

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В СОВРЕМЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

© 2022 г. С. В. Борисов^{1,*}, Н. В. Первухина¹, С. А. Магарилл¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 06.12.2021 г.

После доработки 06.12.2021 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Трактовка трансляционной симметрии как следствия образования в атомных системах комплекса стоячих плоских упругих колебаний объясняет причину стабильности кристаллического состояния. Она дополняет традиционную кристаллографию энергетической функцией пространственной симметрии, вскрывает механизмы и последовательность упорядочения позиций атомов. Стандартная методика кристаллографического анализа показана на примере структур ортоборатов: тригональной и моноклинной модификаций H_3BO_3 и гексагональной Ti_3BO_3 .

DOI: 10.31857/S0023476122040051

ВВЕДЕНИЕ

Необходимым и достаточным условием кристаллического состояния служит трансляционная симметрия, т.е. трехмерная решетка эквивалентных точек. Из этого геометрического образа стартует кристаллография, не задаваясь вопросом, каким способом он реализуется в системах материальных частиц — атомов.

Еще в 70-х годах прошлого века стали обращать внимание на особенности кристаллизации, в том числе на отдельные процессы упорядочения (или плавления) разных сортов атомов, например, катионов и анионов [1–3]. Затем был пик исследований плоских сеток атомов, известный как “решеточная химия” [4–6], но до выяснения причин образования трансляционной симметрии так и не дошли.

В 1992 г. была предложена модель динамики материальных частиц, образующих энергетически стабильное состояние [7]. В этом состоянии всевозможные конфигурации атомов в растворе или в конденсированном аморфном состоянии преобразуются в повторяющуюся в трех измерениях конфигурацию в объеме элементарной ячейки. Такое принципиальное преобразование, лишаящее атомы их индивидуальных степеней свободы (с выделением соответствующей энергии в форме теплоты кристаллизации), надо рассматривать как особое состояние вещества наравне с газообразным, жидким и аморфным. Причина стабильности этого состояния, механизмы его образования — главные вопросы кристаллографии.

В концепции [7] трансляционное упорядочение возникает, когда движения атомов при потере энергии (снижении температуры) переходят в плоские упругие стоячие волны разных направлений и длин. Каждая такая волна может корректировать позиции центров масс атомов, смещая более тяжелые к узловым точкам с нулевой амплитудой колебаний и создавая таким образом трансляцию, равную половине длины волны (снижая при этом энергию волны, т.е. стабилизируя ситуацию). Стоячие волны, собравшие в своих узловых плоскостях максимальную плотность атомов (с учетом их массы), определяют облик структуры, ее “скелет”. Любые три некопланарные плоскости с высокой плотностью позиций атомов (названные “скелетными”) дают трансляционную сетку узлов — точек пересечений, в окрестностях которых окажутся позиции атомов [8].

Спонтанный процесс совместного упорядочения захватывает атомы разных сортов, и в результате получаем истинную трансляционную ячейку, для которой предыдущие варианты упорядочения окажутся ее подъячейками с существенно меньшими объемами.

Поскольку массы атомов и атомные амплитуды рассеяния рентгеновских лучей связаны почти линейно, находить плоскости с высокой плотностью можно по максимальным величинам структурных амплитуд F_{hkl} , рассчитанных для представляющих интерес сортов атомов или их сочетаний. Заметим, что если раньше кристаллографические плоскости (hkl) считали следствием трансляционной решетки (возник-

Таблица 1. Расчетные F_{hkl} для структуры I: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов кислорода ($F_{\text{ан}}$) и бора ($F_{\text{В}}$)

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	$F_{\text{ан}}$	$F_{\text{В}}$
010	6.10	36	25	10
$\bar{1}21$	3.31	—	—	10
111	3.31	—	—	15
003	3.19	174	130	19
$\bar{2}21$	2.91	52	40	8.9
$2\bar{1}2$	2.84	—	—	13.6
022	2.57	52	41	—
211	2.24	52	66	—
$1\bar{3}2$	2.24	—	66	—
$3\bar{2}2$	2.08	50	62	—
$\bar{3}31$	1.99	—	—	11.8
114	1.98	—	—	10.2
032	1.87	—	—	11.2
006	1.59	90	69	—
$\bar{1}51$	1.32	—	—	10.1
009	1.06	49	41	—

шей неизвестно как!), то в данной концепции именно эти узловые плоскости стоячих волн в конце процесса создают трансляционную решетку (конечно, если кристалл при данном составе вырастет!).

В результате многолетних работ по проверке данной концепции кристаллического состояния на примерах самых разных структур механизм кристаллизации выглядит следующим образом: в предкристаллизационной фазе вещества формируются энергетически устойчивые группировки атомов — как за счет химических взаимодействий, так и за счет локальной симметрии (тетраэдры SiO_4 , треугольники CO_3 и BO_3 , кубооктаэдры полианионов Кеггина [$M'M_{12}O_{40}$] и другие [3]). За этим химическим этапом следует механический — когерентная сборка таких зародышей (темплатов), в процессе которой элементы локальной симметрии и локального упорядочения позиций атомов образуют дальний порядок, т.е. трансляционную симметрию. В ней максимально сохраняются элементы локальной симметрии, делающей идентичными “скелетные” плоскости для разных групп атомов [3, 9].

Методика исследования кристаллических структур — кристаллографический анализ — опирается на программу расчета параметров подрешеток [10], использует стандартные программы расчета F_{hkl} и другие закономерности геометриче-

ской кристаллографии. Стандартные процедуры анализа покажем на примере трех структур ортоборатов, имеющих в качестве темплата атомную BO_3 -группу с локальной симметрией равностороннего треугольника $3/m$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для тригональной кристаллической структуры H_3BO_3 (I) (пр. гр. $P3_2$, $a = 7.045$, $c = 9.560$ Å, $Z = 6$, $V = 411$ Å³ [11]) с целью поиска “скелетных” плоскостей сделан расчет F_{hkl} : для всех атомов структуры (F_{Σ}), только для атомов кислорода ($F_{\text{ан}}$) и для атомов бора ($F_{\text{В}}$) при условии, что легкий атом бора находится в центре массы всей группы BO_3 . Наибольшие значения F_{hkl} для этих трех вариантов собраны в табл. 1 (прочерк означает, что амплитуда для данной плоскости не входит в группу интенсивных, т.е. не имеет значительную плотность заданных атомов). Симметрия 3_2 предполагает, что $F_{hkl} = F_{\bar{h}k,hl} = F_{k,\bar{h}+k,l}$, т.е. для расчета подрешетки имеем все три координатные плоскости, а элементарной ячейкой будет ромбоэдр с тройной осью вдоль одной из диагоналей. Для подрешеток атомов кислорода были рассчитаны в соответствии с [10] три варианта и три для атомов бора (табл. 2). Программа находит параметры ячеек как для примитивной решетки узлов пересечений

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

hkl	Δ	Матрица перехода	$a, b, c,$ Å	$\alpha, \beta, \gamma,$ град	$a_F, b_F, c_F,$ Å	$\alpha_F, \beta_F, \gamma_F,$ град	$a_I, b_I, c_I,$ Å	$\alpha_I, \beta_I, \gamma_I,$ град	
Вариант 1									
211	21	10/42 10/52 1/3	3.54	44.21	4.43	73.93	6.56	23.43	
$\bar{3}21$		-10/52 1/21 1/3	3.54	44.21	4.43	73.93	6.56	23.43	
$\bar{1}31$		-1/21 -10/42 1/3	3.54	44.21	4.43	73.93	6.56	23.43	
Вариант 2									
111	9	1/3 1/3 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	
$\bar{2}11$		-1/3 0 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	
$\bar{1}21$		0 -1/3 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	
Вариант 3									
$2\bar{1}2$	18	1/3 0 1/6	2.84	91.56	4.96	110.19	3.96	61.83	
$\bar{1}22$		0 1/3 1/6	2.84	91.56	4.96	110.19	3.96	61.83	
$\bar{1}\bar{1}2$		-1/3 -1/3 1/6	2.84	91.56	4.96	110.19	3.96	61.83	
Вариант 4									
$\bar{2}21$	12	-1/6 1/6 1/3	3.78	55.54	5.17	85.96	6.69	30.53	
$0\bar{2}1$		-1/6 -1/3 1/3	3.78	55.54	5.17	85.96	6.69	30.53	
201		1/3 1/6 1/3	3.78	55.54	5.17	85.96	6.69	30.53	
Вариант 5									
022	24	1/6 1/3 1/6	2.58	85.96	4.37	107.48	3.78	55.54	
$\bar{2}02$		-1/3 -1/6 1/6	2.58	85.96	4.37	107.48	3.78	55.54	
$2\bar{2}2$		1/6 -1/6 1/6	2.58	85.96	4.37	107.48	3.78	55.54	
Вариант 6									
$\bar{1}21$	9	0 1/3 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	
$\bar{1}\bar{1}1$		-1/3 -1/3 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	
$2\bar{1}1$		1/3 0 1/3	3.96	61.83	5.68	91.56	6.79	34.85	

плоскостей, так и параметры гранцентрированной и объемноцентрированной решеток, построенных на основе этой примитивной ячейки. Это помогает в дальнейшем анализе при оценке упаковки атомов, если иметь в виду, что примитивная ячейка кубической F -решетки – это остроугольный ромбоэдр с углом 60° , а кубическая I -ячейка – тупоугольный с углом $\sim 109.5^\circ$.

Число узлов подрешетки в элементарной ячейке определяет детерминант из индексов h, k, l координатных плоскостей. В результате анализа приходим к заключению, что позиции анионов в структуре упорядочены подрешетками, близкими к F -кубической ($a_F = 5.17 \text{ \AA}$, $\alpha_F = 85.96^\circ$, вариант 4) или P -кубической ($a_P = 2.58 \text{ \AA} = 1/2a_F$, $\alpha_P = \alpha_F = 85.96^\circ$, вариант 5), в которой заполнены 18 узлов из 24. Есть и менее регулярная подрешетка – вариант 1 (табл. 2). Наблюдается аналогичная картина упорядочения центров VO_3 -групп, где

имеем F -решетку узлов с $a_F = 5.68 \text{ \AA}$, $\alpha_F = 91.56^\circ$ и P -решетку с $a_P = 2.84 \text{ \AA} = 1/2a_F$, $\alpha_P = \alpha_F = 91.56^\circ$ (варианты 2, 3, 6 в табл. 2).

Ортоборная кислота H_3BO_3 образует также триклинную структуру II (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 7.0187$, $b = 7.035$, $c = 6.5472 \text{ \AA}$, $\alpha = 92.49^\circ$, $\beta = 101.46^\circ$, $\gamma = 119.76^\circ$, $Z = 4$, $V = 271.19 \text{ \AA}^3$ [12]). Плоскости (hkl) с высокой плотностью заполнения атомов этой структуры представлены в табл. 3. Для расчета подрешеток здесь надо взять три исходные плоскости, так как нет симметрично связанных (hkl) и ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$) – это одна и та же система). Примитивную ячейку для любой тройки координатных плоскостей можно привести либо к параллелепипеду с тремя острыми углами между координатными осями, либо с тремя тупыми, либо к граничному случаю с тремя углами 90° . Чтобы этого добиться, нужно менять при расчетах по про-

Таблица 3. Расчетные F_{hkl} для структуры **II**: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов кислорода ($F_{\text{ан}}$) и бора ($F_{\text{В}}$)

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	$F_{\text{ан}}$	$F_{\text{В}}$
110	3.42	—	—	12
$\bar{2}11$	3.31	—	—	10
002	3.16	118	86	13
$1\bar{2}1$	3.16	—	—	12
$1\bar{2}\bar{1}$	3.13	—	—	12
$\bar{1}21$	3.02	—	—	12
200	2.95	36	28	—
$0\bar{2}1$	2.91	34	26	—
$\bar{1}\bar{1}2$	2.67	—	—	10
$2\bar{2}1$	2.64	38	30	—
$\bar{2}02$	2.50	35	29	—
$\bar{3}21$	2.25	38	48	—
210	2.23	35	45	—
$1\bar{3}1$	2.22	35	44	—
$\bar{1}31$	2.10	—	43	—
$\bar{2}\bar{1}2$	2.09	—	43	—
112	2.08	—	—	8
$3\bar{2}1$	2.03	—	44	—
$0\bar{3}1$	2.01	—	32	9
300	1.96	—	—	8
$\bar{3}02$	1.90	—	—	8
$\bar{3}\bar{2}3$	1.69	—	35	—
212	1.64	—	33	—
004	1.58	65	45	—
$\bar{1}33$	1.49	—	30	—
$\bar{3}\bar{3}1$	1.17	36	30	—
006	1.05	39	26	—

грамме [10] направление вектора \mathbf{d}_{hkl} , т.е. индексы (hkl) на $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$, и только тогда имеет смысл анализировать F - и I -подрешетки, производные от данной примитивной [13]. По параметрам a и b и углам α и γ элементарная ячейка структуры **II** близка к ячейке структуры **I**, а параметр $c_{\text{II}} \approx 2/3c_{\text{I}}$ в соответствии с числом $Z_{\text{II}} = 2.3Z_{\text{I}}$ (4 и 6).

Расчет подрешеток для анионов в структуре **II** (табл. 4) дает только одну, близкую к F -кубической (вариант 3), но зато есть анионная подрешетка (вариант 4), близкая по параметрам к нере-

гулярной в структуре **I** (вариант 1, табл. 2). Единственная подрешетка для VO_3 -групп (вариант 6, табл. 4) показывает низкую регулярность по сравнению со структурой **I**.

На рис. 1, 2 даны проекции решеток атомов этих двух структур. Если представить, что на рис. 1а все группы VO_3 совмещены с осями Z_2 (внутри ячейки), то получим картину, близкую к рис. 3б, где проекция структуры **II** показана не вдоль оси c , а вдоль нормали к плоскости ab . В этом приближении структура **I** состоит из трех слоев (вдоль оси c) толщиной $\sim 3.2 \text{ \AA}$, а

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

hkl	Δ	Матрица перехода	$a, b, c,$ Å	$\alpha, \beta, \gamma,$ град	$a_F, b_F, c_F,$ Å	$\alpha_F, \beta_F, \gamma_F,$ град	$a_I, b_I, c_I,$ Å	$\alpha_I, \beta_I, \gamma_I,$ град
Вариант 1								
02 $\bar{1}$	8	1/2 1/2 0	3.53	55.27	6.60	89.65	6.70	33.38
$\bar{2}21$		0 1/4 1/2	3.67	61.55	6.10	92.50	6.37	34.46
2 $\bar{2}1$		1/2 1/4 1/2	3.89	88.56	3.52	104.64	5.16	45.16
Вариант 2								
$\bar{2}21$	8	1/2 3/4 1/2	5.16	61.55	3.51	72.80	6.37	26,60
2 $\bar{2}1$		1/2 1/4 1/2	3.89	45.38	6.11	86.03	8.04	23.97
20 $\bar{2}$		1/2 1/2 0	3.53	42.96	6.70	89.75	8.43	24.99
Вариант 3								
$\bar{3}21$	21	-10/52 1/21 1/3	2.88	61.78	3.47	85.59	4.42	31.94
1 $\bar{3}1$		-1/21 -10/42 1/3	2.79	60.175	3.61	87.08	4.53	31.94
211		10/42 10/52 1/3	2.34	55.73	4.21	97.05	5.01	34.48
Вариант 4								
210	14	10/28 10/35 1/2	3.52	43.77	4.48	74.03	6.60	23.33
$\bar{3}21$		-1/14 1/7 1/2	3.61	44.64	4.32	72.95	6.50	23.29
1 $\bar{3}1$		1/14 -1/7 1/2	3.50	43.79	4.49	74.34	6.61	23.40
Вариант 5								
$\bar{3}2\bar{1}$	14	-10/24 -1/7 0	2.66	36.53	6.60	90.22	7.68	23.47
1 $\bar{3}1$		-10/28 -10/35 1/2	4.48	66.30	2.65	75.37	5.27	27.08
$\bar{1}31$		-1/14 1/7 1/2	3.61	51.42	4.62	87.61	6.48	23.04
Вариант 6								
$\bar{1}21$	6	1/2 1/2 1/2	4.21	87.35	4.05	103.89	5.63	44.87
1 $\bar{2}1$		1/6 -1/6 1/2	3.71	58.11	7.06	95.10	7.24	36.12
2 $\bar{1}\bar{1}$		2/3 1/3 0	4.07	61.42	6.60	90.09	6.82	34.08

структура II – из двух слоев толщиной ~ 3.3 Å, как это было показано в [11].

Нормали, проходящие в центрах треугольников на проекции ab структуры II, – это псевдооси 3, и они выполняют ту же роль в организации структуры, что и оси 3₂ в структуре I, где по каким-то причинам центры групп VO₃ отклонились от тройных осей, но сохранили тригональную симметрию. В обеих структурах в начале координат находится пустой канал, окруженный анионами кислорода, связанными водородными связями, лежащими в плоскости слоя.

Любопытно, что существует и “однослойная” структура с аналогичной архитектурой. Это структура TI₃VO₃ (III) (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, $a = 9.275$, $c = 3.775$ Å, $Z = 2$, $V = 281$ Å³ [14]). Место самого легкого катиона – водорода – в ней занимает тяжелый и крупный TI⁺. Данные кристаллографического анализа структуры III представлены в табл. 5 и 6, проекции решеток атомов – на рис. 3.

Сочетание тройной или шестерной оси симметрии с перпендикулярной зеркальной плоскостью исключает наличие псевдокубических подрешеток – они будут сдвойникованы этой зеркальной плоскостью – плоскостью {111} куба [15]. Для катионов TI⁺ такой будет I-подрешетка варианта 2 с $a_I = 3.99$ Å, $\alpha_I = 84.4^\circ$, для анионов это варианты 6 и 9 с соразмерными подрешетками $a_I^6 = 1/2a_I^9$.

Основное упорядочение в этой структуре осуществляют гексагональные подрешетки массивного катиона TI⁺ – это варианты 1 и 4, причем в первом варианте вместе с TI⁺ упорядочены и центры групп VO₃, так что пустым узлом в этой подрешетке остается узел на оси b₃ на зеркальной плоскости (рис. 3б). В результате имеем колонку пустых TIО₆-октаэдров вдоль оси c и группы VO₃ на тройных осях внутри ячейки. Симметрия b_3/m делает эту структуру двухслойной за счет увеличения горизонтальной трансляции, но c-трансля-

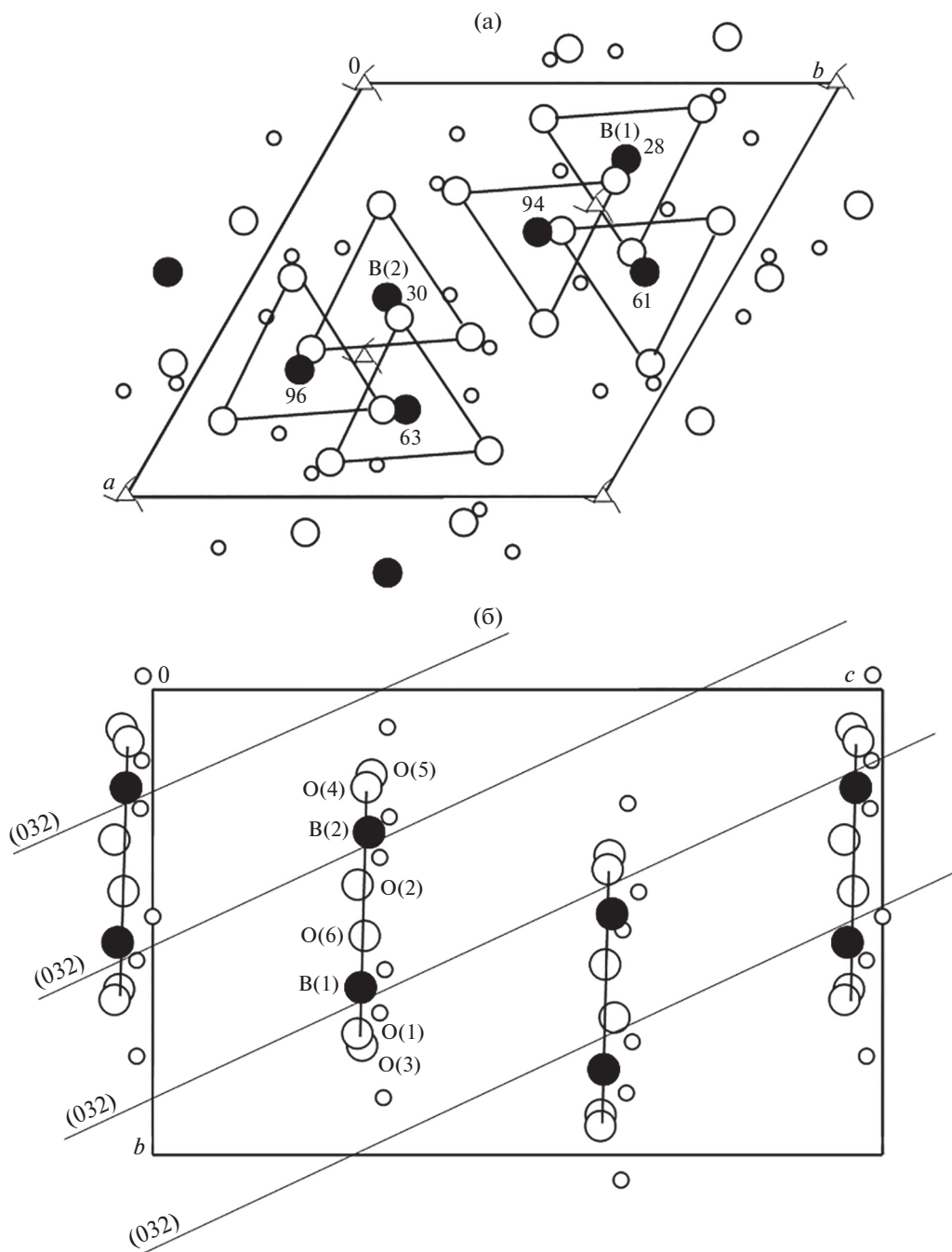


Рис. 1. Структура I: а – xz -проекция решеток атомов, толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники, z -координаты атомов В даны в долях параметра c ; б – yz -проекция и ее сечение скелетными плоскостями (032), толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники.

ция соответствует одному слою предыдущих структур. Катионы Tl^+ и BO_3 -группы образуют упаковку, близкую к плотнейшей гексагональной двухслойной упаковке с одной третью вакантных позиций в каждом слое, так что BO_3 -группы находятся в центрах тригональных призм из Tl^+ -катионов с центрированными боковыми гранями. Отметим, что позиции тяжелого катиона Tl^+ близки

к позициям анионов кислорода – самых тяжелых в псевдогексагональной структуре II с удвоенной трансляцией вдоль псевдооси 3 (рис. 2б, 3а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литературе отмечается, что соединения с атомными группировками типа BO_3 -групп часто

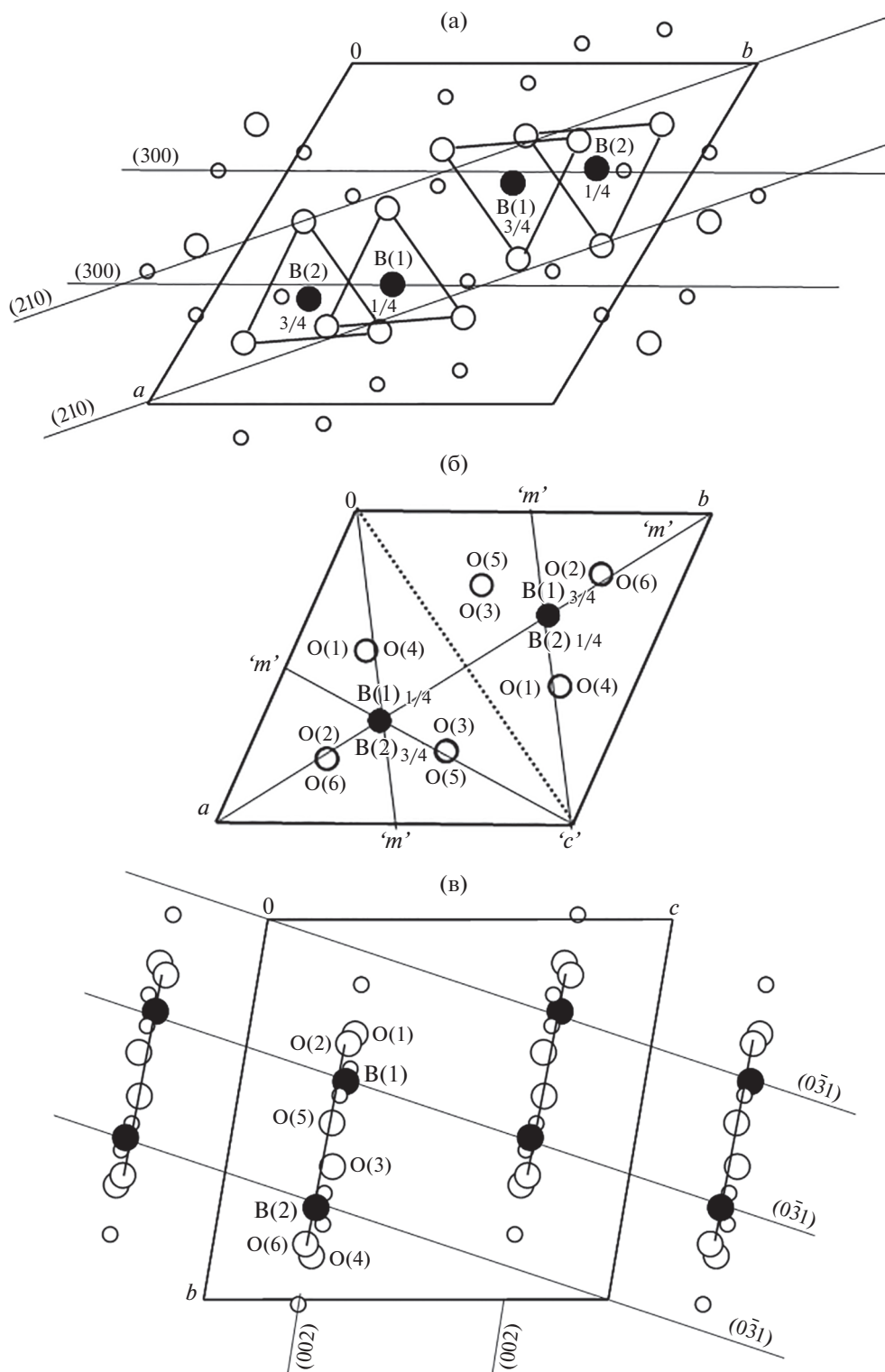


Рис. 2. Структура II: а – xz -проекция решеток атомов и ее сечение плоскостями (210) и (300) (тонкие линии), толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники, z -координаты атомов В даны в долях параметра c ; б – проекция структуры вдоль нормали к плоскости ab (показаны псевдоплоскости “ m ” и “ c ”); в – yz -проекция и ее сечение скелетными плоскостями $(0\bar{3}1)$ и (002) , толстыми линиями выделены BO_3 -треугольники.

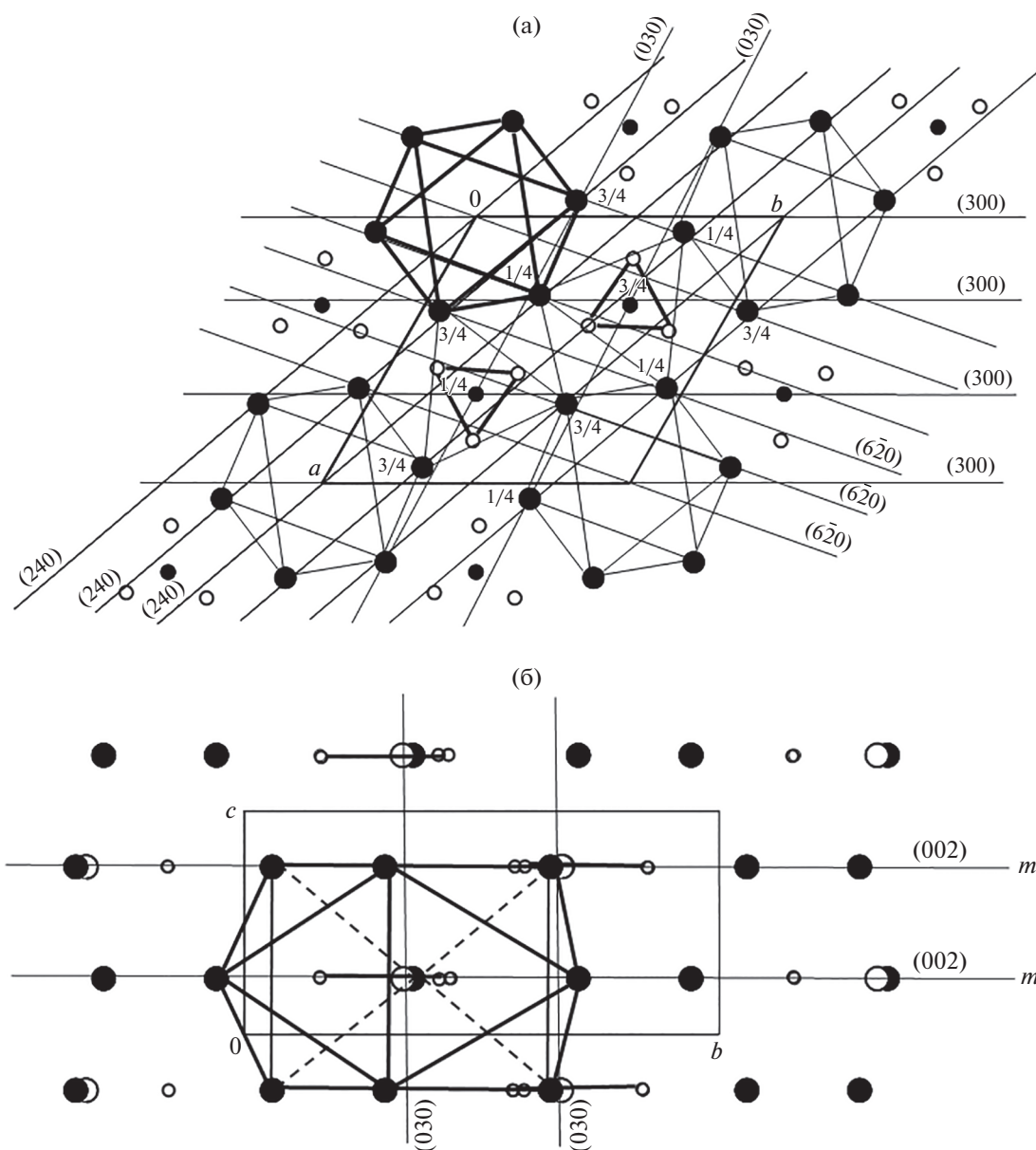


Рис. 3. Структура III: а – xz -проекция решеток атомов и ее сечение плоскостями (240), (300), (030) и $(6\bar{2}0)$ (тонкие линии), толстыми линиями выделены VO_3 -треугольники, PO_6 -октаэдр около начала координат, z -координаты атомов В даны в долях параметра c ; б – yz -проекция структуры, толстыми линиями выделены тригональная призма с центрированными боковыми гранями из атомов Тi и группы VO_3 .

кристаллизуются в структурном типе кальцита (CaCO_3 , пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 4.98$, $c = 17.192 \text{ \AA}$, $Z = 6$ [16]). Симметрию в нем определяют как CO_3 -треугольники, так и кислородные CaO_6 -октаэдры с катионом Ca в точках с симметрией $\bar{3}$. Слои CO_3 -групп вдоль оси c имеют толщину $c/6 \approx 2.9 \text{ \AA}$, причем на всех тройных осях катион Ca чередуется с углеродом через $c/4$, и, поскольку оба катиона лежат в плоскостях скользящего отражения, можно говорить о двух блоках структуры толщиной $c/2$ с

идентичным катионным каркасом, т.е. о псевдотрансляции $c/2$ (рис. 4).

В структурах I и II слои VO_3 -треугольников имеют строение, близкое к кальциту, но $1/3$ узлов в них вакантные, окруженные анионами, что явно демонстрирует отсутствие в центре катиона (более крупного, чем H^+).

Существенное снижение симметрии структуры II по сравнению с I компенсируется тем, что в II имеется сильно выраженная псевдосимметрия,

Таблица 5. Расчетные F_{hkl} для структуры III: для всех атомов (F_{Σ}), для атомов Tl (F_{Tl}), Tl + O (F_{Tl+O}) и кислорода ($F_{ан}$)

hkl	d_{hkl}	F_{Σ}	F_{Tl}	F_{Tl+O}	$F_{ан}$
011	3.42	—	—	—	27
111	2.93	329	331	329	—
030	2.68	289	298	283	—
130	2.23	—	—	—	29
002	1.89	415	382	410	29
041	1.77	—	—	—	23
240	1.52	337	335	339	—
431	1.25	—	258	244	—
113	1.21	—	—	247	—
242	1.18	301	300	303	—
161	1.17	256	250	259	—
351	1.10	269	261	267	—

Таблица 6. Параметры “скелетных” атомных подрешеток для структуры III

hkl	Δ	Матрица перехода	$a, b, c,$ Å	$\alpha, \beta, \gamma,$ град	$a_F, b_F, c_F,$ Å	$\alpha_F, \beta_F, \gamma_F,$ град	$a_I, b_I, c_I,$ Å	$\alpha_I, \beta_I, \gamma_I,$ град
Вариант 1								
012	6	1/3 2/3 1/6	2.63	91.84	4.60	110.32	3.66	62.18
$\bar{1}02$		-2/3 -1/3 1/6	2.63	91.84	4.60	110.32	3.66	62.18
$1\bar{1}2$		1/3 -1/3 1/6	2.63	91.84	4.60	110.32	3.66	62.18
Вариант 2								
110	6	1/3 2/3 0	2.18	90	4.91	132.86	4.91	67.40
$\bar{2}10$		-1/3 1/3 0	2.18	90	4.91	132.86	4.91	67.40
002		0 0 1/2	4.40	60	5.80	52.68	3.78	25.64
Вариант 3								
014	12	1/3 2/3 1/12	2.30	110.32	4.42	117.30	2.63	91.84
$\bar{1}04$		-2/3 -1/3 1/12	2.30	110.32	4.42	117.30	2.63	91.84
$1\bar{1}4$		1/3 -1/3 1/12	2.30	110.32	4.42	117.30	2.63	91.84
Вариант 4								
112	18	1/3 1/3 1/6	1.93	68.63	2.91	96.86	3.19	39.91
$\bar{2}12$		-1/3 0 1/6	1.93	68.63	2.91	96.86	3.19	39.91
$1\bar{2}2$		0 -1/3 1/6	1.93	68.63	2.91	96.86	3.19	39.91

приближающая конфигурацию атомов к высшей для гексагональных структур с симметрией $R\bar{6}/mnc$ [15].

Надо понимать, что энергетическая стабильность не возникает мгновенно при достижении

симметрии, а постепенно повышается со степенью упорядочения позиций атомов. Зародышем (темплатом) структуры III, вероятно, служат две тригональные призмы Tl_9^+ вокруг VO_3 -групп, связанные центром инверсии (рис. 3а). В струк-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson J.S.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 1107.
2. *Martin R.L.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. № 12. P. 1135.
3. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 4. С. 393.
4. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1782.
5. *Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 2533.
6. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. Oxford: Clarendon Press, 1984.
7. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.
8. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 111 с.
9. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 8. С. 1243.
10. *Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1013.
11. *Shuvalov R.R., Burns P.C.* // Acta Cryst. C. 2003. V. 59. P. 47.
12. *Gajhede M., Larsen S., Rettru S.* // Acta Cryst. C. 1986. V. 42. P. 545.
13. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2022 (в печати).
14. *Piffard Y., Marchand R., Tournoux M.* // Rev. Chim. Miner. 1975. V. 12. P. 210.
15. *Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 540.
16. *Antao S.M., Hassan I.* // Can. Mineral. 2010. V. 48. P. 1225.
17. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Журн. структур. химии. 2021. Т. 62. № 7. С. 1105.
18. *Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 209.