УДК 548.12

ЧИСЛО ПОРОЖДАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ КРИСТАЛЛА

Э.Э. Лорд, А.М. Банару

(кафедра физической химии; e-mail: banaru@phys.chem.msu.ru)

На основе мощности |*g*| минимального набора порождающих элементов *g* пространственной группы *G* сконструирован численный параметр *Q* (критическое координационное число), характеризующий наименьшее число контактов, достаточное для формирования данной структуры. По разработанному алгоритму произведен расчет |*g*| для пространственных групп низших сингоний. Выведены структурные классы кристаллов, отвечающие *Q* = 1. Проведен отбор соответствующих структур в Кембриджском банке данных (CSD), рассмотрены типичные представители.

Ключевые слова: *кристалл, пространственная группа, порождающий элемент, координационное число.*

Существует множество теоретических подходов к описанию кристаллических структур. Большинство нековалентных кристаллов могут быть описаны как шаровые упаковки с высокими координационными числами (12 для плотнейшей упаковки одинаковых шаров). Уже давно этот подход применяется в неорганической химии через систему ионных радиусов [1], а в органической химии – с помощью ван-дер-ваальсовых сфер [2]. Во втором случае оперируют так называемым молекулярным координационным числом (МКЧ), т.е. числом молекул, касающихся данной молекулы, которое чаще всего равно 12, и значительно реже – 10 или 14.

Более современный подход основан на анализе бесконечного графа (сетки), вершины которого отвечают структурным единицам кристалла (атомам, ионам, молекулам), а ребра соответствуют либо невалентным контактам (если только кристалл не ковалентный), либо ковалентным связям [3]. Каждой кристаллической структуре ставится в соответствие сетка определенной топологии. Систематическое рассмотрение таких сетей может быть успешным даже для такого сложного класса структур, как цеолиты [4]. Анализ бесконечных сеток тесно связан с понятием фактор-графа [5], который представляет кристалл в лаконичной форме. Для более широкого знакомства с различными подходами к описанию кристаллических структур мы рекомендуем книгу Лорда с соавторами [6].

К сожалению, описание кристаллической структуры само по себе не содержит информации об ее формировании. Существующие модели кристаллообразования излишне абстрактны. Так, в модели образования критического зародыша [7] за формирование первичного агрегата отвечает абстрактный тектон A:

$$A + A = A_2,\ A_2 + A = A_3...$$

Зададимся вопросом, а можно ли извлечь хоть какую-то информацию о механизме образования кристалла, располагая лишь описанием его структуры. Очевидно, что некоторые взаимодействия внутри него играют ключевую роль в его образовании (например, сильные водородные связи), тогда как более слабые взаимодействия играют меньшую роль и формируются вынужденно (например, «гидрофобные» контакты Hal…Hal, исследованные Гриневой с соавторами [8]). Однако при опубликовании рентгеноструктурных данных сохраняется традиция рассматривать все короткие контакты как одинаково важные.

Критическое координационное число

По аналогии с известным из коллоидной химии понятием критического зародыша (зародыша наименьшего размера, начиная с которого кристаллизация протекает спонтанно) мы ввели такое понятие, как критическое координационное число (Q) [9] – наименьшее число контактов между структурными единицами, достаточное для формирования кристалла путем заполнения всех точек пространства, симметрически эквивалентных занятым первоначально (эти точки соответствуют эквивалентным минимумам на поверхности потенциальной энергии). Кристалл представляет собой систему структурных единиц, имеющих одинаковое окружение в сфере некоторого конечного радиуса [10]. Следовательно, совсем не обязательно апеллировать к бесконечности и периодичности кристалла, чтобы определить его. Окружив исходную структурную единицу Q контактами, мы просто размножаем их в соответствии с симметрией потенциальной энергии, которую задает исходный контакт, и повторяем эту процедуру для каждой структурной единицы окружения, а затем для окружения этого окружения и т.д., тогда кристалл целиком воспроизведется.

Было показано [9], что в моносистемном кристалле (с единственной симметрической системой занятых позиций)

$$Q = |g| - |p|, \quad (1)$$

где $|g|$ – мощность минимального набора порождающих элементов пространственной группы G кристалла, $|p|$ – мощность минимального набора порождающих элементов точечной группы P, соответствующей занятой в кристалле орбите. При добавлении еще одной орбиты (например, когда речь идет о сокристалле) Q возрастает на единицу, однако, если дополнительная орбита не является общей, Q уменьшается в соответствии с симметрией этой орбиты. В общем случае

$$Q = |g| + Z' - 1 - \sum_{i=1}^{Z'} |p_i|, \quad (2)$$

где Z' – число неэквивалентных занятых орбит, $|p_i|$ – мощность минимального набора порождающих элементов их точечных групп. Для сокристалла, в котором формульная единица нередко соответствует единой структурной единице, вместо уравнения (2) допустимо использовать (1).

Число порождающих элементов группы

Известно, что число порождающих элементов $|p|$ точечной группы P может быть равно лишь одному, двум или трем [11]. Число же порождающих элементов $|g|$ пространственной группы G находится в интервале от двух до шести включительно. Это число не может быть меньше двух, так как в противном случае единственному элементу было бы не с чем сочетаться (кроме единичного элемента) и образовывать данную пространственную группу, и не может превышать шести, так как в каждом из трех координатных направлений возможен лишь один порождающий элемент кристаллографического класса и один – группы трансляций.

Расчет $|g|$ для пространственных групп представляет собой интересную задачу, до настоящего момента решенную лишь в двумерном пространстве [12]. Сложность решения состоит в том, что не выработан четко обоснованный алгоритм вывода минимального набора порождающих элементов. Представляется, что число возможных алгоритмов весьма велико, но исчислимо. Самым интуитивно очевидным алгоритмом является следующий. Как известно, элементы, отраженные в международном символе пространственной группы, являются порождающими элементами, но далеко не всегда образуют *минимальный* набор. Из символа извлекаются центрирующие трансляции, затем операции вращений со сдвигом, порождающие и трансляции вдоль соответствующих направлений, наконец, все вращения, ими не порожденные. Этот набор элементов и будет минимальным.

Другой алгоритм реализован в настоящей работе и основан на рассмотрении элементов симметрии, расположенных в пределах независимой области пространственной группы. Порождающими оказываются те элементы, которые необходимы для построения независимых областей группы, смежных с исходной. В табл. 1 представлен минимальный набор, полученный таким способом для всех пространственных групп низших сингоний (триклинной, моноклинной и ромбической).

Структуры с Q =1

Большой интерес вызывают структуры с минимально возможным критическим координационным числом Q = 1. Фактически они построены на взаимно эквивалентных контактах единственного типа. В процессе кристаллизации эти структуры образовались бы, даже если бы каждая структурная единица формировала лишь единственный контакт с другой структурной единицей, а все остальные контакты возникали бы спонтанно. Действительно ли в структурах с Q = 1 можно выделить один контакт, очевидно доминирующий над остальными, вероятно, наиболее аттрактивный? Для проверки этого предположения мы использовали данные Кембриджского банка структурных данных (CSD) [13] по структурам низших сингоний.

Как уже говорилось выше, если за структурную единицу кристалла принять совокупность симметрически независимых структурных единиц, к ней допустимо применить формулу (1). При Q = 1 возможны следующие пары значений $|g|$ и $|p|$: 2 и 1, 3 и 2, 4 и 3. Среди групп с $|g|$ = 2 (табл. 1) только $Fdd2$ имеет частную позицию, ей соответствует структурный класс [14] $Fdd2$, Z = 8(2). Для групп с $|g|$ = 3 значения $|p|$ = 2 невозможны в классе $mm2$ (здесь есть лишь один порождающий элемент), а для групп с $|g|$ = 4 значения $|p|$ = 3 возможны только в классе mmm (лишь в нем есть три порождающих элемента). Наличие структурных классов, удовлетворяющих уравнению (1), проверяли по Международным таблицам по кристаллографии [15]. Отбор структур в CSD проводили из тех записей, содержащих координаты атомов, где отсутствуют

Таблица 1

Минимальный набор порождающих элементов пространственных групп (ПГ) низших сингоний. X, Y, Z – трансляции [x + 1, y, z], [x, y + 1, z], [x, y, z + 1]; W – центрирующая трансляция [x + ½, y + ½ , z] (и сопутствующие ей) для гранецентрированной, [x + ½, y + ½ , z + ½] для объемноцентрированной; остальные обозначения объяснены в таблице. Порождающие уравнения генерируют X, Y, Z и W

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
1	*P*1	X, Y, Z		
2	$P\bar{1}$	X, Y, Z, I	$I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$	
3	*P*2	X, Y, Z, R	$R = [\bar{x}, y, \bar{z}]$	
4	$P2_1$	X, Z, S	$S = [\bar{x}, y + ½, \bar{z}]$	$Y = S^2$
5	*C*2	Z, R, S	$R = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $S = [\bar{x} + ½, y + ½, \bar{z}]$	$X = SRS^{-1}R$ $Y = S^2$ $W = SR$
6	*Pm*	M_1, M_2, X, Z	$M_1 = [x, \bar{y}, z]$ $M_2 = [x, \bar{y} + 1, z]$	$Y = M_2M_1$
7	*Pc*	X, Y, C	$C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$Z = C^2$
8	*Cm*	Z, M, A	$M = [x, \bar{y}, z]$ $A = [x + ½, \bar{y} + ½, z]$	$X = A^2$ $Y = A^{-1}MAM$ $W = AM$
9	*Cc*	W, C	$W = [x + ½, y + ½, z]$ $C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$X = WCWC^{-1}$ $Y = WCW^{-1}C^{-1}$ $Z = C^2$
10	*P*2/*m*	Z, M_1, M_2, R_1, R_2	$M_1 = [x, \bar{y}, z]$ $M_2 = [x, \bar{y} + 1, z]$ $R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z}]$	$X = R_2R_1$ $Y = M_2M_1$
11	$P2_1/m$	Z, M, I_1, I_2	$M = [x, \bar{y} + ½, z]$ $I_1 = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$ $I_2 = [\bar{x} + 1, \bar{y}, \bar{z}]$	$X = I_2I_1$ $Y = (MI_1)^2$
12	*C*2/*m*	Z, M, R, I	$M = [x, \bar{y}, z]$ $R = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, \bar{z}]$	$X = (IR)^2$ $Y = (IM)^2$ $W = IRM$
13	*P*2/*c*	Y, R_1, R_2, C	$R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z} + ½]$ $C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$X = R_2R_1$ $Z = C^2$
14	$P2_1/c$	X, S, I	$S = [\bar{x}, y + ½, \bar{z} + ½]$ $I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$	$Y = S^2$ $Z = (SI)^2$

Продолжение табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
15	*C*2/*c*	R, S, C	$R = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $S = [\bar{x} + ½, y + ½, \bar{z} + ½]$ $C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$X = SRS^{-1}R$ $Y = S^2$ $Z = C^2$ $W = SR$
16	*P*222	X, Y, Z, R_1, R_2	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$	
17	*P*222$_1$	Y, R_1, R_2, R_3	$R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z} + ½]$ $R_3 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$	$X = R_2R_1$ $Z = (R_1R_3)^2$
18	*P*2$_1$2$_1$2	Z, R, S	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $S = [x + ½, \bar{y} + ½, \bar{z}]$	$X = S^2$ $Y = (S^{-1}R)^2$
19	*P*2$_1$2$_1$2$_1$	S_1, S_2	$S_1 = [x + ½, \bar{y} + ½, \bar{z}]$ $S_2 = [\bar{x}, y + ½, \bar{z} + ½]$	$X = S_1{}^2$ $Y = S_2{}^2$ $Z = (S_1S_2)^2$
20	*C*222$_1$	R_1, R_2, S	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z} + ½]$ $S = [x + ½, \bar{y} + ½, \bar{z}]$	$X = S^2$ $Y = SR_1S^{-1}R_1$ $Z = (R_2R_1)^2$ $W = SR_1$
21	*C*222	Z, R_1, R_2, R_3	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $R_3 = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, z]$	$X = (R_3R_2)^2$ $Y = (R_3R_1)^2$ $W = R_3R_2R_1$
22	*F*222	R_1, R_2, R_3, R_4	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $R_3 = [x, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$ $R_4 = [\bar{x} + ½, y, \bar{z} + ½]$	$X = (R_3R_4R_2)^2$ $Y = (R_3R_4R_1)^2$ $Z = (R_4R_1)^2$ $W = R_4R_3R_2R_1$
23	*I*222	R_1, R_2, S	$R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $S = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, z + ½]$	$X = (R_1S)^2$ $Y = (R_2S)^2$ $Z = S^2$ $W = SR_1R_2$
24	*I*2$_1$2$_1$2$_1$	R_1, R_2, R_3	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [\bar{x} + ½, y, \bar{z}]$ $R_3 = [\bar{x}, \bar{y} + ½, z]$	$X = (R_2R_3)^2$ $Y = (R_3R_1)^2$ $Z = (R_1R_2)^2$ $W = R_1R_2R_1R_3R_1$
25	*Pmm*2	Z, M_1, M_2, M_3, M_4	$M_1 = [x, \bar{y}, z]$ $M_2 = [\bar{x}, y, z]$ $M_3 = [x, \bar{y} + 1, z]$ $M_4 = [\bar{x} + 1, y, z]$	$X = M_4M_2$ $Y = M_3M_1$
26	*Pmc*2$_1$	Y, M_1, M_2, C	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [\bar{x} + 1, y, z]$	$X = M_2M_1$ $Z = C^2$

Продолжение табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
27	*Pcc*2	Y, R_1, R_2, C	$R_1 = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, \bar{y}, z]$ $C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$X = R_2R_1$ $Z = C^2$
28	*Pma*2	Z, M, R_1, R_2	$M = [\bar{x} + –½, y, z]$ $R_1 = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $R_2 = [\bar{x}, \bar{y} + 1, z]$	$X = (R_1M)^2$ $Y = R_2R_1$
29	*Pca*2_1	Y, A, C	$A = [x + ½, \bar{y}, z]$ $C = [\bar{x} + ½, y, z + ½]$	$X = A^2$ $Z = C^2$
30	*Pnc*2	X, R, C	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $C = [x, \bar{y} + ½, z + ½]$	$Y = CRC^{-1}R$ $Z = C^2$
31	*Pmn*2_1	Y, M, S	$M = [\bar{x} + ½, y, z]$ $S = [\bar{x} + ½, \bar{y}, z + ½]$	$X = SMS^{-1}M$ $Z = S^2$
32	*Pba*2	Z, A, B	$A = [x + ½, \bar{y} + ½, z]$ $B = [\bar{x} + ½, y + ½, z]$	$X = A^2$ $Y = B^2$
33	*Pna*2_1	A, S	$A = [x + ½, \bar{y} + ½, z]$ $S = [\bar{x}, \bar{y}, z + ½]$	$X = A^2$ $Y = ASA^{-1}S$ $Z = S^2$
34	*Pnn*2	Z, R, N	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $N = [x + ½, \bar{y} + ½, z + ½]$	$X = N^2Z^{-1}$ $Y = (NR)^2Z^{-1}$
35	*Cmm*2	Z, M_1, M_2, R	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $R = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, z]$	$X = (RM_1)^2$ $Y = (RM_2)^2$ $W = RM_1M_2$
36	*Cmc*2_1	M, B, C	$M = [\bar{x}, y, z]$ $B = [\bar{x} + ½, y + ½, z]$ $C = [x, \bar{y}, z + ½]$	$X = BMB^{-1}M$ $Y = B^2$ $Z = C^2$ $W = BM$
37	*Ccc*2	R_1, R_2, C	$R_1 = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $R_2 = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, z]$ $C = [\bar{x} + ½, y, z + ½]$	$X = CR_1C^{-1}R_1$ $Y = R_2R_1CR_2R_1C^{-1}$ $Z = C^2$ $W = R_2R_1$
38	*Amm*2	M_1, M_2, M_3, C	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y} + 1, z]$ $M_3 = [\bar{x} + 1, y, z]$ $C = [x, \bar{y} + ½, z + ½]$	$X = M_3M_1$ $Y = M_2CM_2C^{-1}$ $Z = C^2$ $W = CM_1$

Продолжение табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
39	*Abm*2	R_1, R_2, M, C	$R_1 = [\bar{x}, \bar{y}, z]$	$X = R_2R_1$
			$R_2 = [\bar{x}+1, \bar{y}, z]$	$Y = (MR_1)^2$
			$M = [x, \bar{y}+½, z]$ $C = [x, \bar{y}, z+½]$	$Z = C^2$ $W = MC$
40	*Ama*2	R, M, S	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $M = [\bar{x}+½, y, z]$ $S = [\bar{x}, \bar{y}+½, z+½]$	$X = (MR)^2$ $Y = SRS^{-1}R$ $Z = S^2$ $W = SR$
42	*Fmm*2	M_1, M_2, R, C	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $R = [\bar{x}+½, \bar{y}+½, z]$ $C = [\bar{x}+½, y, z+½]$	$X = (RM_1)^2$ $Y = (RM_2)^2$ $Z = C^2$ $W_1 = RM_2C$ $W_2 = RM_1C$ $W_3 = RM_1M_2$
43	*Fdd*2	R, D	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $D = [x+¼, \bar{y}+¼, z+¼]$	$X = (DRD)^{-2}D^4$ $Y=DRDR(DRD)^{-1}R$ $Z = (DRD)^2$ $W = D^2(DRD)R$
44	*Imm*2	M_1, M_2, S	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $S = [\bar{x}+½, \bar{y}+½, z+½]$	$X = SM_1S^{-1}M_1$ $Y = SM_2S^{-1}M_2$ $Z = S^2$ $W = SM_1M_2$
45	*Iba*2	A, B, S	$A = [x+½, \bar{y}+½, z]$ $B = [\bar{x}+½, y+½, z]$ $S = [\bar{x}+½, \bar{y}+½, z+½]$	$X = A^2$ $Y = B^2$ $Z = S^2$ $W = BSA$
46	*Ima*2	R, M, C	$R = [\bar{x}, \bar{y}, z]$ $M = [\bar{x}+½, y, z]$ $C = [x, \bar{y}+½, z]$	$X = (RM)^2$ $Y = CRC^{-1}R$ $Z = C^2$ $W = CRM$
47	*Pmmm*	M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [\bar{x}+1, y, z]$ $M_3 = [x, \bar{y}+1, z]$ $M_4 = [x, \bar{y}, z]$ $M_5 = [x, y, \bar{z}]$ $M_6 = [x, y, \bar{z}+1]$	$X = M_2M_1$ $Y = M_3M_4$ $Z = M_6M_5$

Продолжение табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
48	*Pnnn*	X, N_1, N_2, N_3	$N_1 = [\bar{x} + ½, y + ½, z + ½]$ $N_2 = [x + ½, \bar{y} + ½, z + ½]$ $N_3 = [x + ½, y + ½, \bar{z} + ½]$	$Y = X^{-1}N_3^{\ 2}$ $Z = X^{-1}N_2^{\ 2}$
49	*Pccm*	R_1, R_2, R_3, R_4, M	$R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z} + ½]$ $R_3 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z} + ½]$ $R_4 = [x, y, \bar{z} + ½]$ $M = [x, y, \bar{z}]$	$X = R_3R_1$ $Y = R_4R_2$ $Z = R_1MR_1M$
50	*Pban*	Z, R_1, R_2, I	$R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, \bar{z}]$	$X = (IR_1)^2$ $Y = (IR_2)^2$
51	*Pmma*	$M_!, M_2, M_3, R_1, R_2$	$M_1 = [\bar{x} + ½, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $M_3 = [x, \bar{y} + 1, z]$ $R_1 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x} + 1, y, \bar{z} + 1]$	$X = (R_1M_1)^2$ $Y = M_3M_2$ $Z = R_2R_1$
52	*Pnna*	R_1, R_2, I	$R_1 = [\bar{x} + ½, \bar{y}, z]$ $R_2 = [x, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$ $I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$	$X = (IR_1)^2$ $Y = (R_2R_1)^2$ $Z = R_1R_2R_1IR_2I$
53	*Pmna*	M, R_1, R_2, R_3	$M = [\bar{x}, y, z]$ $R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [x, \bar{y} + 1, \bar{z}]$ $R_3 = [\bar{x} + ½, y, \bar{z} + ½]$	$X = (R_3M)^2$ $Y = R_2R_1$ $Z = (R_3R_1)^2$
54	*Pcca*	R_1, R_2, R_3, C	$R_1 = [\bar{x} + ½, \bar{y}, z]$ $R_2 = [\bar{x} + ½, \bar{y} + 1, z]$ $R_3 = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $C = [\bar{x} + ½, y, z + ½]$	$X = (R_1R_3)^2$ $Y = R_2R_1$ $Z = C^2$
55	*Pbam*	M_1, M_2, A, B	$M_1 = [x, y, \bar{z}]$ $M_2 = [x, y, \bar{z} + 1]$ $A = [x + ½, \bar{y} + ½, z]$ $B = [\bar{x} + ½, y + ½, z]$	$X = A^2$ $Y = B^2$ $Z = M_2M_1$
56	*Pccn*	R, I, C	$R = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, z]$ $I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$ $C = [x, \bar{y} + ½, z + ½]$	$X = (RCI)^2$ $Y = (CI)^2$ $Z = C^2$

Продолжение табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
57	*Pbcm*	X, M, R, I	$M = [x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}]$ $R = [x, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}]$ $I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$	$Y = (IR)^2$ $Z = (MI)^2$
58	*Pnnm*	M, S_1, S_2	$M = [x, y, \bar{z}]$ $S_1 = [x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}]$ $S_2 = [\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}]$	$X = S_1^2$ $Y = S_2^2$ $Z = S_1 M S_1^{-1} M$
59	*Pmmn*	Z, M_1, M_2, I	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $I = [\bar{x}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}]$	$X = (IM_1)^2$ $Y = (IM_2)^2$
60	*Pbcn*	S_1, S_2, B	$S_1 = [x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}]$ $S_2 = [\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}]$ $B = [\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z]$	$X = S_1^2$ $Y = B^2$ $Z = S_2^2$
61	*Pbca*	A, B, C	$A = [x + \frac{1}{2}, y, \bar{z} + \frac{1}{2}]$ $B = [\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z]$ $C = [x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}]$	$X = A^2$ $Y = B^2$ $Z = C^2$
62	*Pnma*	M, I, S	$M = [x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z]$ $I = [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$ $S = [\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}]$	$X = (SI)^2$ $Y = (MI)^2$ $Z = S^2$
63	*Cmcm*	M_1, M_2, R, I	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, y, \bar{z} + \frac{1}{2}]$ $R = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}]$	$X = (IM_1)^2$ $Y = (RI)^2$ $Z = (IM_2)^2$ $W = IM_1R$
64	*Cmca*	M, R, I, C	$M = [\bar{x}, y, z]$ $R = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \bar{z}]$ $C = [x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}]$	$X = (IM)^2$ $Y = (IR)^2$ $Z = C^2$ $W = IMR$
65	*Cmmm*	M_1, M_2, M_3, M_4, R	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $M_3 = [x, y, \bar{z}]$ $M_4 = [x, y, \bar{z} + 1]$ $R = [\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z]$	$X = (RM_1)^2$ $Y = (RM_2)^2$ $Z = M_4M_3$ $W = RM_1M_2$
66	*Cccm*	M, R_1, R_2, R_3	$M = [x, y, \bar{z}]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z} + \frac{1}{2}]$ $R_3 = [\bar{x}, \bar{y}, z]$	$X = (R_3R_1)^2$ $Z = (R_1M)^2$ $W = R_3R_1R_2$
67	*Cmma*	Z, M_1, M_2, R_1, R_2	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}. \frac{1}{2}, z]$ $R_1 = [\bar{x} + \frac{1}{2}, y, \bar{z}]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$	$X = (R_1M_1)^2$ $Y = (M_2R_2)^2$ $W = R_1R_2M_1M_2$

Окончание табл.

Номер ПГ	Символ ПГ	Минимальный набор порождающих элементов	Обозначения	Порождающие уравнения
68	*Ccca*	R_1, R_2, R_3, C	$R_1 = [x, \bar{y}, z]$ $R_2 = [\bar{x}, y, z]$ $R_3 = [x + ½, y + ½, \bar{z}]$ $C = [x, \bar{y} + ½, z + ½]$	$X = (R_3R_1)^2$ $Y = (R_3R_2)^2$ $Z = C^2$ $W = R_3R_2R_1$
69	*Fmmm*	M_1, M_2, M_3, R_1, R_2	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $M_3 = [x, y, \bar{z}]$ $R_1 = [\bar{x} + ½, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [x, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$	$X = (R_1M_1)^2$ $Y = (R_2M_2)^2$ $Z = (R_1M_3)^2$ $W = R_1R_2M_2M_1$
70	*Fddd*	R_1, R_2, I	$R_1 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$ $R_2 = [\bar{x}, y, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + ¼, \bar{y} + ¼, \bar{z} + ¼]$	$X = (IR_2IR_3)^2$ $Y = (IR_3IR_2)^2$ $Z = (IR_1IR_2)^2$ $W_1 = (IR_1)^2$ $W_2 = (IR_2)^2$ $W_3 = (IR_3)^2$
71	*Immm*	M_1, M_2, M_3, I	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y}, z]$ $M_3 = [x, y, \bar{z}]$ $I = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$	$X = (IM_1)^2$ $Y = (IM_2)^2$ $Z = (IM_3)^2$ $W = IM_3M_2M_1$
72	*Ibam*	M, R_1, R_2, I	$M = [x, y, \bar{z}]$ $R_1 = [\bar{x}, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z} + ½]$ $I = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$	$X = (IR_1)^2$ $Y = (IR_2)^2$ $Z = (IM)^2$ $W = IMR_2R_1$
73	*Ibca*	A, B, C, I	$A = [x + ½, y, \bar{z} + ½]$ $B = [\bar{x} + ½, y + ½, z]$ $C = [x, \bar{y} + ½, z + ½]$ $I = [\bar{x} + ½, \bar{y} + ½, \bar{z} + ½]$	$X = A^2$ $Y = B^2$ $Z = C^2$ $W = IC^{-1}BA$
74	*Imma*	M_1, M_2, R_1, R_2	$M_1 = [\bar{x}, y, z]$ $M_2 = [x, \bar{y} + ½, z]$ $R_1 = [\bar{x} + ½, y, \bar{z} + ½]$ $R_2 = [x, \bar{y}, \bar{z}]$	$X = (R_1M_1)^2$ $Y = (M_2R_2)^2$ $Z = (R_1R_2)^2$ $W = R_1M_1M_2R_2$

ошибки и неупорядоченности. Конкретный структурный класс задавался соответствующим числом Z формульных единиц в элементарной ячейке и числом Z' формульных единиц в ее независимой части.

Полученное распределение отобранных структур по классам представлено в табл. 2. Самым представительным является класс $Fdd2$, Z = 8(2), около 70% таких структур гомомолекулярны (т.е. их структурные единицы в химическом смысле одинаковы). Общее число структур других классов гораздо меньше, и лишь около 40% из них гомомолекулярны. При кристаллизации гетеромолекулярных структур с Q = 1, вероятно, вначале формируется гетероагрегат (например, органическая молекула сольватируется), а уже затем гетероагрегаты объединяются эквивалентными контактами.

К структурному классу $Fdd2$, Z = 8(2) относятся некоторые низкомолекулярные сульфаты, например, диметилсульфат (CSD-рефкод VEGNAX01), имеющий каркасную структуру, которая сформирована эквивалентными укороченными контактами Me…O=S (расстояние H…O 2,4 Å). Другими представителями этого класса являются этиленсульфат (ETHSUL) и изоструктурный ему виниленсульфат (VINLSU), однако здесь нет явных укороченных контактов. Еще одна интересная структура, дихлорофторметан (SOPYUR), имеет каркас коротких взаимодействий Cl…F 3,1 Å, а в диметилсульфондиимине (DMSDIM01) каркас образован водородными связями NH…NH.

В классе $Fdd2$, Z = 8(2) есть примеры, опровергающие наше предположение о том, что самый сильный структурообразующий межмолекулярный контакт должен обеспечивать каркас структуры. Таковым является 4-иодопиридин (HOFGEO), где контактами N…I в цепочку объединены молекулы, трансляционно связанные вдоль координатной оси Z (а трансляция вдоль Z не является порождающим элементом данной группы в минимальном наборе). Похожие цепочки выделяются в структуре (N,N′)-диметилмочевины (NIJHUJ01), где молекулы объединены спаренными водородными связями NH…O=C.

В других структурных классах очень часто ключевыми являются относительно слабые вандер-ваальсовы взаимодействия. Типичным примером служит структура пиразина (PYRAZI) класса $Pnnm$, Z = 2(2/m).

С увеличением мощности минимального набора порождающих элементов $|g|$ пространственной группы G увеличивается сложность структуры, поскольку растет число уникальных контактов, необходимых для формирования структуры. У пространственных групп низших сингоний чаще всего $|g|$ = 3 (30 групп) и 4 (31 группа). Кроме $|g|$ на сложность структуры влияет симметрия занятых в структуре орбит.

Самый сильный контакт между структурными единицами кристалла, как правило, отвечает порождающему элементу пространственной группы. Это указывает на то, что процесс зародышеобразования кристаллической фазы стремится произойти за минимальное число стадий (равное Q). Поэтому в описательном кристаллохимическом анализе, традиционно сопровождающем научную статью с сообщением о новой структуре, возможно ограничиваться рассмотрением лишь нескольких структурообразующих контактов, игнорируя второстепенные.

Таблица 2

Структурные классы низших сингоний с Q = 1

Структурный класс	Число структур в CSD	
	общее	гомомолекулярные
$Fdd2$, Z = 8(2)	480	339
$F222$, Z = 4(222)	2	0
$I222$, Z = 2(222)	21	3
$Imm2$, Z = 2(mm2)	18	8
$Pnnm$, Z = 2(2/m)	93	41
$Fddd$, Z = 8(222)	76	36
$Immm$, Z = 2(mmm)	11	5

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. Oxford, 1984.
2. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М., 1955.
3. *Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al.* // J. Solid State Chem. 2005. **178.** P. 2533.
4. *Treacy M.M.J., Randall K.H., Rao S. et al.* // Z. Kristallogr. 1997. **212.** P. 768.
5. *Thimm G.* // Acta Cryst. 2009. **A65.** P. 213.
6. *Lord E.A., Mackay A.L., Ranganathan S.* New Geometries for New Materials. Cambridge, 2006.
7. *Hulliger J.* // Angew. Chem., Int. Ed. 1994. **33.** P. 143.
8. *Grineva O.V., Zorky P.M., Rostov E.S.* // Struct. Chem. 2007. **18.** P. 443.
9. *Банару А.М.* // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2009. **50.** С. 100.
10. *Галиулин Р.В.* Кристаллографическая геометрия. М., 2005.

11. *Salthouse J.A., Ware M.J.* Point Group Character Tables and Related Data. Cambridge, 1972.
12. *Coxeter H.S.M., Moser W.O.J.* Generators and Relations for Discrete Groups. Berlin, 1957.
13. *Allen F.H.* // Acta Cryst. 2002. **B58.** P. 380.
14. *Зоркий П.М., Зоркая О.Н.* // Журн. структ. химии. 1998. **39.** С. 126.
15. International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry. International Union of Crystallography, 2006.

Поступила в редакцию 17.10.2011

THE NUMBER OF GENERATORS OF A CRYSTALLOGRAPHIC SPACE GROUP

E.A. Lord, A.M. Banaru

(Division of Physical Chemistry)

On the basis of cardinality |*g*| of a minimal generator set of a space group *G*, a numeric parameter *Q* called critical coordination number was constructed. It characterizes the least number of contacts enough for forming a given structure. With the aid of established algorithm |*g*| was calculated for trimetric space groups. Structural classes corresponding to *Q* = 1 were derived. The selection of such structures in Cambridge Structural Database was performed, and some typical representatives considered.

Key words: *crystal, space group, generator, coordination number.*

Сведения об авторах: *Лорд Эрик Энтони* – профессор факультета материаловедения Индийского института наук, Бангалор, Индия (rc_lrd@yahoo.co.in); *Банару Александр Михайлович* – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (banaru@phys.chem.msu.ru).