### = КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ =

УДК 548.713

К 100-летию кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета

# О ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОЙ, ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ И ТРИГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИЙ

© 2025 г. Н. В. Сомов<sup>1,\*</sup>, А. Ю. Егорова<sup>1</sup>, Е. В. Чупрунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

> \**E-mail: somov@phys.unn.ru* Поступила в редакцию 31.10.2024 г. После доработки 18.11.2024 г. Принята к публикации 18.11.2024 г.

Рассмотрены геометрические аспекты упаковки молекулярных кристаллов кубической и гексагональной сингонии. Показано, что при упаковке асимметричных молекул в кристалл одним из основных геометрических факторов, влияющих на распространенность той или иной группы симметрии, является доля запрещенных для размещения молекул областей (запрещенный объем) элементарной ячейки. Симметричные молекулы преимущественно заселяют частные орбиты, которые соответствуют плотным или плотнейшим упаковкам шаров. Получен список правильных систем пространственных групп симметрии кубической и гексагональной сингонии, правильные системы точек которых могут описывать плотные упаковки молекул в терминах плотнейших упаковок шаров.

DOI: 10.31857/S0023476125020095, EDN: BYHGBX

#### введение

При описании атомной структуры молекулярных кристаллов всегда отмечается весьма неравномерный характер распределения конкретных кристаллических структур по пространственным группам симметрии [1]. Это означает, что при количественном исследовании распределения молекулярных кристаллов по пространственным группам симметрии сами группы должны описываться некоторыми количественными характеристиками, которые дают представление о возможности образования плотноупакованных структур с данной симметрией. Ниже приводится описание таких количественных характеристик, которые для краткости будем называть "упаковочными" характеристиками.

Обычно атомную структуру молекулярных кристаллов описывают на основе представлений о плотных упаковках составляющих кристалл молекул [1—3]. Предельным хорошо известным случаем этих представлений является теория плотнейших упаковок шаров. Представляет интерес провести анализ применимости моделей плотных (не плотнейших) упаковок шаров, которые могут быть использованы для описания структур молекулярных кристаллов. Как обычно, в качестве постулата предполагаем, что кристаллическое пространство описывается симметрией одной из 230 пространственных групп симметрии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим молекулярные кристаллы как совокупность отдельных молекул, связанных ван-дер-ваальсовыми или водородными связями. Выделим два крайних случая:

— молекулы, образующие кристалл, асимметричные, т.е. точечная группа симметрии каждой молекулы  $C_1$ ;

 молекулы имеют собственную симметрию, которая описывается одной из нетривиальных точечных групп симметрии, не обязательно кристаллографической.

Рассмотрим сначала частоту встречаемости этих кристаллов на основе анализа данных Кембриджского банка структурных данных (**CCDC**) [4]. В версии CCDC 2019 г. из всех записей, которые относятся к молекулярным кристаллам (~691 тыс.), приблизительно 530 тыс. относятся к молекулярным кристаллам с асимметричными молекулами и 162 тыс. — к кристаллам с нетривиальными точечными группами симметрии молекул. В соответствии с этим разделением могут быть предложены два способа описания их структуры на базе принципа плотной упаковки.

Строение молекулярных кристаллов с асимметричными молекулами может быть описано на базе понятия "запрещенный объем" [5-7]. Атомы имеют конечный объем. и всегда необходимо учитывать чисто геометрические ограничения на взаимное расположение атомов в кристаллическом пространстве. Это означает, что принципы плотнейшей и плотной упаковок необходимо дополнить рассмотрением правильных систем точек (ПСТ), в которых в принципе могут располагаться атомы в кристаллическом пространстве с заданной пространственной группой симметрии с учетом указанных ограничений. Для каждой из 230 пространственных групп 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 [8].

Множество точек элементарной ячейки, правильные системы которых запрещены для атомов заданного кристаллохимического радиуса, образует запрещенные области, которые характеризуются запрещенным объемом. На существование таких областей в кристаллическом пространстве указывал еще М.А. Порай-Кошиц [5]. Запрещенный объем может служить геометрической характеристикой пространственных групп симметрии, которая связана с вероятностью образования плотных упаковок геометрических тел в кристаллическом пространстве. В [6] была введена количественная характеристика, числено равная отношению объема запрещенных областей в элементарной ячейке кристалла к полному объему элементарной ячейки, — удельный запрещенный объем ( $v_i$ ).

В качестве интегральной численной характеристики запрещенных областей конкретной пространственной группы симметрии удобно использовать характеристический объем ( $V_c$ ) [8], численно равный объему элементарной ячейки кристалла, при котором удельный запрещенный объем равен относительной доле пустого пространства в плотнейшей упаковке.

В [6, 8] в качестве радиуса шара упаковки было предложено использовать боровский радиус как один из минимально возможных. Таким образом, геометрический смысл величины  $V_c$  состоит в том, что это минимально возможный объем элементарной ячейки кристалла с заданной пространственной группой симметрии и максимально плотной упаковкой одинаковых шаров. Если качественно считать, что вероятность образования кристалла убывает с увеличением объема элементарной ячейки, то данная величина также может служить характеристикой "упаковочных" свойств пространственных групп симметрии.

Группы Китайгородского — это группы низших сингоний, поэтому можно считать, что они описывают упаковки асимметричных и низкосимметричных молекул, которых в природе большинство. В табл. 1 приведены "упаковочные" характеристики самых распространенных пространственных групп симметрии для молекулярных кристаллов ("группы Китайгородского" [1]), приведенных в ССDС-2019. Все представленные в настоящей работе результаты были получены при помощи авторского программного обеспечения, разработанного Н.В. Сомовым. Более подробно "упаковочные" характеристики "редких" и "распространенных" групп симметрии описаны в [8].

Более 88% кристаллических структур в ССDС-2019 описываются приведенными в табл. 1 семью пространственными группами Китайгородского. Они характеризуются малым удельным запрещенным объемом и относительно низким  $V_c$ . Из таблицы видно, что в группах Китайгородского кристаллизуются в основном химические соединения с асимметричными молекулами и, возможно, с симметричными, располагающимися по тем или иным причинам на общих орбитах пространственных групп. Исключение составляет группа C2/c, в которой таких кристаллов примерно поровну.

"Редкие" группы по терминологии В.С. Урусова [8, 9] характеризуются большей величиной  $V_c$ , и элементарные ячейки кристаллизующихся в них структур должны быть значительно больше, или образующие их молекулы должны располагаться по частным орбитам соответствующих пространственных групп, что предполагает некоторую нетривиальную, иногда достаточно редкую группу

Таблица 1. Распространенные пространственные группы симметрии молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений (по данным ССDС за 2019 г.) и их "упаковочные" характеристики

Пр. гр.*	$V_{\rm c}, {\rm \AA}^3$	$V_{\rm min} - V_{\rm max}^{**}$ , Å <sup>3</sup>	$n_{\rm s}^{***}, \%$
$P2_1/c$ (36.2%)	18.8	124-156483	5.6
$P\overline{1}(26.2\%)$	19.2	85-59506	9.4
<i>C</i> 2/ <i>c</i> (8.8%)	101.1	220-111444	45.6
$P2_12_12_1$ (7.4%)	8.0	130-135790	0
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (5.4%)	6.2	114-47951	0
<i>Pbca</i> (3.5%)	19.2	277-92048	3.6
<i>P</i> 1 (1.1%)	1.2	76-40031	0

\*В круглых скобках указан процент структур от общего числа записей в ССDС.

\*\*Интервал объемов элементарных ячеек кристаллов по данным CCDC-2019.

\*\*\*Процент кристаллов, содержащих молекулы в частных положениях.

симметрии молекул. Таким образом, в случае химических соединений с асимметричными молекулами достоверную информацию о встречаемости пространственных групп дает кристаллохимический анализ на основе концепции "запрещенного объема" кристаллического пространства.

Рассмотрим теперь упаковки симметричных молекул, каждая из которых описывается нетривиальной точечной (не обязательно кристаллографической) группой симметрии. Для описания высокосимметричных молекулярных кристаллов часто бывает удобно воспользоваться схемой, принятой в теории плотнейших упаковок одинаковых шаров, столь успешно применяемой в неорганической кристаллохимии [2, 3]. В этом случае следует от ПСТ перейти к использованию правильных систем геометрических тел (молекул). Координаты точки правильной системы должны совпадать с координатами самой симметричной точки молекулы, которая может быть вычислена как центр масс молекулы, атомы которой заменены материальными точками одинаковой массы. Для краткости назовем самые симметричные точки молекул их геометрическими центрами.

Такие ПСТ известны и называются орбитами пространственных групп симметрии [10]. Для атомных структур молекулярных кристаллов, которые могут быть описаны с использованием элементов теории плотнейших упаковок, орбиты должны быть частными, и симметрия их образующих молекул должна определяться симметрией позиций точек соответствующих правильных систем. Формально орбиты молекул описываются правильными системами их центров с точечными группами симметрии молекул.

В качестве примера приведем кристалл  $C_{21}H_{32}N_{12}O_{13}$ , справочный код NEYQOA в ССDС [11]. Структура описывается пр. гр. *P*6<sub>3</sub>/*mmc*. Точечная симметрия молекул описывается группой *бm*2. Симметрийные центры молекул (центры масс) располагаются в элементарной ячейке в двукратной ПСТ:

$$2c \ \overline{6}m2 \ 1/3, \ 2/3, \ \frac{1}{4}; \ 2/3, \ 1/3, \ \frac{3}{4}, \ 2/3, \ 1/3, \ \frac{3}{4}, \ \frac{3}{4},$$

что соответствует координатам центров шаров в двухслойной плотнейшей упаковке.

Представляет интерес выяснить, какое количество молекулярных кристаллов может быть описано в терминах плотнейших упаковок. Для этого необходимо составить список пространственных групп, которые могут описывать такие структуры.

Оценим число кубических и гексагональных кристаллов, которые можно описать в терминах теории плотнейших упаковок шаров. Рассмотрим сначала молекулярные кристаллы гексагональной сингонии. Как известно [2, 12], все плотнейшие упаковки шаров можно построить из плотноупакованных слоев с условными обозначениями *A*, *B* и *C* с симметрией плоской пр. гр. *р6mm*. Эти упаковки можно описать гексагональными пространственными группами симметрии, которые содержат ПСТ с координатами (2/3, 1/3,  $z_1$ ), (1/3, 2/3,  $z_2$ ), (0, 0,  $z_3$ ) и разной симметрией позиции в зависимости от пространственной группы симметрии кристалла. Поиск пространственных групп, которыми можно описать плотноупакованные атомные структуры, необходимо начинать с поиска таких групп, которые имеют ПСТ, из которых можно построить плотнейшие упаковки на основе комбинации слоев *A*, *B* и *C*. Атомы упаковок могут располагаться как на одной орбите (их геометрические центры находятся в одной ПСТ), так и описываться суперпозицией орбит (ПСТ).

В табл. 2 перечислены гексагональные пространственные группы, которые имеют хотя бы одну ПСТ, в которой располагаются шары слоев *A*, *B* и *C* в различных комбинациях. Эти ПСТ,

Таблица 2. Гексагональные и тригональные пространственные группы, в которых описание плотнейших упаковок возможно на основе одной орбиты (ПСТ)

Пр. гр.	ПСТ	Число слоев плотнейшей упаковки	Число кристаллов в ССDС <sup>1</sup>
<i>R</i> 3*	$3a\overline{3}.0,0,0$	3	8363 (31.3%)
$R\overline{3}c^*$	$6b\overline{3}.0,0,0$	$3 \times 2^{**}$	1847 (6.9%)
<i>R</i> 3*	$3a\overline{3}.0,0,z$	3	1432 (5.4%)
$P6_{3}/m$	2 <i>d</i> <del>6</del> 2/3, 1/3, 1/4	2	1144 (4.3%)
$R3c^*$	$6a\ \overline{3}.\ 0,\ 0,\ z$	$3 \times 2^{**}$	1073 (4.0%)
<i>P</i> 6 <sub>3</sub>	2b 3 1/3, 2/3, z	2	775 (2.9%)
$P6_1$	6 <i>a</i> 1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	2 × 3***	719 (2.7%)
<i>P</i> 6 <sub>5</sub>	6 <i>a</i> 1 <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	2 × 3***	699 (2.6%)
$R\overline{3}m^*$	$3a \overline{3}m 0, 0, 0$	3	581 (2.2%)
<i>R</i> 32*	$3a\overline{3}20,0,0$	3	492 (1.8%)
$P6_3/mmc$	2c 6m2 1/3, 2/3, 1/4	2	448 (1.7%)
$P\overline{3}1c$	2d 3.2 1/3, 2/3, 1/4	2	444 (1.7%)
P31c	2b 3 1/3, 2/3, z	2	393 (1.5%)
<i>R</i> 3 <i>m</i> *	3 <i>a</i> 3 <i>m</i> 0, 0, 0	3	281 (1.1%)
$P\overline{6}2c$	2 <i>c</i> <del>6</del> 1/3, 2/3, 1/4	2	211 (0.8%)
<i>P</i> 6 <sub>3</sub> 22	2c 3.2 1/3, 2/3, 1/4	2	159 (0.6%)
<i>P</i> 3 <i>m</i> 1	2d 3m. 1/3, 2/3, z	2	137 (0.5%)
$P6_3mc$	2b 3 1/3, 2/3, z	2	133 (0.5%)
Всего			19331 (72.3%)

\*Координаты точек ПСТ ромбоэдрических групп приведены в гексагональной установке осей.

\*\*Трехслойная плотнейшая упаковка с укороченным вдвое параметром *с*.

\*\*\*Двухслойная плотнейшая упаковка с укороченным втрое параметром *с*.

<sup>1</sup>В круглых скобках указан процент от числа гексагональных структур в CCDC-2023. а следовательно, и соответствующие орбиты будут отличаться друг от друга симметрией позиции или возможной точечной симметрией молекул, геометрические центры которых располагаются в соответствующей ПСТ. В случае, если в группе имеются ПСТ, отличающиеся только выбором начала координат, в табл. 2 и в последующих таблицах учитывается одна правильная система.

В табл. 3 перечислены гексагональные пространственные группы, в которых описание плотнейших упаковок возможно лишь на основе суперпозиции ПСТ [13]. В качестве примера приведем группу  $P\overline{3}$ , в которой кристаллизуется почти 5% молекулярных кристаллов тригональной сингонии. Анализ ее ПСТ показывает, что описание плотнейших упаковок возможно лишь на основе суперпозиции ее двукратной и одной из однократных ПСТ, приведенных в табл. 3. При z = 1/3 суперпозиция ПСТ (1*a*) и (2*d*) описывает трехслойную упаковку с координатами центров шаров:

При z = 1/4 суперпозиция ПСТ (1*a*), (1*b*) и (2*d*) описывает четырехслойную упаковку с координатами центров шаров

$$\begin{array}{c} 0, 0, 0; \\ 1/3, 2/3, \frac{1}{4}; \\ 0, 0, \frac{1}{2}; \\ 2/3, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}. \end{array}$$

Таблица 3. Гексагональные и тригональные пространственные группы, в которых описание плотнейших упаковок возможно только на основе суперпозиции нескольких орбит (ПСТ)

Пр. гр.	Суперпозиция ПСТ	Число слоев плотнейшей упаковки	Число кристаллов в CCDC <sup>1</sup>
P3	$ \begin{array}{c} 1a\overline{3}0,0,0\\ 1b\overline{3}0,0,\frac{1}{2}\\ 2d31/3,2/3,\\ z(z=1/3,\frac{1}{4}) \end{array} $	3, 4	1246 (4.7%)
<i>P</i> 3 <i>c</i> 1	$2b \ \overline{3}\ 0,\ 0,\ 04d \ 3\ 1/3,\ 2/3,z \ (z = 1/6)$	3 × 2	690 (2.6%)
Р3	1 <i>a</i> 3 0, 0, <i>z</i> 1 <i>b</i> 3 1/3, 2/3, <i>z</i> 1 <i>c</i> 3 2/3, 1/3, <i>z</i>	2, 3	251 (0.9%)
<i>P</i> 3 <i>m</i> 1	1c 3m. 2/3, 1/3, z 1b 3m. 1/3, 2/3, z 1a 3m. 0, 0, z	2, 3	8 (менее 0.1%)
	Всего	<u>.</u>	2195 (8.2%)

<sup>1</sup>В круглых скобках указан процент от числа гексагональных структур в CCDC-2023.

При этом симметрия молекул может быть разной  $(\overline{3} \text{ и } 3)$  или одинаковой (группа  $\overline{3}$  или ее точечные надгруппы).

Анализ показал, что из 52 пространственных групп гексагональной и тригональной сингонии 22 группы содержат ПСТ, которые пригодны для описания плотнейших упаковок. В этих группах кристаллизуется около 81% гексагональных и тригональных структур, содержащихся в ССDС-2023.

Из 18 гексагональных и тригональных групп. которые содержат одну ПСТ, на основе которой можно описать плотнейшие упаковки (табл. 3), отметим взаимно энантиоморфные пр. гр. Р6, и Р6, которыми описывается заметное число молекулярных кристаллов (~5.3% гексагональных кристаллов в ССDС). Единственная ПСТ этих групп – общая, с симметрией позиции С<sub>1</sub>. Располагая шары в точках ПСТ, можно увидеть, что шесть эквивалентных точек ПСТ образуют три двухслойные плотнейшие упаковки. Это означает, что в этой группе любые молекулярные структуры с числом формульных единиц Z = 6 описываются в терминах плотнейших упаковок независимо от точечной симметрии образующих их молекул. Относительная распространенность молекулярных кристаллов с группами симметрии Р6<sub>1</sub> и Р6<sub>5</sub> среди гексагональных кристаллов может быть связана с тем, что в ней могут кристаллизоваться вещества с низкосимметричными молекулами, которых среди органических и элементоорганических молекул большинство.

Перейдем к молекулярным кристаллам с кубической симметрией. Кубическими группами могут описываться плотноупакованные структуры, построенные на базе трехслойной упаковки. Все кубические группы, пригодные для описания молекулярных структур и использования элементов теории плотнейших упаковок, должны иметь ПСТ с координатами

$$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

Таких групп в кубической сингонии восемь (табл. 4). Кроме того, в четырех кубических пространственных группах такие точечные конфигурации могут реализовываться в виде суперпозиций ПСТ. Это группы *P23*, *Pm3*, *P43m*, *Pm3m*. В этих группах в ССDС приведены данные лишь для пяти кристаллических структур.

Трехслойную (кубическую) плотнейшую упаковку можно рассматривать как специальный случай симметризации плотнейшей упаковки из трех слоев до кубической группы симметрии  $Fm\overline{3}m$ . В этой группе отсутствуют плоскости симметрии, перпендикулярные осям третьего порядка, следовательно, в гексагональной установке осей ее можно рассматривать как надгруппу пр. гр.  $P\overline{3}m$ 1. Таким образом, плотноупакованные структуры, которые описываются на базе искаженной трехслойной упаковки, имеют симметрию  $P\overline{3}m$ 1 или ее

Пр. гр.	ПСТ	Число структур в ССDС <sup>1</sup>
F23	4 <i>a</i> 23. 0, 0, 0	21 (3.6%)
<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3	4a . 3. x, x, x (x = 0)	148 (25.6%)
$Pn\overline{3}$	$4b.\overline{3}.0,0,0$	3 (0.5%)
Fm3	$4a .m\overline{3} - 3 0, 0, 0$	6 (1.5%)
$Pa\overline{3}$	4 <i>a</i> . <i>m</i> 3-3. 0, 0, 0	166 (28.6%)
F432	4 <i>a</i> 432 0, 0, 0	0
F <del>4</del> 3m	$4a\overline{4}3m0,0,0$	2 (0.3%)
Fm3m	$4a m \overline{3}m 0, 0, 0$	22 (3.8%)
	Всего	372 (64.4%)

Таблица 4. Группы кубической сингонии для описания трехслойной плотнейшей упаковки

<sup>1</sup>В круглых скобках указан процент от числа кубических структур в CCDC-2023.

Таблица 5. Кубические группы с ПСТ, которые описывают одновременно шары и пустоты трехслойной плотнейшей упаковки

Пр. гр.	ПСТ	Число структур в CCDC <sup>1</sup>
<i>I</i> 2 <sub>1</sub> 3	8а.3.х,х,хШары+	5 (0.9%)
	октаэдрические пустоты	
Ia <del>3</del>	8а.30,0,0 Шары +	13 (2.2%)
	октаэдрические пустоты	
$F\overline{4}3c$	8а 23. 0, 0, 0 Шары +	9 (1.6%)
	октаэдрические пустоты	
I <del>4</del> 3d	16 <i>с</i> .3. <i>х</i> , <i>х</i> , <i>х</i> ( <i>х</i> = 0) Шары	61 (10.6%)
	+ октаэдрические +	
	тетраэдрические пустоты	
$Pn\overline{3}n$	Выбор начала координат 2	2 (0.3%)
	$8c.\overline{3}.0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2},$	
	0, ½; 0, ½, ½ Шары +	
	октаэдрические пустоты	
Fm3c	8 <i>b m</i> 3 0, 0, 0 Шары +	2 (0.3%)
	октаэдрические пустоты	
Ia3d	16а.30,0,0 Шары	2 (0.3%)
	+ октаэдрические +	
	тераэдрические пустоты	
	Всего	94 (16.3%)

<sup>1</sup>В круглых скобках указан процент от числа кубических структур в CCDC-2023.

подгрупп. Такие группы входят в число указанных выше пространственных групп (табл. 2 и 3).

Некоторый интерес представляют группы, которые содержат ПСТ, описывающие одновременно шары и пустоты трехслойной плотнейшей упаковки (табл. 5). В качестве примера рассмотрим пр. гр. *I*43*d*, в которой кристаллизуется примерно 10.6% от приведенных в ССDС молекулярных кристаллов с кубическими структурами. В этой группе нет ПСТ,

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 70 № 2 2025

которые описывали бы отдельно расположение шаров плотнейшей упаковки, однако ПСТ

при x = 0 описывает положение центров шаров, октаэдрических и тетраэдрических пустот в трехслойной плотнейшей упаковке, в чем можно убедиться непосредственно [10]. В терминах теории плотнейших упаковок это значит, что имеет место структура с заполненными одинаковыми молекулами октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами.

В заключение заметим, что в 37 кубических и гексагональных пространственных группах, пригодных для описания атомных структур молекулярных кристаллов в терминах плотнейших упаковок, кристаллизуется более 80% гексагональных и кубических кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Китайгородский А.И*. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
- 2. *Белов Н.В.* Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1974. 236 с.
- 3. *Кривовичев С.В.* Структурно-минералогические обзоры (2017–2021). СПб.: Скифия-принт, 2022. 264 с.
- 4. *Allen F.H.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 3. P. 380. https://doi.org/10.1107/S0108768102003890
- 5. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа. М.: Изд-во МГУ, 1960. 294 с.
- 6. *Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 353. https://doi.org/10.7868/S0023476118030025
- Kitaev Y.E., Panfilov A.G., Smirnov V.P. et al. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 1. P. 8. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.011907
- Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 381. https://doi.org/10.7868/S0023476118030025
- 9. *Урусов В.С., Надежина Т.Н.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. 26.
- 10. *Чупрунов Е.В.* Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. Н. Новгород: Из-во ННГУ, 2015. 658 с.
- Xie F., Du C.-C., Dong J.-L. // Polyhedron. 2018.
   V. 149. P. 17. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.04.016
- 12. *Чупрунов Е.В., Хохлов А.Ф., Фаддеев М.А.* Основы кристаллографии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 500 с.
- 13. *Чупрунов Е.В., Тархова Т.Н.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 4. С. 873.

## ON THE GEOMETRICAL FEATURES OF MOLECULAR CRYSTAL PACKING IN CUBIC, HEXAGONAL, AND TRIGONAL SYSTEMS

## N. V. Somov\*, A. Yu. Egorova, E. V. Chuprunov

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhni Novgorod, Russia \*E-mail: somov@phys.unn.ru

**Abstract.** The geometric aspects of molecular crystal packing in cubic and hexagonal crystal systems are examined. It is shown that, during the packing of asymmetric molecules into a crystal, one of the key geometric factors influencing the prevalence of a particular symmetry group is the proportion of forbidden regions (excluded volume) within the unit cell where molecules cannot be accommodated. Symmetric molecules predominantly occupy special positions, which correspond to dense or closest sphere packings. A list of regular systems of space groups in cubic and hexagonal systems has been derived, whose regular point systems can describe dense molecular packings in terms of closest sphere packings.