

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУР

УДК 548.736

КОГЕРЕНТНАЯ СБОРКА В СТРУКТУРАХ С КЛАСТЕРАМИ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ© 2023 г. [С. В. Борисов]¹, С. А. Магарилл¹, Н. В. Первухина^{1,*}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: pervukh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

После доработки 17.03.2023 г.

Принята к публикации 28.03.2023 г.

Проведен кристаллографический анализ структур — моноклинной $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I) и ромбической $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN})_6]$ (II), в которых кластеры тяжелых атомов значительно разрежены в пространстве так, что порядок их взаимного расположения нельзя объяснить только химическим взаимодействием. В структуре I кристаллографические плоскости с высокой атомной плотностью (“скелетные” плоскости) находятся в областях с $d_{hkl} = 10\text{--}5.5 \text{ \AA}$ и $d_{hkl} < 3 \text{ \AA}$. В первой области фактически выделены плоскости, в которых сконцентрированы атомные группировки $[\text{Re}_4(\text{PO})_4]$, играющие роль единых массивных объектов, вторая — область, где упорядочение реализовано на уровне отдельных атомов. Кристаллографический анализ показал, что основу структуры определяют позиции тяжелых катионов Re. Поразительно, что в этой структуре в элементарной ячейке находятся 1152 подъячейки и только 32 атома Re, т.е. только 1/144 часть обеспечивает основу стабильности структуры. В структуре II также отсутствуют “скелетные” плоскости в интервале d_{hkl} от ~ 7 до $\sim 4 \text{ \AA}$, и плоскости в области больших d_{hkl} характеризуют упорядочение кластеров, а в области малых d_{hkl} — упорядочение отдельных атомов. Геометрия и локальная симметрия кластерной группировки — Ta_6 -октаэдра — диктуют основу трансляционной симметрии, единую подрешетку узлов, большая часть которых оказывается без этих атомов. Рассмотренные структуры демонстрируют ведущую роль тяжелых атомов в образовании трансляционной симметрии — принципиального отличия кристаллического состояния от других конденсированных состояний. Образующаяся структура сохраняет частично локальную симметрию зародышей (темплатов) атомных групп, связанных прочными химическими взаимодействиями, в том числе тяжелых атомов с легкими. Процесс образования из хаотически ориентированных и случайно расположенных темплатов кристаллической структуры — когерентная сборка — реализуется по законам динамики упругих сред, где важны не столько химические характеристики атомов, сколько их массы.

DOI: 10.31857/S0023476122600525, EDN: JOJBSQ

ВВЕДЕНИЕ

Начиная со второй половины XX века накопившийся экспериментальный материал по кристаллическим структурам соединений уже давал возможность исследователям изучать такие особенности их строения, как сочетания локальных конфигураций атомов с трансляционной решеткой, роль элементов симметрии в образовании структуры, объяснение геометрического подобия структур разного состава.

Развитие представлений, трактующих кристаллические структуры как сочетания плоских атомных сеток разных конфигураций [1–6], привело к концепции решеточной (*reticular*) химии [7] и дизайну кристаллических структур [8]. Параллельно Пирсоном [9] было разработано рассмотрение кристаллических структур в форме наложений плоских атомных сеток.

Этой же проблеме были посвящены работы П.И. Крисякевича [10], Н.Л. Смирновой [11] и других российских ученых [10–12].

Широкую известность получила концепция сборки кристаллических структур из почти идентичных, заранее сформировавшихся “строительных блоков” одного или нескольких типов — так называемый “модулярный анализ” [13]. Эта концепция наиболее полно была представлена в работах Э. Маковицкого и соавт. [14, 15]. Но оставалось неясным, в чем заключается отличие закристаллизовавшегося вещества от просто плотной упаковки обособленных атомных агрегатов.

В основе этих представлений лежат химический состав и ближайшее окружение — в большинстве случаев максимум до второй–третьей сферы. Даже в структурах из двумерных блоковых слоев толщина их такого же порядка. Проблемы

упаковки фрагментов структуры в пределах всего кристалла, проблемы образования симметрии и связи локальной симметрии фрагментов с симметрией всей структуры обычно не привлекали внимания авторов.

Проводимые авторами многолетние исследования кристаллообразующих факторов для широкого круга соединений [16] привели к созданию механико-волновой концепции кристаллического состояния, в соответствии с которой образование дальнего порядка происходит в результате упорядочения позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей (*hkl*) (будущих кристаллографических плоскостей (*hkl*) структуры). Образование трансляционной симметрии кристаллического состояния реализуется динамикой комплекса плоских стоячих упругих волн, концентрирующих позиции атомов в окрестностях узловых плоскостей. Ведущую роль в образовании структуры выполняют тяжелые атомы и их химически стабильные группировки, обладающие собственной локальной симметрией, частично воспроизводимой в симметрии кристалла [17].

На основе данной концепции и основных понятий кристаллографии был разработан метод кристаллографического анализа, который: находит в кристаллической структуре “скелетные” плоскости (*hkl*) с наибольшей плотностью заселения атомами (для разных наборов атомов данной структуры); из комбинаций таких некопланарных плоскостей определяет параметры псевдотрансляционных атомных подрешеток — конфигураций позиций данной группы атомов; анализирует результат сопряжения найденных подрешеток в рамках общей для всех трансляционной решетки [18]. В кристаллографическом анализе поиск плотно заселенных атомных плоскостей для некоторой группы атомов структуры проводится на основании оценки величин амплитуд рентгеновских отражений, рассчитанных только для данных атомов. Известно, что интенсивность рентгеновского отражения от данной плоскости (*hkl*) характеризует степень приближенности атомов к этой плоскости и максимальна, когда центры всех атомов лежат на этой плоскости.

Метод кристаллографического анализа вносит существенный вклад в функциональную связь химический состав—кристаллическая структура. Обусловленная химическими связями конфигурация атомных фрагментов возникает, по-видимому, еще в предкристаллизационной фазе, далее кристаллизация идет с выполнением трех основных условий: комплементарности упаковки фрагментов из-за стремления к минимальному объему; когерентности в общем расположении атомов, создаваемой упорядочением их позиций семействами кристаллографических плоскостей

(дальний порядок); достижением максимальной симметрии для образующейся структуры, сокращающей число ее степеней свободы, которое, по сути, эквивалентно числу независимых координат базисных атомов.

Полученные результаты кристаллографического анализа исследованных структур показали, что второе условие — упорядочение позиций атомов системами параллельных плоскостей — выполняется для катионов и анионов разными системами, т.е. в структурах имеются отдельно “скелетные остовы” как катионов, так и анионов со своими псевдотрансляционными подрешетками. Оказалось также, что эти остовы устойчивы по отношению к изменениям атомного состава, который в значительных пределах может отклоняться от идеального — при недостатке атомов оставляя вакантные места, при избытке распределяя по два атома в одну позицию [16].

Предложенный метод кристаллографического анализа не имеет аналогов в данной области исследований, хотя в чем-то и пересекается с кристаллохимическими, топологическими и модулярными подходами. В течение 20 лет было проанализировано достаточно большое количество структур соединений различных классов, показана применимость метода кристаллографического анализа к различным типам кристаллических структур. Так, эффект единого упорядочения позиций катионов из отдельных и изолированных друг от друга строительных блоков был обнаружен и в структурах с паравольфрамат-ионами $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, с полианионами Даусона $[\text{H}_2\text{AsW}_{18}\text{O}_{60}]^{7-}$ и с другими крупными строительными единицами [16].

Еще в 1971 г. в работе Эванса [19] была дана классификация известных структур с полианионами типа Кеггина по типу их упаковки, показавшая, что везде полианионы, входя в структуру, сохраняют свое строение. В [20, 21] было установлено, что при совместной упаковке полианионов Кеггина в кристаллическую структуру фрагменты тригонных и квадратных сеток отдельных полианионов образуют единые кристаллографические плоскости, проходящие через весь кристалл с единой сеткой узлов. Кристаллографический анализ соединений с полианионами типа Кеггина, паравольфрамат-ионами, анионами Даусона и их производными, кристаллические структуры которых состоят из обособленных строительных единиц — блоков с прочными химическими связями внутри блока и упорядоченной (симметричной) геометрией атомных позиций в них, привел к установлению фундаментального явления в организации таких структур, названного когерентной сборкой [20].

Ранее когерентная сборка была зафиксирована в структурах с полианионами типа Кеггина,

паравольфраматы-ионами и другими, а также в структурах гетерополиниобатов, большое разнообразие которых было представлено в [22].

Суть когерентной сборки состоит в том, что при образовании кристалла отдельные упорядоченные блоки коррелируют между собой. Эта корреляция осуществляется путем согласования позиций атомов системами параллельных равноудаленных плоскостей — кристаллографических плоскостей (hkl) — во всем объеме кристалла [23]. Эффект когерентной сборки заключается в том, что позиции катионов в структуре определяют упаковку ее фрагментов практически независимо от позиций остальных атомов. Одинаковая ориентация полианионов обеспечена трансляционной симметрией, а расстояния между соседними “скелетными” катионными остовами — следствие доминирующего упорядочения тяжелых катионов при образовании кристаллической структуры.

Настоящая работа продолжает кристаллографический анализ структур с крупными стабильными атомными группировками разного состава и различной формы. В рассмотренных ранее структурах сложные соседние атомные фрагменты, например полианионы Кеггина, Даусона, занимали большую часть объема. В настоящем исследовании проведен анализ структур, в которых группировки тяжелых атомов значительно разрежены в пространстве, так что порядок их взаимного расположения нельзя объяснить только химическим взаимодействием.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В структуре $\text{Na}_8[\{\text{Re}_4(\text{PO})_4\}(\text{CN})_{12}] \cdot 18\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (I) ($P2_1/n$, $Z = 8$, $a = 26.826$, $b = 11.4975$, $c = 29.141$ Å, $\beta = 97.879^\circ$ [24]) тяжелые атомы Re образуют тетраэдр с ребром ~ 2.83 Å, над каждой гранью которого находятся более легкие катионы фосфора (рис. 1а). Для анализа трансляционного упорядочения разных сортов атомов и их сочетаний по программе Diamond Version 3.2h [25] по координатам базисных атомов были рассчитаны модули структурных амплитуд F_{hkl} для атомов $\text{Re} + \text{P} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+P+Na}}$), отдельно для атомов $\text{Re} + \text{P}$ ($F_{\text{Re+P}}$), только для атомов Re (F_{Re}) и атомов $\text{Re} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+Na}}$). Наиболее интенсивные структурные амплитуды, соответствующие кристаллографическим плоскостям с высокой атомной плотностью (“скелетным” плоскостям структуры), представлены в табл. 1. Отметим, что в данной структуре “скелетные” плоскости находятся в области $d_{hkl} = 10\text{--}5.5$ Å и затем при $d_{hkl} < 3$ Å. В первой области фактически выделены плоскости, в которых сконцентрированы атомные группировки $[\text{Re}_4(\text{PO})_4]$, играющие роль единых массивных объектов, вторая — область, где упорядочение реализовано на уровне отдельных атомов.

Таблица 1. Расчетные F_{hkl} в структуре I для $\text{Re} + \text{P} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+P+Na}}$), $\text{Re} + \text{P}$ ($F_{\text{Re+P}}$), Re (F_{Re}), $\text{Re} + \text{Na}$ ($F_{\text{Re+Na}}$)

hkl	d_{hkl} , Å	$F_{\text{Re+P+Na}}$	$F_{\text{Re+P}}$	F_{Re}	$F_{\text{Re+Na}}$
$\bar{2}02$	10.52	1330	1378	1174	1126
$10\bar{3}$	9.47	1631	1640	1409	1400
202	9.17	2078	2114	1821	1785
012	8.99	1677	1919	1647	1405
$\bar{3}01$	8.81	1684	1692	1462	1454
$\bar{2}10$	8.69	1518	1782	1538	1274
004	7.22	1265	1193	1065	1137
$\bar{3}\bar{1}3$	5.99	1308	1318	1172	1163
020	5.75	1680	1061	985	1604
040	2.87			1082	
$\bar{8}\bar{2}7$	2.50	1034	1025	1143	1152
$\bar{6}37$	2.48	1009		1131	1162
052	2.27	1604	1433	1248	1074
250	2.27	1292	1204	1059	1419
$\bar{6}012$	2.25	1111	1095	930	1143
1200	2.21	1066	1018	927	
$\bar{3}\bar{5}3$	2.19	1096		977	
$\bar{5}49$	2.05	1071			989
060	1.916	1218	1430	1331	971
$\bar{1}206$	1.914	1393	1235	1063	1119
4014	1.996	1481	1451	1268	1220
$\bar{8}014$	1.87	1302	1282	1108	1298

Комбинируя “скелетные” плоскости по три, получаем подрешетки узлов — точек их пересечений, к которым приближены позиции анализируемых атомов, т.е. их псевдотрансляционное упорядочение в процессе образования структуры. Цель этого этапа — нахождение наиболее симметричных, а следовательно, и наиболее стабильных конфигураций атомов. В идеальном случае это кубические F - и I -решетки с примитивными ячейками в форме ромбоэдров с углами 60° и 109.5° соответственно, а также кубические примитивные и реже гексагональные [26].

В табл. 2 приведены рассчитанные по программе [27] параметры подъячеек, оказавшихся наиболее интересными. Первые два варианта представляют упаковку Re_4 -кластеров в подъячейках, близких по геометрии к кубическим I - и F -подъячейкам, вариант 3 — упаковку атомов,

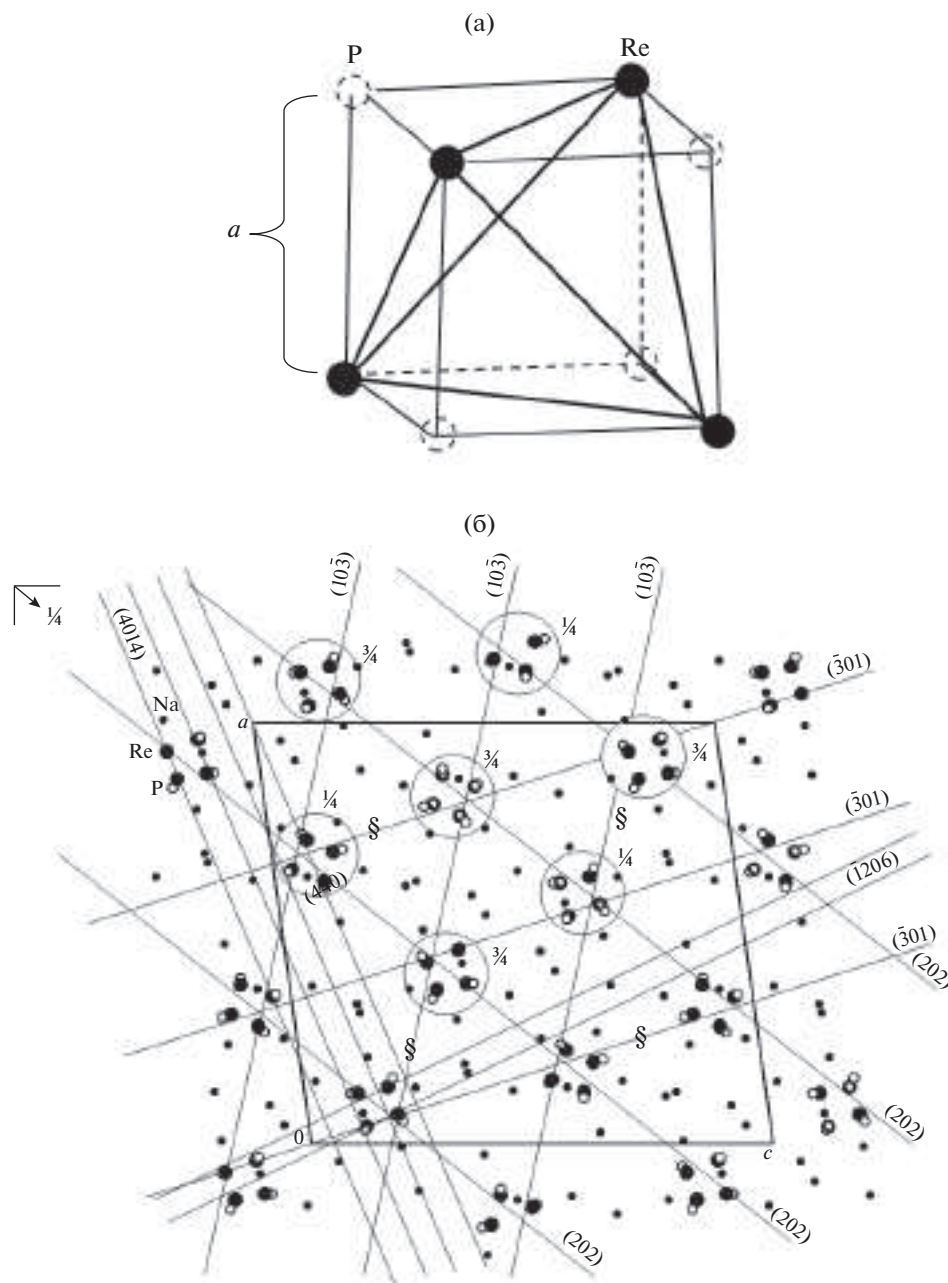


Рис. 1. Структура $Na_8[\{Re_4(PO)_4\}(CN)_{12}] \cdot 18H_2O \cdot CH_3OH$ (I): а – кластер $[Re_4P_4]$, инициирующий подрешетку узлов с примитивной псевдокубической ячейкой; б – ac -проекция решеток катионов Re, P, Na, ее сечения плоскостями подрешетки кластеров $[Re_4(PO)_4(CN)_{12}]$ (выделены центры этих групп с их y -координатами); в – ab -проекция и ее сечения плоскостями (210) , $(\bar{2}10)$ подрешеток кластеров и (060) атомов Re. F -ячейка алмаза (Γ), разделенная на восемь октантов с центрировкой по объему половины из них (вакантные вершины показаны пустыми кружками, кроме тех, что в центрах четырех пустых октантов).

близкую к гексагональной подъячейке. Вариант 4 отражает наиболее симметричную примитивную псевдокубическую упаковку. Регулярность в расположении Re_4 -кластеров показана на xz - (рис. 1б) и xy -проекциях (рис. 1в) структуры.

Из детального анализа табл. 1 видно, что основу структуры определяют позиции тяжелых катионов Re. Подключение к ним атомов P и Na не

обнаруживает в структуре дополнительных плоскостей (hkl) с высокой плотностью заселения атомами, следовательно, близкая к кубической примитивной подрешетка варианта 4 обеспечивает основу стабильности кристаллической структуры. В ее подъячейке (табл. 2) – слегка деформированном кубе с ребром $\sim 2 \text{ \AA}$ – атомы Re занимают четыре вершины, образуя тетраэдр с ребром

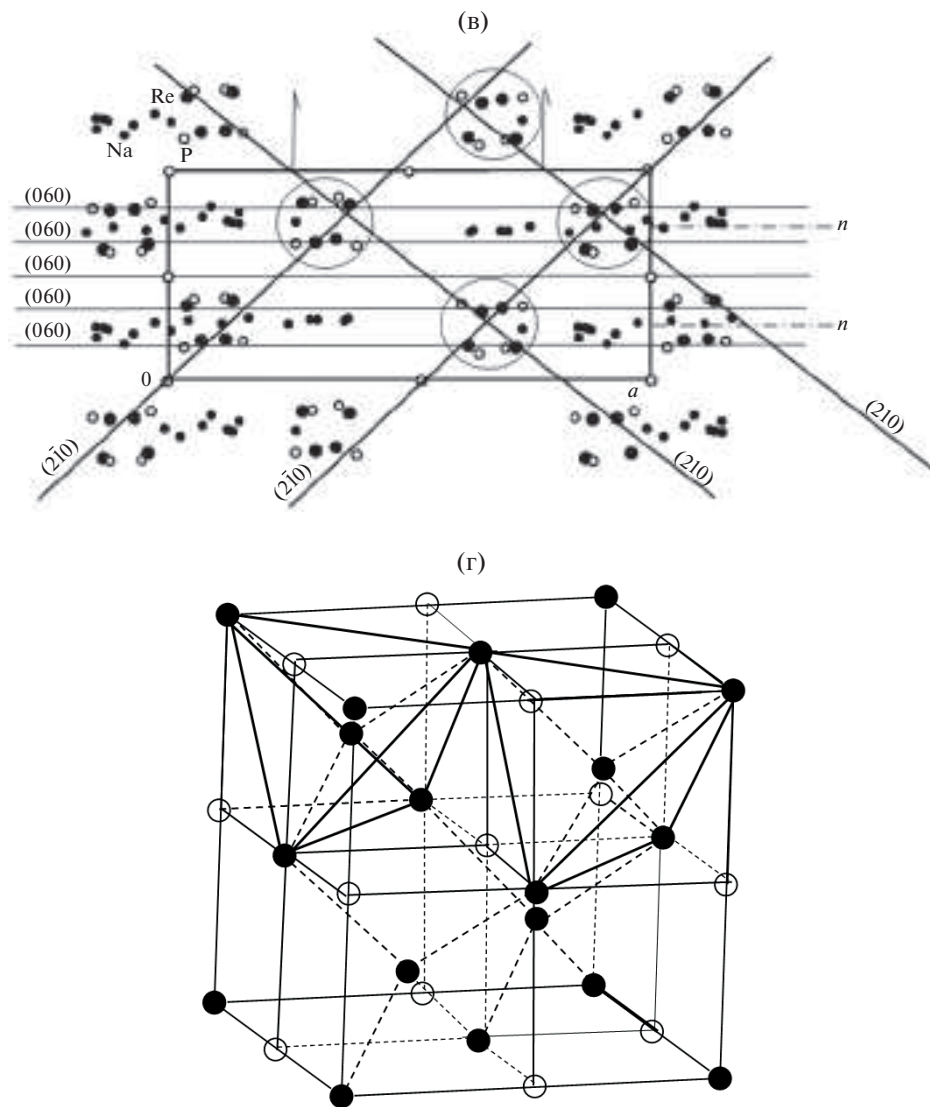


Рис. 1. Окончание

Re—Re, равным диагонали грани ($\sim 2.8 \text{ \AA}$). Подобное расположение атомов известно во многих структурах, в том числе в стабильном структурном типе алмаза в его подъячейках с ребром $a/2$ [9] (рис. 1г). Поразительно в этой структуре другое: в элементарной ячейке находятся 1152 подъячейки и только 32 атома Re, т.е. только восемь подъячеек будут содержать Re_4 -тетраэдры. И только эта $1/144$ часть обеспечивает основу стабильности структуры.

Конечно, “пустые” узлы подрешетки атомов Re могут быть частично заняты другими атомами, но они не оказывают значимого влияния на ее геометрию, которая задается параметрами кластерной Re_4 -группировки. При равномерном распределении в пространстве каждую подъячейку с Re-узлами будут отделять от такой же под-

ячейки не менее пяти пустых подъячеек по всем трем координатным осям.

Структура $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_4[\text{Ta}_6\text{I}_{12}(\text{CN}_6)]$ (II) ($Pbcn$, $Z = 4$, $a = 15.1371$, $b = 25.6277$, $c = 27.3994 \text{ \AA}$ [28]) имеет октаэдрический кластер атомов Ta (Ta—Ta $\sim 2.93 \text{ \AA}$), над каждым ребром которого на расстоянии $\sim 2.90 \text{ \AA}$ от вершин расположены атомы йода (рис. 2а). Кластеры разрежены в пространстве, заполненном почти сотней (на ячейку) атомов углерода и водорода. В табл. 3 даны сведения о плоскостях (hkl), обладающих высокими значениями F_{hkl} для разных наборов атомов, претендующих на роль “скелетных” плоскостей структуры. Как и у структуры I, обращает на себя внимание отсутствие таких плоскостей в интервале d_{hkl} от ~ 7 до $\sim 4 \text{ \AA}$. Плоскости в области больших d_{hkl} характеризуют упорядочение кластеров как изо-

Таблица 2. Параметры “скелетных” атомных подрешеток для структуры **I**

hkl	Δ^{**}	$a, b, c, \text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$
Вариант 1			
202 $\bar{2}10$ $\bar{3}01$	8	$a_I^* = 12.02$ $b_I^* = 13.96$ $c_I^* = 13.37$	$\alpha_I^* = 95.40$ $\beta_I^* = 90.69$ $\gamma_I^* = 94.87$
Вариант 2			
$\bar{2}0\bar{2}$ $0\bar{1}2$ 012	8	$a_F^* = 14.57$ $b_F^* = 17.67$ $c_F^* = 17.67$	$\alpha_F^* = 81.21$ $\beta_F^* = 84.03$ $\gamma_F^* = 84.03$
Вариант 3			
4014 060 $\bar{8}014$	1008	$a = 2.46$ $b = 1.92$ $c = 2.43$	$\alpha = 90$ $\beta = 129.67$ $\gamma = 90$
Вариант 4			
$120\bar{6}$ 060 4014	1152	$a = 2.13$ $b = 1.92$ $c = 1.90$	$\alpha = 90$ $\beta = 88.36$ $\gamma = 90$

* Параметры кубических I - и F -подъячеек.** Δ — детерминант матрицы (число узлов пересечений трех “скелетных” плоскостей).

лированных массивных групп, в области малых d_{hkl} — упорядочение отдельных атомов. Варианты определяющих структуру подрешеток атомов представлены в табл. 4. Первый, с расстояниями между узлами подрешеток $\sim 15 \text{\AA}$, фиксирует существенно деформированную кубическую F -подрешетку для группировок $[\text{Ta}_6\text{I}_{12}]$. Ее иллюстрируют проекции структуры (рис. 2б–2г). Варианты 2 и 3 демонстрируют примитивные псевдокубические совместные подрешетки тяжелых атомов тантала и йода. Структура представляет своеобразный компромисс влияния более массивных, но при меньшем числе, атомов Ta с атомами йода. Последняя подрешетка достаточно близка по геометрии к идеальным стабильным формам, особенно F -решетки варианта 4. Как и в структуре **I**, геометрия и локальная симметрия тяжелых атомов кластерной группировки, в первую очередь Ta_6 -октаэдра, диктуют основу трансляционной симметрии, единую подрешетку узлов, большая часть которых оказывается без этих атомов (так, в варианте 4 на 336 узлов приходится только 24 атома Ta или 48 атомов йода).

Таблица 3. Расчетные F_{hkl} в структуре **II** для Ta + I + P ($F_{\text{Ta+I+P}}$), (F_{Ta}), I (F_{I})

hkl	$d_{hkl}, \text{\AA}$	$F_{\text{Ta+I+P}}$	F_{Ta}	F_{I}
002	13.70	2750	1476	1388
110	13.03	1925	1035	936
111	11.77	1680	965	741
021	11.61	2311	1378	1020
112	9.44	1235	876	
023	7.44	116	878	
400	3.78	1217		763
046	3.72			1710
350	3.60			1101
008	3.42	1225		737
440	3.26		1042	1923
080	3.20	2179	758	1612
442	3.17			1080
082	3.12	1448		836
048	3.02		1457	1669
406	2.91	2343	1668	
067	2.89		1224	1511
461	2.82		1227	1296
190	2.80	1679	639	1016
427	2.66	1708		873
0101	2.55	2872	1152	1652
408	2.54	2846	1151	1630
069	2.48		1432	
517	2.38	1358	757	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты кристаллографического анализа подтверждают механизм образования структур: и тетраэдрический Re_4 -кластер, и октаэдрический Ta_6 -кластер представляют собой фрагменты высосимметричных упаковок. В кристаллизующейся среде эти зародыши (темплеты) уже имеются. Окруженные оболочками легких атомов, их центры частично (статистически) упорядочиваются системами плоских стоячих упругих волн с d_{hkl} , близкими к контактам кластер–кластер.

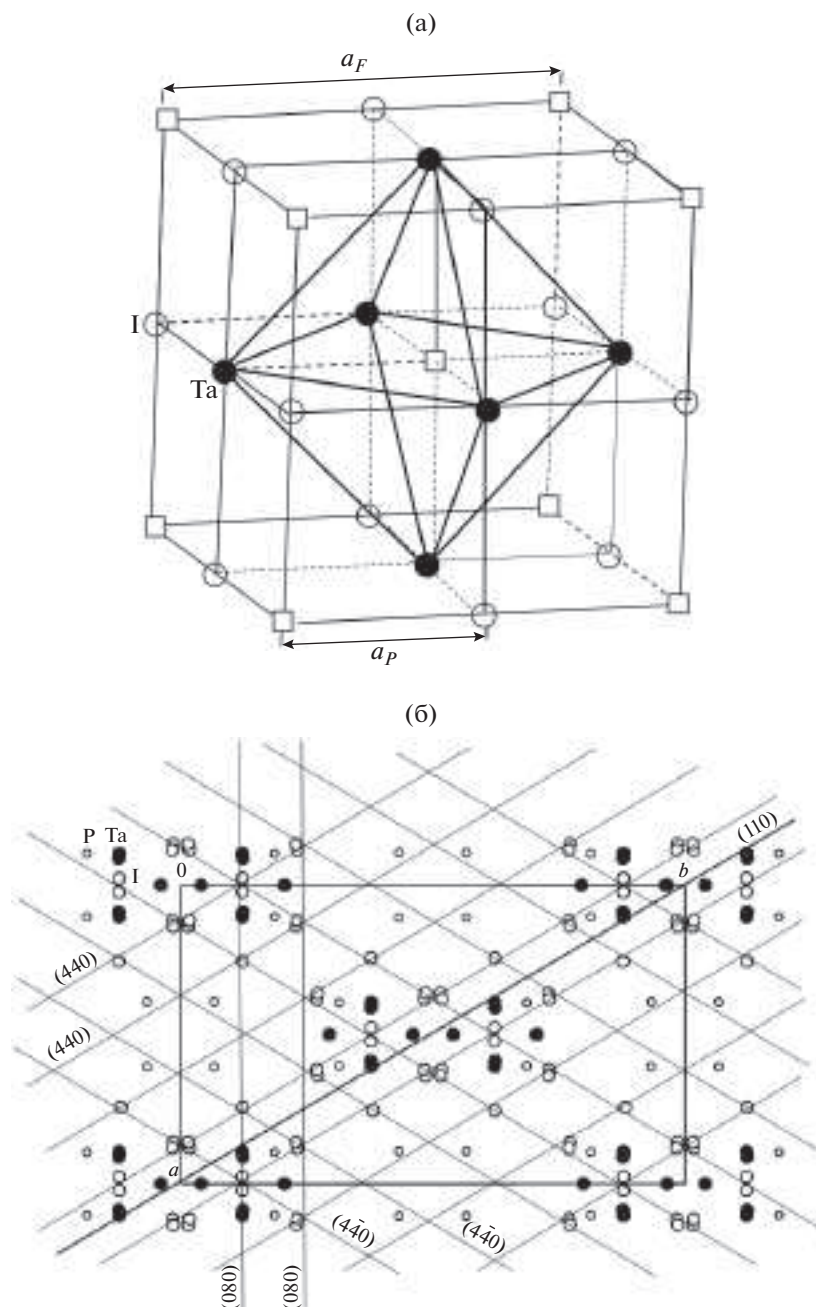


Рис. 2. Структура $[(C_6H_5)_4P]_4[Ta_6I_{12}(CN_6)]$ (II): а – кластер $[Ta_6I_{12}]$, инициирующий подрешетку узлов с псевдокубической F -ячейкой (табл. 4, вариант 4) и примитивной ячейкой с половинным ребром (табл. 4, вариант 2 и 3) (пустые квадратики – вакансии); б – ab -проекция решеток атомов Ta, I и P и ее сечения плоскостями (110) подрешетки кластеров и (440), $(4\bar{4}0)$ тяжелых атомов I, а также (080) Ta и I; в – bc -проекция и ее сечение координатными плоскостями подрешеток тяжелых атомов, а также (021) подрешетки кластеров; г – ac -проекция и ее сечение плоскостями подрешеток тяжелых атомов Ta и I.

А вот далее начинается этап когерентной сборки, принуждающий в первую очередь тяжелые атомы кластеров концентрироваться в плоскостях единых подрешеток, закладывая основу трансляционной симметрии всей структуры.

В динамике атомов кристаллизующегося вещества комплекс стоячих упругих волн, ориенти-

рованных по граням Re_4 -тетраэдра в структуре I или Ta_6 -октаэдра в структуре II, обеспечивает взаимную согласованность позиций и ориентаций соседних кластеров, даже при их удалении друг от друга. Степень изолированности Ta_6 -кластеров структуры II меньше, чем у Re_4 -тетраэдров в I. Для варианта 4 (табл. 4) на 336 подъячеек при-

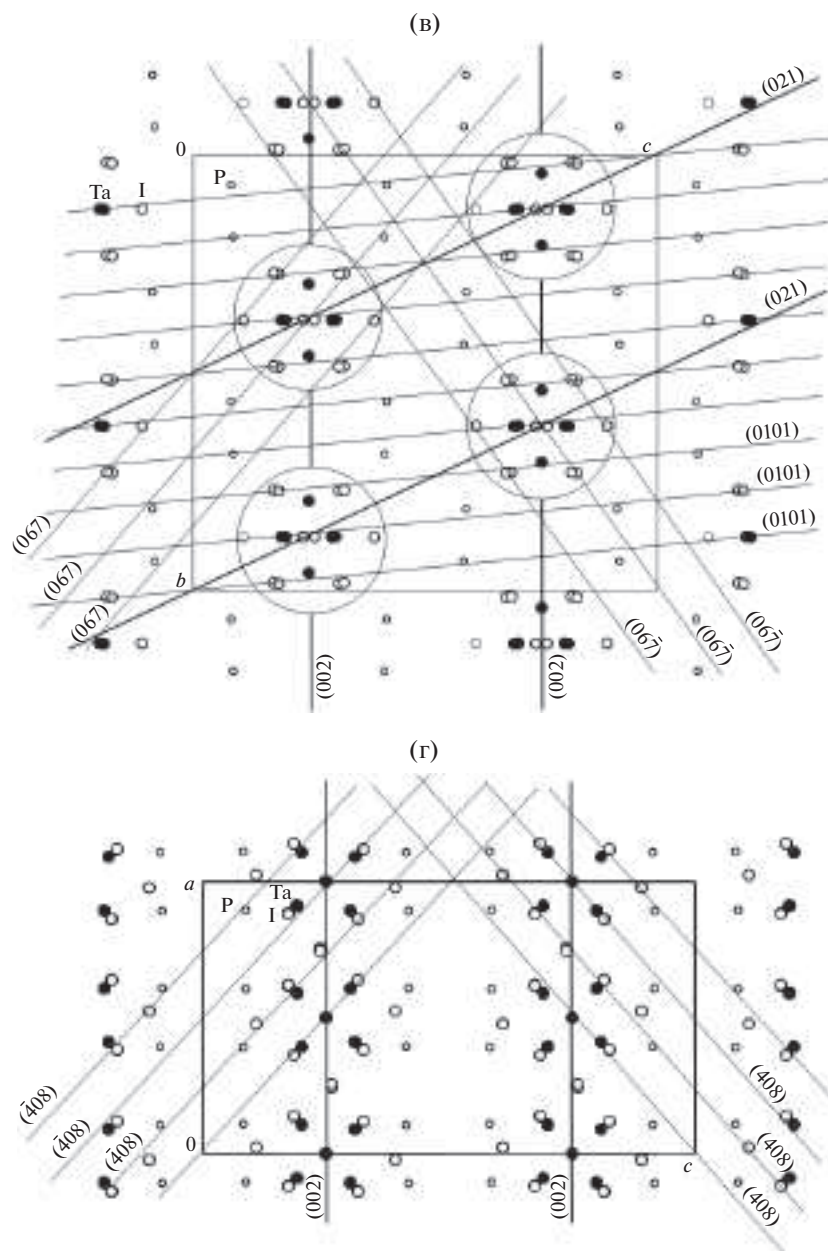


Рис. 2. Окончание

ходится 24 Ta, следовательно, в элементарной ячейке имеем четыре кубические F -подъячейки с Ta_6 -октаэдрами. Всего в элементарной ячейке их 82 (336/4), т.е. занята $\sim 1/20$ (82/4) часть. Таким образом, среднее расстояние между заполненными ячейками будет равно двум–трем пустым ячейкам.

Рассмотренные структуры демонстрируют ведущую роль тяжелых атомов в образовании трансляционной симметрии — принципиального отличия кристаллического состояния от других конденсированных состояний. Именно трансляционная симметрия и достигаемая при ней ста-

бильность всей атомной системы обеспечивают уникальные и практически важные свойства кристаллов (твердость, прочность и другие). Образующаяся структура сохраняет частично локальную симметрию зародышей (темплатов) атомных групп, связанных прочными химическими взаимодействиями, в том числе тяжелых атомов с легкими.

Процесс образования из хаотически ориентированных и случайно расположенных темплатов кристаллической структуры — когерентная сборка — реализуется по законам динамики упругих

Таблица 4. Параметры “скелетных” атомных подрешеток для структуры II

hkl	Δ^*	$a, b, c, \text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$
Вариант 1			
110 002 $0\bar{2}1$	4	$a_F^* = 15.14$ $b_F^* = 15.53$ $c_F^* = 14.62$	$\alpha_F^* = 61.91$ $\beta_F^* = 58.83$ $\gamma_F^* = 75.90$
Вариант 2			
$\bar{4}08$ 408 080	512	$a = 2.55$ $b = 2.55$ $c = 3.13$	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 95.71$
Вариант 3			
$\bar{4}08$ 408 0 10 1	640	$a = 2.56$ $b = 2.56$ $c = 2.50$	$\alpha = 93.51$ $\beta = 93.51$ $\gamma = 95.47$
Вариант 4			
$0\bar{6}\bar{7}$ $06\bar{7}$ 408	336	$a_F^* = 5.63$ $b_F^* = 5.63$ $c_F^* = 3.95$	$\alpha_F^* = 84.73$ $\beta_F^* = 84.73$ $\gamma_F^* = 95.57$

* Параметры кубических I - и F -подъячеек.** Δ — детерминант матрицы (число узлов пересечений трех “скелетных” плоскостей).

сред, где важны не столько химические характеристики атомов, сколько их массы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700313-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* // *Philosoph. Trans. Royal Soc. L., Mathemat. Phys. Sci.* 1980. V. 295. P. 553.
2. *Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // *Acta Cryst. A.* 2003. V. 59. P. 351.
3. *Eon J.-G.* // *Acta Cryst. A.* 2011. V. 67. P. 68.
4. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwig N.W. et al.* // *Nature.* 2003. V. 423. P. 705.
5. *Ockwig N.W., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M.* // *Accts. Chem. Res.* 2005. V. 38. P. 176.
6. *Yaghi O.M., O'Keeffe M., Kanatzidis M.* // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 152. P. 1.
7. *O'Keeffe M., Hyde B.G.* // *Philosoph. Trans. Royal Soc. L. Mathemat. Phys. Sci.* 1980. V. 295. P. 553.
8. *Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al.* // *Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 2533.
9. *Пирсон У.* Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977. 472 с.
10. *Крипьякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977. 288 с.
11. *Смирнова Н.Л.* О некоторых фундаментальных элементах в частях кристаллического пространства. Кристаллохимия минералов. Л.: Наука, 1981. 109 с.
12. *Близнюк Н.А., Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 33. С. 145.
13. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* *Crystallography of Modular Materials.* Oxford University Press, 2004. 400 p.
14. *Mořlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N. et al.* // *Eur. J. Mineral.* 2008. V. 20. P. 7.
15. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 4. P. 393.
16. *Борисов С.В.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
17. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 111 с.
18. *Evans N.T.* // *Perspectives Struct. Chem.* 1971. V. 4. P. 1.
19. *Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2002. Т. 43. № 4. С. 664.
20. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журнал структур. химии.* 2014. Т. 55. № 3. С. 500.
21. *Нутан М.* // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. P. 8049.
22. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
23. *Пронин А.С., Брылев К.А., Штребеле М. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2021. Т. 62. № 7. С. 1157.
24. *Brandenburg K.* *DIAMOND.* 2012. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
25. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // *Журн. структур. химии.* 2019. Т. 60. № 8. С. 1243.
26. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
27. *Shamshurin M.V., Mikhaylov M.A., Sukhikh T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 9028.