

ФЕДОРОВСКИЕ ГРУППЫ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СИММЕТРИИ — АЛГОРИТМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПРОСТРАНСТВА И ЭНЕРГИИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ СТАБИЛЬНЫХ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

© 2020 г. С. В. Борисов^{1,*}, С. А. Магарилл¹, Н. В. Первухина^{1,2}

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 17.10.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 01.04.2019 г.

На характерных примерах показан эффект симметричного упорядочения позиций материальных частиц (атомов, химически прочных атомных группировок), ведущий к сокращению степеней их свободы и, следовательно, к минимуму энергии системы при кристаллизации. Геометрия федоровских групп, дополненная энергетической функцией симметрии, определяет процессы в конденсированной атомной среде — “царстве кристаллов” по Е.С. Федорову. Предложены критерии сравнительной оценки стабильности, в том числе популярных в природе структурных “шаблонов” (структурных типов турмалина, апатита и др.).

DOI: 10.31857/S0023476120010051

ВВЕДЕНИЕ

Евграф Степанович Федоров обладал уникальным пространственным воображением, воссоздающим “в уме” комбинации объектов — частей пространства — и их сочетаний при разнообразных ориентациях и смещениях, диктуемых симметрией [1]. Чтобы сделать эту область более доступной, Николай Васильевич Белов с помощниками представил в “Атласе пространственных групп кубической симметрии” [2] наиболее сложные комбинации элементов симметрии с помощью специальной системы обозначений. Тем не менее представить совокупность взаимосвязанных операций симметрии в реальном пространстве таких структур удастся не каждому. А при жизни Евграфа Степановича научная элита России вообще не понимала, чем он занимается¹. За рубежом математики (А. Шенфлис) и минералоги (П. Грот) в 1896 г. избрали его членом-корреспондентом Баварской академии наук, а на

родине он стал академиком перед самой смертью [3]. Поистине *in patria natus non est propheta vocatus*!

Е.С. Федоров был убежден (и пытался убедить других), что кристаллография — не просто специфическая часть геометрии, она проявление фундаментальных особенностей материального мира, а симметрия — его особое свойство [3]. Развить эти представления в то время не представлялось возможным, поскольку рентгеноструктурный анализ — экспериментальный метод кристаллографии — делал только первые шаги.

Сейчас, опираясь на обширный экспериментальный материал, универсальный процесс упорядочения позиций атомов, сопровождающийся потерей энергии и реализацией трансляционной и иной симметрии, т.е. процесс кристаллизации, имеет смысл трактовать следующим образом [4–6]. Потеря кинетической энергии у материальных частиц предкристаллизационной фазы ведет к тому, что их индивидуальные движения трансформируются в коллективные — плоские стоячие упругие колебания разных ориентаций и частот. В узловых плоскостях стоячих волн концентрируются, взаимно смещаясь, наиболее массивные

¹ “Наука, так же как и все остальное, движется скачками. И в ней все наиболее прогрессивное встречает сопротивление, еще хуже, полное пренебрежение. Если прогрессу в других социальных областях противодействуют гонения, преследования, то здесь, как мы видим, это заменяется не менее упорным пренебрежением”. Е.С. Федоров [3], С. 205.

² Нет пророка в своем отечестве (лат.).

частицы, и это упорядочение создает предпосылки трансляционной симметрии, а также повышает стабильность за счет снижения амплитуды колебаний частиц и, следовательно, снижения их кинетической энергии. Если отвлечься от масштаба, примером одномерного трансляционного объекта будет звучащая струна, объектом с двумерной трансляционной решеткой — поверхность жидкости со стоячими волнами на ней двух ориентаций. Кристалл — объект, созданный набором стоячих упругих колебаний-волн в трех измерениях. Наибольший вклад в стабильность внесут колебания узловых плоскостей, которые заполнены максимальным числом атомов с минимальными отклонениями от узловых плоскостей. А это будут кристаллографические плоскости (hkl), дающие самые интенсивные отражения рентгеновских лучей в диапазоне межплоскостных расстояний, близких к межатомным контактам ($d_{hkl} \sim 1.5\text{--}4.0 \text{ \AA}$). Говоря условно, первый этап кристаллизации — это появление трансляционной симметрии, суть которой в том, что все разнообразные атомные конфигурации, существовавшие во всем объеме кристаллизующегося вещества, сокращаются до многократно повторяющейся конфигурации атомов в объеме одной элементарной ячейки. И это состояние в термодинамике характеризуется нулевой энтропией.

Следующий этап упорядочения позиций частиц (атомов, центров тяжести химически прочных атомных группировок типа SiO_4 -тетраэдров) уже в объеме элементарной ячейки осуществляют поворотные и винтовые оси симметрии и плоскости с зеркальными отражениями. В результате объем пространства, определяющий конфигурацию атомов данной структуры, уменьшается до объема “информационной ячейки”, фундаментального объема V^* , равного объему элементарной ячейки V_0 , деленному на порядок (кратность) федоровской группы симметрии M , т.е. на совокупность всех операций симметрии, присутствующих в элементарной ячейке [7].

Процесс трансляционного упорядочения — образование стоячих упругих волн — известен в механике материалов, обладающих тензором упругости, который в данном случае создают химические взаимодействия между атомами. Инициатором упорядочения внутри элементарной ячейки (кроме общей тенденции к сокращению степеней свободы частиц с целью уменьшения их энергии) может служить локальная симметрия стабильных атомных группировок, уже образованных в предкристаллизационной фазе вещества. Можно предполагать, что стабильность таких группировок-“темплатов” (например, тетраэдров SiO_4) обеспечена не только прочными химическими связями их атомов, но и установившейся локальной симметрией. В процессе кри-

сталлизации симметрия “темплатов” будет по мере возможности формировать и их ближайшее окружение и влиять на окончательную симметрию структуры.

Для экспериментального подтверждения изложенной выше механико-волновой концепции кристаллического состояния был разработан метод кристаллографического анализа атомных структур, главные результаты которого будут представлены ниже [4–6, 8].

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Установившаяся практика кристаллографического анализа включает в себя расчеты — по координатам базисных атомов — структурных амплитуд F_{hkl} для разных наборов атомов (обычно только катионов или только анионов, но и при необходимости иных сочетаний) с целью отбора плотноупакованных (“скелетных”) плоскостей, осуществляющих доминирующее упорядочение позиций атомов. При наличии трех и более таких плоскостей рассчитывают и анализируют параметры псевдотрансляционных подрешеток для разных наборов атомов и особенности их сочетаний в рамках истинной трансляционной решетки, а также их согласование с результирующей симметрией структуры [5, 6, 8]. За четвертьвековой период были проанализированы сотни кристаллических структур неорганических соединений разнообразных химических составов и различной симметрии. Практически во всех структурах имеют место подрешетки, доминирующие в упорядочении отдельных групп атомов — как правило, катионов и анионов — при самом “пестром” составе первых. В качестве иллюстрации покажем это на структуре природного Ag-Cu-Pb-Bi -сульфида $\text{Cu}_{3.44}\text{Ag}_{0.56}\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{S}_{13}$ (пр. гр. $Cmcm$, $Z = 4$, $a = 3.973(1)$, $b = 13.370(2)$, $c = 42.182(7) \text{ \AA}$) [9], в которой зеркальные плоскости, перпендикулярные короткой трансляции ($3.973 \text{ \AA}$), концентрируют на себе все атомы структуры.

Для катионов максимальные по плотности заполнения кристаллографические плоскости $(0\ 2\ 10)$, $(0\ \bar{2}\ 10)$ и $(2\ 0\ 0)$ служат координатными плоскостями подъячейки с параметрами [10]: $\mathbf{a}_k = 1/4\mathbf{b} + 1/20\mathbf{c}$; $\mathbf{b}_k = -1/4\mathbf{b} + 1/20\mathbf{c}$; $c_k = 1/2a = 1.99 \text{ \AA}$; $\alpha_k = \beta_k = 90^\circ$; $\gamma_k = 115.5^\circ$; ($a_k = b_k = 3.95 \text{ \AA}$). Для анионов это плоскости $(0\ 2\ 13)$, $(0\ \bar{2}\ 13)$ и $(2\ 0\ 0)$, образующие анионную подрешетку с параметрами: $\mathbf{a}_a = 1/4\mathbf{b} + 1/26\mathbf{c}$; $\mathbf{b}_a = -1/4\mathbf{b} + 1/26\mathbf{c}$; $c_a = 1/2a = 1.99 \text{ \AA}$; $\alpha_a = \beta_a = 90^\circ$; $\gamma_a = 128.28^\circ$ ($a_a = b_a = 3.72 \text{ \AA}$). Катионная подрешетка имеет в объеме элементарной ячейки 80 узлов (детерминант матрицы из индексов $\{0\ 2\ 10/0\bar{2}\ 10/200\}$), анионная — 104 узла ($\det \{0\ 2\ 13/0\bar{2}\ 13/200\}$ на 52 аниона (рис. 1а, 1б). Трансляции c_k и c_a , равные $1.99 \text{ \AA}$, означают, что в

подрешетках вдоль короткой оси идет чередование занятых атомами узлов и вакантных. Следовательно, в анионной подрешетке заполнены все доступные 52 узла (рис. 1б). Такая же картина в катионной подрешетке, если учесть, что по объему малые атомы Cu заполняют всю цепочку узлов вдоль оси a с весьма короткими расстояниями Cu–Cu (~ 3 Å). Можно видеть, что упорядочение позиций как катионов, так и анионов доминирующими скелетными плоскостями весьма убедительное, и оно обеспечивает необходимое координационное окружение разных по характеру катионов (рис. 1в) в рамках истинной трансляционной ячейки, содержащей 80 катионных и 104 анионные подъячейки. Подобная картина образования трансляционной симметрии, за исключением небольшой доли структур, в которых в упорядочении позиций атомов активно участвуют две–три и более доминирующие подрешетки, характерна для соединений разного состава. Параметры подрешеток определяются минимальными контактами между соответствующими атомами в соединении, т.е. их координационным окружением. Поэтому крупный катион, например Tl^+ в сульфидах, часто входит как в катионную, так и в анионную подрешетки, улучшая регулярность последней [6]. В этом убедительное подтверждение “механической” природы кристаллизации.

Другим подтверждением этой природы служит принцип когерентной сборки атомных фрагментов при образовании кристалла [11]. Его суть в том, что обособленные группировки тяжелых атомов, даже если они сильно разбавлены легкими компонентами, определяют трансляционную симметрию. Покажем это на примере кристаллической структуры $LaBiI_6 \cdot 13H_2O$ (пр. гр. $Pna2_1$, $z = 8$, $a = 24.206$, $b = 8.406$, $c = 26.360$ Å) [12, 13]. Близкое к идеальному октаэдру координационное окружение Bi сравнительно тяжелыми анионами йода имеет четыре ориентации плоскостей треугольных граней и три ориентации центральных сечений с квадратами атомов йода. Эти фрагменты плотноупакованных плоскостей (их образуют в структуре 12 базисных атомов йода) принуждают к такому взаимному расположению BiI_6 -октаэдров в ячейке, чтобы их треугольные грани и центральные сечения (включающие еще и тяжелый катион Bi) давали единые семейства кристаллографических плоскостей. Это можно видеть, например, на xz -проекции всех атомов структуры, где плоскости (604) и $(\bar{6}04)$ с $d_{604} = 3.44$ Å создают “скелет” структуры, жестко ориентируя два кристаллографически независимых BiI_6 -октаэдра структуры в среде с 26 базисными молекулами воды, составляющими координацию другого тяжелого катиона La, также частично упорядоченного этими плоскостями (рис. 2). Обнаруженный в структурах с полианионами Кеггина и

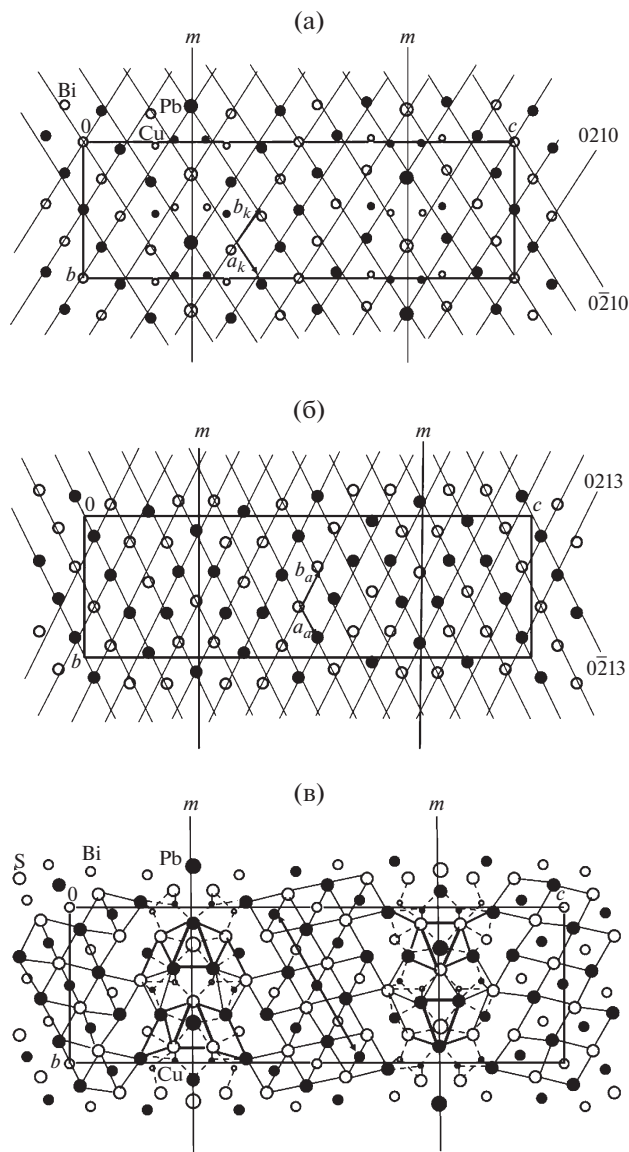


Рис. 1. Проекция структуры $Cu_{3.44}Ag_{0.56}Pb_2Bi_6S_{13}$ на плоскость yz : а – подрешетка катионов, ее узлы – точки пересечений плоскостей $(0\ 2\ 10)$ $(0\ 2\ 10)$; черные и светлые кружки – атомы на уровнях $x = 1/2$ и 0, размеры кружков уменьшаются в последовательности Pb, Bi, Ag (000), Cu; б – узлы анионной подрешетки и позиции атомов O; в – общая проекция, сплошными линиями обозначено координационное окружение Pb (тригональная призма), Bi, Ag (октаэдры), пунктирными – некоторые связи Bi–S, Pb–S, Cu–S [9].

другими подобными группировками тяжелых атомов способ их упаковки, названной когерентной, – независимое подтверждение механико-волновой концепции кристаллического состояния [6].

Завершая обсуждение механизма образования трансляционной симметрии, обратим внимание на то, что любое упорядочение конфигураций частиц плоскостями, даже с невысокой плотностью, вносит свой вклад в стабильность, варьиру-

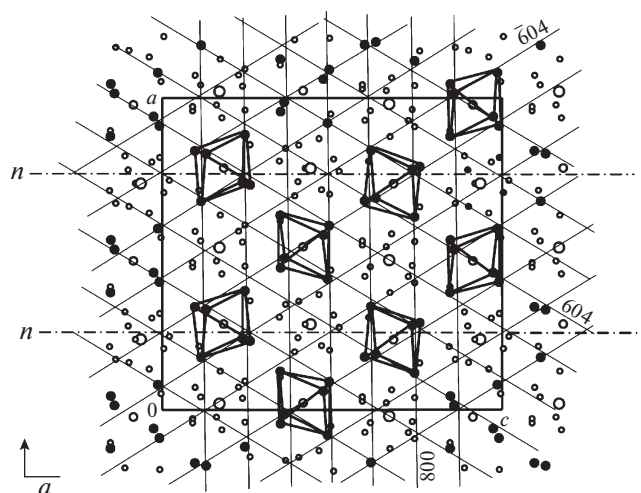


Рис. 2. Проекция структуры $\text{LaBi}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ на плоскость xz . Проекция позиций атомов йода обозначены черными кружками, La и Bi — большими и средними пустыми кружками соответственно, кислорода — малыми пустыми кружками. Тонкими линиями нанесена сетка пересечений этой проекции кристаллографическими плоскостями (604) , (604) и (008) . Жирными линиями выделены два семейства кристаллографически независимых октаэдров Bi_6 [13].

ет координаты их позиций, снижая общую энергию системы.

Операции симметрии, осуществляющие свои функции в сочетании с трансляционной симметрией (поворотные оси, зеркальные плоскости), сокращают степени свободы атомов уже в объемах элементарных ячеек кристаллических структур. На фундаментальный вопрос, что служит причиной того, что разные плотноупакованные атомами плоскости становятся связанными зеркальным отражением или поворотными осями, т.е. почему плоскости разных ориентаций становятся идентичными, сейчас еще, видимо, нет исчерпывающего ответа. Как говорилось выше, одной из причин может служить точечная симметрия стабильной атомной группировки, присутствующей в предкристаллизационной фазе вещества. Примером может служить структура окаймалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (пр. гр. $P4_2/m$, $Z = 2$, $a = 7.1248$, $c = 4.8177 \text{ \AA}$ [14, 15]). Наиболее массивный и химически прочный атомный фрагмент структуры — тетраэдр SiO_4 — своей симметрией $\bar{4}$ инициирует тетрагональную симметрию всей структуры, делая эквивалентными плотно заполненные катионами кристаллографические плоскости (130) и $(3\bar{1}0)$ (рис. 3). Кстати, менее массивный, стабильный VO_4 -тетраэдр, ориентированный своей тройной осью вдоль оси c структуры, также реализует вокруг себя локальную симметрию и псевдосимметрию с этой осью. Это видно по окружению центра VO_4 -тетраэдра катионами Ca и цен-

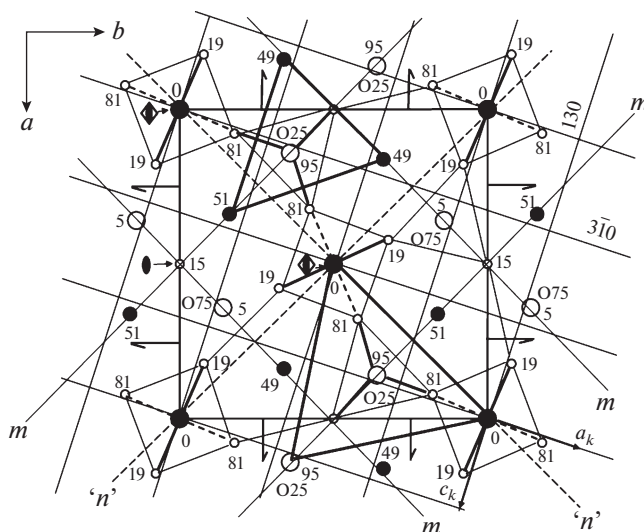


Рис. 3. Проекция структуры окаймалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ на плоскость xz ; черными кружками обозначены атомы Si (большие) и Ca, пустыми — B (большие) и O. Тонкими сплошными линиями показаны плоскости катионной подрешетки (130) и $(3\bar{1}0)$, ее векторы a_k , c_k и тетраэдры SiO_4 и VO_4 . Для подтверждения псевдосимметрии оси 3 указаны координаты z атомов в сотых долях оси c ; треугольники связанных псевдотройной осью атомов Ca, Si, B соединены жирными линиями (только два фрагмента) [15].

трами тетраэдров SiO_4 и VO_4 (рис. 3) [15]. Другие примеры связи симметрии структур с локальной симметрией стабильных атомных фрагментов обсуждаются в [16].

Логическим следствием обсуждаемой концепции должна быть большая популярность высоко-симметричных кристаллических структур, в которых максимально ограничены степени свободы составляющих их атомов. Это действительно так, как свидетельствуют каталоги кристаллических структур [17, 18]. Был сделан кристаллографический анализ типовых структур турмалина, апатита, алмаза, шпинели, сфалерита, граната, корунда и ряда других. В каждом структурном типе кристаллизуются соединения самых разных составов, в том числе твердые растворы с непрерывно меняющейся стехиометрией. Их можно считать энергетически стабильными пространственными шаблонами. Их запасы прочности допускают существенные вариации заполнения атомных позиций. За критерии стабильности были взяты фундаментальный объем V^* (минимальная часть объема элементарной ячейки, содержащая информацию о расположении атомов) и отношение числа степеней свободы атомов структуры (n_s) к количеству атомов в примитивной ячейке (n_p): $n_s/n_p = S$. За степени свободы берутся не фиксированные элементами симметрии координаты ба-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики некоторых распространенных (популярных) структурных типов [19]

Алмаз	Шпинель	Пентландит	Гранат
C $Fd\bar{3}m$ $Z = 8; a = 3.567 \text{ \AA}$ $V_0 = 45.5 \text{ \AA}^3$ $M = 192$ $V^* = 0.24 \text{ \AA}^3$ $S = 0/2 = 0$	$MgAl_2O_4$ $Fd\bar{3}m$ $Z = 8; a = 8.075 \text{ \AA}$ $V_0 = 526.54 \text{ \AA}^3$ $M = 192$ $V^* = 2.75 \text{ \AA}^3$ $S = 1/14 = 0.017$	$(Fe,Ni)_8AgS_8$ $Fm\bar{3}m$ $Z = 4; a = 10.044 \text{ \AA}$ $V_0 = 1140 \text{ \AA}^3$ $M = 192$ $V^* = 5.95 \text{ \AA}^3$ $S = 2/17 = 0.118$	$Al_2Ca_3(SiO_4)_3$ $Ia\bar{3}d$ $Z = 8; a = 11.850 \text{ \AA}$ $V_0 = 1664 \text{ \AA}^3$ $M = 96$ $V^* = 17.3 \text{ \AA}^3$ $S = 3/80 = 0.037$
Сфалерит	Корунд	Апатит	Турмалин
ZnS $F\bar{4}3m$ $Z = 4; a = 5.40608 \text{ \AA}$ $V_0 = 158 \text{ \AA}^3$ $M = 96$ $V^* = 1.64 \text{ \AA}^3$ $S = 0/2 = 0$	Al_2O_3 $R\bar{3}c$ $Z = 6; a = 4.757, c = 12.9877 \text{ \AA}$ $V_0 = 254.5 \text{ \AA}^3$ $M = 36$ $V^* = 7 \text{ \AA}^3$ $S = 2/10 = 0.2$	$Ca_5(PO_4)_3OH$ $P6_3/m$ $Z = 2; a = 9.367, c = 6.884 \text{ \AA}$ $V_0 = 525 \text{ \AA}^3$ $M = 12$ $V^* = 44 \text{ \AA}^3$ $S = 11/42 \approx 0.26$	$NaMg_3Al_6Si_6BO_{31}$ $R3m$ $Z = 3; a = 15.953, c = 7.2007 \text{ \AA}$ $V_0 = 1587 \text{ \AA}^3$ $M = 18$ $V^* = 88 \text{ \AA}^3$ $S = 31/50 \approx 0.62$

зисных атомов структуры — это характеристики, которые в данном структурном типе могут менять величину при сохранении симметрии. Первый параметр отражает уровень симметрии, второй — еще и сложность атомного состава. Чем меньше эти величины, тем в первом приближении стабильнее данная структура по сравнению с близкими по форме структурами. В табл. 1 даны эти оценочные параметры исследованных структур [19]. Как и следовало ожидать, значения V^* и S растут при усложнении атомных составов и понижении симметрии, но они будут существенно ниже, чем для структур, например, ромбических или моноклинных при сходных составах.

Принципиальный вывод из проведенных исследований заключается в том, что в конденсированных атомных системах действует фактор симметрии, создающий стабильные во времени атомные конфигурации путем лишения атомов индивидуальных степеней свободы (минимизация энергии системы) и сокращения разнообразия этих конфигураций (минимизация “информационной ячейки” пространства), что также означает сокращение степеней свободы составляющих систему объектов. Иными словами, симметрия преобразует заполненное атомами пространство, минимизируя их энергию. Без происходящей трансформации кинетической энергии индивидуальных атомов в более экономную “коллективную” энергию колебаний атомных плоскостей не понять, почему, например, вода, замерзая, увеличивает объем, т.е. удлиняет межатомные расстояния, но не поглощает при этом энергию, а напротив, отдает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Более ста лет назад Е.С. Федоров гениально показал, как материя, находясь в конденсированной атомной форме (а она может быть и в форме плазмы, и в сверхплотной форме), проходит свой путь к конечному стабильному состоянию [1]. Он это сделал, опираясь на логику геометрии, хотя интуитивно предполагал участие других факторов. Если добавить к трем координатам позиций энергию, то станет понятным, почему так происходит. Процесс управляется симметрией, в основе которой лежит механика плоских волн. Это, надо полагать, не единственный механизм получения энергетически стабильных атомных конфигураций. В живой природе, например, действует другая симметрия, по факту более совершенная. Она, в частности, так упаковывает человеческий геном (если растянуть эту атомную цепочку, она будет длиной 2 м (!)), что он легко помещается в клетках. В отличие от симметрии Федоровских групп эта симметрия, вероятно, не конечная, а непрерывно усложняющаяся. Тот факт, что для жизни нужна не только химия, т.е. содержание, но и форма — симметрия, подтверждает имевший место переход жизни от анаэробной среды к кислородной: форма этот переход “переварила”.

Предлагаемая трактовка кристаллического состояния — не от кристаллической решетки к кристаллографическим плоскостям и всему прочему, а от плоскостей к решетке — предоставляет возможность количественных расчетов с использованием теории и математического аппарата гармонических колебаний. Необходимость повы-

шенного внимания к колебательным процессам актуальна и потому, что они, возможно, лежат в основе строения материи (теория “струн” [20]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Е.С. // Симметрия правильных систем фигур. Зап. СПб. минерал. о-ва. 1891. Ч. 28. С. 1.
2. Белов Н.В., Загальская Ю.Г., Литвинская Г.П., Егоров-Тисменко Ю.К. Атлас пространственных групп кубической симметрии. М.: Наука, 1980. 68 с.
3. Шафрановский И.И., Франк-Каменецкий В.А., Долово-Добровольская Е.М. Евграф Степанович Федоров. Переписка. Неизданные и малоизвестные работы. Л.: Наука, 1991. 320 с.
4. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1001.
6. Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 393.
7. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 1. С. 118.
8. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 109 с.
9. Борисов С.В., Первухина Н.В., Куратьева Н.В. и др. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 1. С. 83.
10. Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
11. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 3. С. 500.
12. Еловик Н.А., Шестимерова Т.А., Быков М.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 7. С. 1196.
13. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1438.
14. Giuli G., Bindi L., Bonazzi P. // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 1512.
15. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 2. С. 279.
16. Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 1673.
17. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1986. 1382 p.
18. Bergerhoff G., Brown I.D. Crystallographic Databases. Chester: International Union of Crystallography, 1987.
19. Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 1. С. 81.
20. Гросс Д. Грядущие революции в фундаментальной физике. Проект “Элементы”, вторые публичные лекции по физике (25.04.2006).