	103.05(5)
Na1 – Nd1 – Na2	60.57(2)	$O3^{(I)}$ – Nd1 – $O6^{(I)}$	103.05(5)
$Na1^{(I)}$ – Nd1 – $Na2^{(I)}$	60.57(2)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – O6	103.19(5)
O3 – Nd1 – N1	63.79(5)	O7 – Nd1 – $O6^{(I)}$	103.19(5)
$O3^{(I)}$ – Nd1 – $N1^{(I)}$	63.79(5)	O7 – Nd1 – N1	115.27(4)
O6 – Nd1 – N1	63.95(5)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – $N1^{(I)}$	115.27(4)
$O6^{(I)}$ – Nd1 – $N1^{(I)}$	63.95(5)	$O6^{(I)}$ – Nd1 – N1	116.05(5)
$O7^{(I)}$ – Nd1 – N1	64.73(4)	O6 – Nd1 – $N1^{(I)}$	116.05(5)
O7 – Nd1 – $N1^{(I)}$	64.73(4)	$O3^{(I)}$ – Nd1 – N1	116.21(5)
O7 – Nd1 – O6	76.81(5)	O3 – Nd1 – $N1^{(I)}$	116.21(5)
$O7^{(I)}$ – Nd1 – $O6^{(I)}$	76.81(5)	$Na1^{(I)}$ – Nd1 – Na2	119.43(2)
$O3^{(I)}$ – Nd1 – O6	76.95(5)	Na1 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	119.43(2)
O3 – Nd1 – $O6^{(I)}$	76.95(5)	$O3^{(I)}$ – Nd1 – Na2	137.69(4)
$O7^{(I)}$ – Nd1 – $O3^{(I)}$	79.02(5)	O3 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	137.69(4)
O7 – Nd1 – O3	79.02(5)	O7 – Nd1 – $Na1^{(I)}$	140.09(4)
O3 – Nd1 – $Na1^{(I)}$	80.39(4)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – Na1	140.09(4)
$O3^{(I)}$ – Nd1 – Na1	80.39(4)	O6 – Nd1 – $Na1^{(I)}$	141.50(3)
O6 – Nd1 – Na2	81.46(3)	$O6^{(I)}$ – Nd1 – Na1	141.50(3)
$O6^{(I)}$ – Nd1 – $Na2^{(I)}$	81.47(3)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – Na2	141.87(4)
N1 – Nd1 – $Na1^{(I)}$	84.81(4)	O7 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	141.87(4)
$N1^{(I)}$ – Nd1 – Na1	84.81(4)	$O7^{(I)}$ – Nd1 – O7	180
N1 – Nd1 – Na2	84.91(3)	$O3^{(I)}$ – Nd1 – O3	180.00(5)
$N1^{(I)}$ – Nd1 – $Na2^{(I)}$	84.91(3)	O6 – Nd1 – $O6^{(I)}$	180
$N1^{(I)}$ – Nd1 – Na2	95.09(3)	N1 – Nd1 – $N1^{(I)}$	180
N1 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	95.09(3)	$Na1^{(I)}$ – Nd1 – Na1	180
$N1^{(I)}$ – Nd1 – $Na1^{(I)}$	95.19(4)	Na2 – Nd1 – $Na2^{(I)}$	180

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x,-y+1,-z+1$;

Таблица П39 – Параметры водородных связей для кристалла $C_6H_{69}N_2Na_8NdO_{46}P_6$ (VIb)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O21 – H26 ⋯ O31$^{(I)}$	0.94(5)	1.44(5)	2.07(2)	120(4)
O21 – H26 ⋯ O31$^{(I)}$	0.94(5)	1.44(5)	2.07(2)	120(4)
O15 – H21 ⋯ O23	0.850(2)	1.777(8)	2.383(5)	126.4(8)
O15 – H21 ⋯ O23	0.850(2)	1.777(8)	2.383(5)	126.4(8)
O16 – H19 ⋯ O1$^{(II)}$	0.8212(17)	1.9109(14)	2.721(2)	168.55(12)
O16 – H19 ⋯ O1$^{(II)}$	0.8212(17)	1.9109(14)	2.721(2)	168.55(12)
O11 – H13 ⋯ O8$^{(III)}$	0.8638(14)	1.8834(13)	2.7213(19)	163.05(12)
O11 – H13 ⋯ O8$^{(III)}$	0.8638(14)	1.8834(13)	2.7213(19)	163.05(12)
O21 – H25 ⋯ O4	0.95(5)	1.80(5)	2.731(3)	167(5)
O21 – H25 ⋯ O4	0.95(5)	1.80(5)	2.731(3)	167(5)
O12 – H18 ⋯ O2$^{(II)}$	0.7296(17)	2.0124(17)	2.735(2)	171.09(14)
O12 – H18 ⋯ O2$^{(II)}$	0.7296(17)	2.0124(17)	2.735(2)	171.09(14)
O17 – H9 ⋯ O5$^{(IV)}$	0.8217(17)	1.9337(17)	2.742(2)	167.53(11)
O17 – H9 ⋯ O5$^{(IV)}$	0.8217(17)	1.9337(17)	2.742(2)	167.53(11)
O11 – H14 ⋯ O9	0.9270(17)	1.8344(16)	2.746(2)	167.00(11)
O11 – H14 ⋯ O9	0.9270(17)	1.8344(16)	2.746(2)	167.00(11)
O12 – H17 ⋯ O4$^{(V)}$	0.8073(17)	1.9557(16)	2.751(2)	168.40(13)
O12 – H17 ⋯ O4$^{(V)}$	0.8073(17)	1.9557(16)	2.751(2)	168.40(13)
O10 – H11 ⋯ O12$^{(V)}$	0.8705(15)	1.8962(16)	2.760(2)	171.30(11)
O10 – H11 ⋯ O12$^{(V)}$	0.8705(15)	1.8962(16)	2.760(2)	171.30(11)
O13 – H24 ⋯ O9$^{(VI)}$	0.8298(15)	1.9609(15)	2.767(2)	163.78(13)
O13 – H24 ⋯ O9$^{(VI)}$	0.8298(15)	1.9609(15)	2.767(2)	163.78(13)
O18 – H7 ⋯ O4	0.8755(18)	1.9007(16)	2.769(2)	170.77(15)
O18 – H7 ⋯ O4	0.8755(18)	1.9007(16)	2.769(2)	170.77(15)
O10 – H12 ⋯ O9$^{(III)}$	0.8854(14)	1.9067(14)	2.773(2)	165.54(11)
O10 – H12 ⋯ O9$^{(III)}$	0.8854(14)	1.9067(14)	2.773(2)	165.54(11)
O17 – H10 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.8023(15)	2.0076(15)	2.792(2)	165.76(12)
O17 – H10 ⋯ O2$^{(VII)}$	0.8023(15)	2.0076(15)	2.792(2)	165.76(12)
O15 – H21 ⋯ O22	0.850(2)	1.987(5)	2.804(4)	161.0(10)
O15 – H21 ⋯ O22	0.850(2)	1.987(5)	2.804(4)	161.0(10)
O18 – H8 ⋯ O13$^{(II)}$	0.8896(17)	1.9376(17)	2.813(2)	167.52(13)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П39

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O18 – H8 ⋯ $O13^{(II)}$	0.8896(17)	1.9376(17)	2.813(2)	167.52(13)
O16 – H20 ⋯ $O8^{(VI)}$	0.8412(15)	1.9984(14)	2.827(2)	168.15(13)
O16 – H20 ⋯ $O8^{(VI)}$	0.8412(15)	1.9984(14)	2.827(2)	168.15(13)
O13 – H23 ⋯ $O15^{(V)}$	0.8959(17)	1.9919(19)	2.834(3)	156.14(11)
O13 – H23 ⋯ $O15^{(V)}$	0.8959(17)	1.9919(19)	2.834(3)	156.14(11)
O19 – H15 ⋯ $O8^{(III)}$	0.952(2)	1.9263(17)	2.858(3)	165.28(11)
O19 – H15 ⋯ $O8^{(III)}$	0.952(2)	1.9263(17)	2.858(3)	165.28(11)
O15 – H22 ⋯ $O1^{(II)}$	0.863(2)	2.0172(15)	2.868(2)	168.71(14)
O15 – H22 ⋯ $O1^{(II)}$	0.863(2)	2.0172(15)	2.868(2)	168.71(14)
O12 – H18 ⋯ O31	0.7296(17)	2.45(2)	2.96(2)	128.4(5)
O12 – H18 ⋯ O31	0.7296(17)	2.45(2)	2.96(2)	128.4(5)
O21 – H26 ⋯ $O2^{(VIII)}$	0.94(5)	2.06(5)	2.976(3)	163(4)
O21 – H26 ⋯ $O2^{(VIII)}$	0.94(5)	2.06(5)	2.976(3)	163(4)
O15 – H21 ⋯ O26	0.850(2)	2.129(8)	2.977(7)	176(4)
O15 – H21 ⋯ O26	0.850(2)	2.129(8)	2.977(7)	176(4)
O15 – H21 ⋯ O25	0.850(2)	2.194(14)	2.978(9)	153(2)
O15 – H21 ⋯ O25	0.850(2)	2.194(14)	2.978(9)	153(2)
O19 – H16 ⋯ $O5^{(IX)}$	0.8383(17)	2.1853(15)	3.011(2)	168.08(14)
O19 – H16 ⋯ $O5^{(IX)}$	0.8383(17)	2.1853(15)	3.011(2)	168.08(14)
O15 – H21 ⋯ O28	0.850(2)	2.61(3)	3.030(9)	112(2)
O15 – H21 ⋯ O28	0.850(2)	2.61(3)	3.030(9)	112(2)
C3 – H1 ⋯ O2	0.954(2)	2.4697(15)	3.275(3)	142.00(12)
C3 – H1 ⋯ O2	0.954(2)	2.4697(15)	3.275(3)	142.00(12)
O11 – H14 ⋯ O7	0.9270(17)	2.6398(15)	3.279(2)	126.72(10)
O11 – H14 ⋯ O7	0.9270(17)	2.6398(15)	3.279(2)	126.72(10)
C1 – H6 ⋯ O4	0.984(2)	2.4537(18)	3.301(3)	144.01(12)
C1 – H6 ⋯ O4	0.984(2)	2.4537(18)	3.301(3)	144.01(12)
C2 – H3 ⋯ $O9^{(VII)}$	0.9944(18)	2.4676(15)	3.310(2)	142.25(14)
C2 – H3 ⋯ $O9^{(VII)}$	0.9944(18)	2.4676(15)	3.310(2)	142.25(14)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $x,-y+5/2,z+1/2$; II) $-x+1,y+1/2,-z+3/2$; III) $-x,y-1/2,-z+3/2$; IV) $x,y+1,z$; V) $-x+1,y-1/2,-z+3/2$; VI) $x+1,y,z$; VII) $-x,-y+1,-z+1$; VIII)

$-x+1,-y+1,-z+1$; IX) $-x,y+1/2,-z+3/2$;

Таблица П40 – Координаты атомов для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII)

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
C1	0.59682(14)	0.62581(14)	0.76980(12)	0.0164(2)
C2	0.46804(15)	0.37119(15)	0.61818(12)	0.0165(2)
C3	0.34028(14)	0.49789(15)	0.67970(13)	0.0178(3)
H1	0.6036(17)	0.6759(18)	0.7186(15)	0.016(4)
H2	0.6712(18)	0.6071(18)	0.7723(14)	0.015(4)
H3	0.3754(18)	0.2959(18)	0.5649(15)	0.015(4)
H4	0.5182(18)	0.4116(19)	0.5727(16)	0.021(4)
H5	0.3569(18)	0.588(2)	0.7360(16)	0.021(4)
H6	0.3330(18)	0.5026(19)	0.6034(17)	0.022(4)
H7	0.185(2)	-0.306(3)	0.239(2)	0.037(7)
H8	0.079(2)	-0.313(2)	0.2582(19)	0.036(6)
H9	0.168(2)	0.060(3)	0.540(2)	0.042(6)
H10	0.097(2)	-0.080(3)	0.484(2)	0.035(6)
H11	0.127(3)	0.124(3)	0.777(2)	0.050(7)
H12	0.139(2)	0.078(3)	0.849(2)	0.048(7)
H13	1.186(3)	0.486(3)	1.065(2)	0.051(7)
H14	1.158(3)	0.431(3)	0.957(2)	0.049(7)
H15	0.597(3)	1.198(3)	0.878(2)	0.050(8)
H16	0.601(2)	1.200(3)	0.979(2)	0.048(7)
H17	0.340(2)	0.977(3)	0.907(2)	0.034(6)
H18	0.256(3)	0.850(3)	0.851(2)	0.042(6)
H19	0.044(3)	-0.341(3)	0.492(3)	0.054(8)
H20	0.034(3)	-0.356(3)	0.584(3)	0.063(9)
H21	0.892(2)	0.417(3)	1.213(2)	0.046(7)
H22	0.957(3)	0.351(3)	1.200(2)	0.049(7)
H23	0.996(3)	0.147(3)	0.987(3)	0.061(9)
H24	0.878(3)	0.037(3)	0.971(2)	0.052(7)
H25	0.859(3)	0.654(3)	0.667(3)	0.069(9)
H26	0.820(3)	0.532(3)	0.682(2)	0.046(7)
H27	0.766(3)	1.004(3)	0.769(3)	0.057(9)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П40

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
H28	0.727(3)	0.890(3)	0.688(2)	0.056(7)
H29	0.394(3)	0.811(3)	0.555(2)	0.049(7)
H30	0.298(3)	0.764(3)	0.593(2)	0.055(8)
H31	0.144(3)	0.199(3)	0.422(3)	0.061(8)
H32	0.076(3)	0.127(3)	0.309(2)	0.044(7)
Mn1	0.58103(2)	0.60940(2)	1.13848(2)	0.01535(5)
N1	0.46129(11)	0.48209(12)	0.71716(10)	0.0142(2)
Na1	0.88436(7)	0.31544(7)	0.97317(6)	0.02951(14)
Na2	0.32776(7)	-0.05067(7)	0.41620(6)	0.02996(14)
Na3	0.25660(7)	-0.03018(8)	0.68916(6)	0.03162(15)
Na4	0.51626(7)	0.91885(7)	0.80681(6)	0.02648(13)
O1	0.56949(11)	0.62112(10)	0.97495(9)	0.0205(2)
O2	0.54743(12)	0.81535(12)	0.93063(9)	0.0236(2)
O3	0.78656(11)	0.84282(12)	0.98121(10)	0.0259(2)
O4	0.69799(11)	0.40006(11)	0.75146(10)	0.0234(2)
O5	0.52707(11)	0.15606(11)	0.57292(9)	0.0215(2)
O6	0.45855(11)	0.23319(11)	0.75804(9)	0.0210(2)
O7	0.21619(11)	0.34539(12)	0.79942(9)	0.0235(2)
O8	0.12823(11)	0.20963(11)	0.57474(10)	0.0245(2)
O9	0.06997(11)	0.40013(12)	0.67428(10)	0.0244(2)
O10	0.89060(16)	0.34499(14)	1.16880(12)	0.0333(3)
O11	1.13181(13)	0.46324(15)	1.00333(14)	0.0319(3)
O12	0.92138(19)	0.11375(18)	0.96066(15)	0.0417(3)
O13	0.15034(14)	-0.27104(14)	0.23865(11)	0.0283(3)
O14	0.16733(13)	-0.02331(14)	0.51207(11)	0.0255(2)
O15	0.08587(14)	-0.31028(17)	0.55928(14)	0.0390(3)
O16	0.12021(14)	0.05429(15)	0.77921(12)	0.0317(3)
O17	0.70447(15)	0.95179(16)	0.72294(14)	0.0335(3)
O18	0.62457(13)	1.18225(14)	0.91768(13)	0.0291(3)
O19	0.36945(17)	0.81899(18)	0.61225(13)	0.0402(3)
O20	0.31960(14)	0.92283(16)	0.85333(12)	0.0279(2)
O21	0.15013(15)	0.18702(16)	0.35352(14)	0.0338(3)
O22	0.87036(19)	0.5816(2)	0.66261(18)	0.0560(5)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П40

Атом	x	y	z	U_{eq}, Å^2
P1	0.62855(4)	0.73811(4)	0.92442(3)	0.01506(7)
P2	0.54482(4)	0.28391(4)	0.67719(3)	0.01500(7)
P3	0.17612(4)	0.35275(4)	0.67988(3)	0.01648(7)

Таблица П41 – Межатомные расстояния для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII)

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na4 – O2	2.2909(12)	Na2 – Na2$^{(V)}$	3.6132(13)	P1 – O3	1.5133(11)
Na4 – O19	2.3321(16)	Na1 – O10	2.3404(15)	P1 – O1	1.5538(10)
Na4 – O20	2.3651(14)	Na1 – O11	2.4003(14)	P2 – O5	1.5112(10)
Na4 – O17	2.4023(15)	Na1 – O12	2.4512(15)	P2 – O4	1.5200(11)
Na4 – O18	2.4260(15)	Na1$^{(II)}$ – O18	2.4669(14)	P2 – O6	1.5448(10)
Na4 – H15	2.64(3)	Na1 – O18$^{(I)}$	2.4669(14)	P3 – O9	1.5124(10)
Na4 – H17	2.67(2)	Na1$^{(V)}$ – O13	2.4687(15)	P3 – O8	1.5151(11)
Na4 – H27	2.67(3)	Na1 – O13$^{(V)}$	2.4688(15)	P3 – O7	1.5409(11)
Na4 – P1	3.4142(7)	Na1$^{(VI)}$ – O11	2.5092(15)	O10 – H22	0.76(3)
Na4$^{(I)}$ – Na3	3.4573(9)	Na1 – O11$^{(VI)}$	2.5092(15)	O10 – H21	0.81(3)
Na4 – Na3$^{(II)}$	3.4573(9)	Na1 – Na1$^{(VI)}$	3.5320(13)	O11 – H14	0.75(3)
Na4$^{(III)}$ – Na2	3.8052(9)	Na3 – O14	2.3470(14)	O11 – H13	0.80(3)
Na4 – Na2$^{(III)}$	3.8052(9)	Na3 – O16	2.3604(15)	O12 – H23	0.72(3)
Na4$^{(I)}$ – Na1	4.0644(10)	Na3$^{(II)}$ – O20	2.3742(14)	O12 – H24	0.84(3)
Na4 – Na1$^{(II)}$	4.0644(10)	Na3 – O20$^{(I)}$	2.3742(14)	O13 – H7	0.67(2)
Mn1$^{(IV)}$ – O7	2.0709(10)	Na3 – O6	2.5421(13)	O13 – H8	0.83(2)
Mn1 – O7$^{(IV)}$	2.0709(10)	Na3$^{(II)}$ – O19	2.5736(17)	O14 – H10	0.70(2)
Mn1 – O1	2.0760(10)	Na3 – O19$^{(I)}$	2.5736(17)	O14 – H9	0.89(2)
Mn1$^{(IV)}$ – O6	2.0983(10)	Na3 – O15	2.5941(17)	O15 – H20	0.76(3)
Mn1 – O6$^{(IV)}$	2.0983(10)	Na3 – H10	2.66(2)	O15 – H19	0.79(3)
Mn1$^{(IV)}$ – O1	2.1625(10)	Na3 – H9	2.67(2)	O16 – H11	0.77(3)
Mn1 – O1$^{(IV)}$	2.1625(10)	C1 – H2	0.948(17)	O16 – H12	0.80(3)
Mn1$^{(IV)}$ – N1	2.3404(11)	C1 – H1	0.966(17)	O17 – H27	0.69(3)
Mn1 – N1$^{(IV)}$	2.3405(11)	C1 – N1	1.4840(16)	O17 – H28	0.85(3)
Mn1 – Mn1$^{(IV)}$	3.1989(5)	C1 – P1	1.8179(14)	O18 – H15	0.67(3)
Na2 – O5	2.3493(12)	C2 – H4	0.926(18)	O18 – H16	0.83(3)
Na2 – O14	2.3585(14)	C2 – H3	0.954(17)	O19 – H30	0.70(3)
Na2$^{(III)}$ – O17	2.4131(16)	C2 – N1	1.4879(17)	O19 – H29	0.79(3)
Na2 – O17$^{(III)}$	2.4131(16)	C2 – P2	1.8228(14)	O20 – H17	0.67(2)
Na2 – O5$^{(V)}$	2.4252(12)	C3 – H5	0.951(19)	O20 – H18	0.80(3)
Na2$^{(V)}$ – O5	2.4253(12)	C3 – H6	0.964(18)	O21 – H32	0.77(3)
Na2 – O13	2.4356(14)	C3 – N1	1.4853(17)	O21 – H31	0.84(3)
Na2 – H7	2.57(2)	C3 – P3	1.8260(14)	O22 – H26	0.72(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П41

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
Na2 – Na3	3.5501(10)	P1 – O2	1.5115(11)	O22 – H25	0.87(3)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $x, y-1, z$; II) $x, y+1, z$; III) $-x+1, -y+1, -z+1$; IV) $-x+1, -y+1, -z+2$; V) $-x+1, -y, -z+1$; VI) $-x+2, -y+1, -z+2$;

Таблица П42 – Валентные углы для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII)

Атомы	Угол, °	Атомы	Угол, °
$O1^{(I)}$ – Mn1 – $Mn1^{(I)}$	39.99(3)	$O7^{(I)}$ – Mn1 – $O1^{(I)}$	113.01(4)
O1 – Mn1 – $Mn1^{(I)}$	42.03(3)	$O7^{(I)}$ – Mn1 – $O6^{(I)}$	114.56(4)
$O1^{(I)}$ – Mn1 – $N1^{(I)}$	79.67(4)	$O7^{(I)}$ – Mn1 – $Mn1^{(I)}$	114.75(3)
O1 – Mn1 – $O1^{(I)}$	82.02(4)	$N1^{(I)}$ – Mn1 – $Mn1^{(I)}$	119.65(3)
$O7^{(I)}$ – Mn1 – $N1^{(I)}$	84.55(4)	$O6^{(I)}$ – Mn1 – $Mn1^{(I)}$	126.37(3)
$O6^{(I)}$ – Mn1 – $N1^{(I)}$	84.65(4)	$O6^{(I)}$ – Mn1 – $O1^{(I)}$	127.83(4)
$O7^{(I)}$ – Mn1 – O1	103.76(4)	O1 – Mn1 – $N1^{(I)}$	161.65(4)
O1 – Mn1 – $O6^{(I)}$	105.96(4)		

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1, -y+1, -z+2$;

Таблица П43 – Параметры водородных связей для кристалла $C_3H_{32}MnNNa_4O_{22}P_3$ (VII)

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O16 – H12 ⋯ $O3^{(I)}$	0.80(3)	1.91(3)	2.6953(18)	171(2)
O10 – H21 ⋯ $O9^{(I)}$	0.81(3)	1.90(3)	2.7045(18)	170(2)
O19 – H30 ⋯ $O15^{(II)}$	0.70(3)	2.06(3)	2.707(2)	153(3)
O13 – H7 ⋯ $O4^{(III)}$	0.67(2)	2.04(2)	2.7072(17)	176(3)
O21 – H31 ⋯ O8	0.84(3)	1.90(3)	2.7392(19)	175(3)
O14 – H9 ⋯ O8	0.89(2)	1.87(2)	2.7410(16)	168(2)
O22 – H26 ⋯ O4	0.72(3)	2.03(3)	2.745(2)	173(3)
O19 – H29 ⋯ $O5^{(IV)}$	0.79(3)	1.97(3)	2.7452(19)	166(3)
O20 – H18 ⋯ $O10^{(I)}$	0.80(3)	1.96(3)	2.7551(19)	172(2)
O21 – H32 ⋯ $O16^{(V)}$	0.77(3)	2.02(3)	2.778(2)	166(2)
O10 – H22 ⋯ $O22^{(VI)}$	0.76(3)	2.06(3)	2.786(2)	159(3)
O22 – H25 ⋯ $O21^{(IV)}$	0.87(3)	1.93(3)	2.786(2)	167(3)

Продолжение на следующей странице...

Продолжение таблицы П43

Атомы	D – H, Å	H ⋯ A, Å	D ⋯ A, Å	D – H ⋯ A, °
O17 – H28 ⋯ O21$^{(IV)}$	0.85(3)	1.98(3)	2.786(2)	158(2)
O15 – H19 ⋯ O9$^{(V)}$	0.79(3)	2.01(3)	2.7924(19)	173(3)
O13 – H8 ⋯ O9$^{(V)}$	0.83(2)	1.97(2)	2.7948(17)	172(2)
O14 – H10 ⋯ O8$^{(V)}$	0.70(2)	2.13(2)	2.8116(17)	165(2)
O12 – H24 ⋯ O3$^{(VII)}$	0.84(3)	2.00(3)	2.8423(19)	173(2)
O15 – H20 ⋯ O22$^{(VIII)}$	0.76(3)	2.12(3)	2.844(2)	157(3)
O20 – H17 ⋯ O2$^{(IX)}$	0.67(2)	2.20(2)	2.8482(18)	165(3)
O16 – H11 ⋯ O7	0.77(3)	2.12(3)	2.8605(18)	161(3)
O18 – H16 ⋯ O2$^{(IX)}$	0.83(3)	2.10(3)	2.8666(17)	153(2)
O11 – H13 ⋯ O4$^{(VI)}$	0.80(3)	2.11(3)	2.8685(18)	158(3)
O18 – H15 ⋯ O6$^{(II)}$	0.67(3)	2.27(3)	2.9209(17)	167(3)
O11 – H14 ⋯ O7$^{(X)}$	0.75(3)	2.21(3)	2.9499(18)	170(3)
O17 – H27 ⋯ O12$^{(II)}$	0.69(3)	2.32(3)	2.958(2)	156(3)
O12 – H23 ⋯ O3$^{(VI)}$	0.72(3)	2.36(3)	3.036(2)	156(3)
C1 – H2 ⋯ O4	0.948(17)	2.423(17)	3.1818(17)	136.9(13)
C2 – H3 ⋯ O8	0.954(17)	2.521(17)	3.2696(18)	135.4(13)
C3 – H5 ⋯ O2	0.951(19)	2.604(18)	3.3880(18)	140.0(13)

Симметрично эквивалентные позиции: I) $-x+1,-y+1,-z+2$; II) $x,y+1,z$; III) $-x+1,-y,-z+1$; IV) $-x+1,-y+1,-z+1$; V) $-x,-y,-z+1$; VI) $-x+2,-y+1,-z+2$; VII) $x,y-1,z$; VIII) $x-1,y-1,z$; IX) $-x+1,-y+2,-z+2$; X) $x+1,y,z$;