

На правах рукописи



СОМОВ НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

**Разработка и применение новых структурных
дескрипторов для описания кристаллического
пространства**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный консультант:

Чупрунов Евгений Владимирович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Официальные оппоненты:

Макарова Ирина Павловна, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного учреждения "Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН"

Фукин Георгий Константинович, д.х.н., ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, профессор РАН.

Громилов Сергей Александрович, д.ф.-м.н., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «17» ноября 2021 г. в 14 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ауд. 227 (конференц-зал). С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/1137>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.340.01 при ННГУ, к.ф.-м.н.



Михаил Олегович Марычев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. В настоящее время в мире накоплен огромный массив данных об атомной структуре кристаллов. На 2020 г. по данным Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) известна структура более одного миллиона кристаллов органических и металлоорганических соединений. По данным Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) структурная информация известна для более чем 210 000 неорганических кристаллов, примерно 80% которых описываются 9 000 структурными типами.

Однако, в настоящее время лишь сравнительно небольшая часть этой гигантской информации систематически используется для решения актуальных вопросов физики конденсированного состояния. Дело в том, что традиционное представление атомной структуры кристаллов мало подходит для использования в конкретных физических моделях. Исключение составляют лишь данные о пространственной группе конкретных кристаллов, которые по существу являются общими интегральными характеристиками больших множеств кристаллических веществ.

Все большую актуальность приобретает поиск количественных характеристик, которые характеризовали бы отдельные интегральные особенности атомного строения кристаллических тел, но, в то же время, учитывали особенности строения отдельных кристаллов или небольших множеств, сходных по химическому составу и атомному строению кристаллических материалов.

В последние годы некоторое число авторов для описания и сравнения некоторых характеристик кристаллов, которые так или иначе определяются атомной структурой кристаллов, используют понятие дескрипторов (*англ.* descriptors), имея в виду различные количественные характеристики атомных, химических и других свойств кристаллов. Условно, используемые сегодня дескрипторы, можно разделить на *физико-химические*, которые описывают особенности физических и (или) химических свойств кристаллов [1—3] и *структурные* [4—6].

В качестве примера структурного дескриптора можно привести степень инвариантности атомной структуры кристалла относительно некоторой надгруппы пространственной группы симметрии кристаллов при описании явления псевдосимметрии [7—9].

В настоящей работе под структурными дескрипторами мы понимаем множество количественно определяемых величин, которые вычисляются с использованием структурной информации (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, симметрия), которые могут быть вычислены для любой атомной структу-

ры, применены для описания и интерпретации особенностей физических и химических свойств данного кристалла или класса кристаллов. Поиск, актуализация и доступность вычисления структурных дескрипторов, является в настоящее время весьма актуальной задачей физики конденсированного состояния.

Важнейшей особенностью инструментария, основанного на введении и использовании структурных дескрипторов является возможность их вычисления непосредственно с использованием современных банков структурных данных. Учитывая объём этих данных, отдельной актуальной задачей является возможность использования современной техники параллельных вычислений и суперкомпьютерной техники при вычислении и анализе структурных дескрипторов.

Настоящая работа посвящена определению, исследованию свойств и разработке программных продуктов для свободного использования уже известных и новых структурных дескрипторов. В частности, предложен дескриптор симметричного кристаллического пространства, основанный на оценке доли запрещённых для заселения областей, возникающих в этом пространстве за счёт наличия симметрии. Также предложены два новых дескриптора для описания координационных полиэдров в реальных атомных структурах. Вычисление предложенных дескрипторов основано на информации о координатах атомов, составляющих координационный полиэдр, и на функции распределения электронной плотности координационного полиэдра. Разработан и реализован в виде ПО ЭВМ алгоритм быстрого вычисления степени инвариантности электронной плотности кристалла.

Цели и задачи

- Разработка методов описания запрещённых областей в кристаллических пространствах разной размерности.
- Анализ симметрии запрещённых областей, возникающих в кристаллических пространствах разной размерности.
- Разработка методов количественной оценки степени подобия координационных полиэдров с произвольным числом вершин.
- Апробация методов количественной оценки степени подобия координационных полиэдров на атомных структурах металлоорганических комплексов с разными комплексообразователями.

- Развитие метода степени инвариантности электронной плотности. Применение метода степени инвариантности электронной плотности для описания структурных фазовых переходов.

Научная новизна. Предложены два оригинальных расчётных метода анализа геометрических характеристик координационных полиэдров в атомных структурах кристаллов. Структурные дескрипторы, лежащие в основе предложенных методов, являются численными характеристиками, позволяющими количественно сравнивать степени искажения координационных полиэдров в ряду родственных псевдоизооструктурных кристаллов на основе анализа координат атомов или функций распределения электронных плотностей.

Впервые проведён анализ симметрии запрещённых областей в одномерном, двухмерном и трёхмерном кристаллическом пространствах. Выполнен вывод групп симметрии запрещённых областей в одномерном, двухмерном и трёхмерном симметричных кристаллических пространствах. Предложено характеризовать пространственные группы симметрии по доле запрещённых областей в описываемом этими группами кристаллическом пространстве. На примере молекулярных кристаллов, структура которых содержит только асимметричные молекулы в общих положениях, показано, что большая доля запрещённых областей в кристаллическом пространстве позволяет образовываться кристаллам только с большими параметрами ячейки или делает данную группу симметрии «редкой».

Разработан численный алгоритм быстрого поиска псевдосимметрии в кристалле (метод степени инвариантности электронной плотности). Методом расчёта степени инвариантности электронной плотности исследован фазовый переход второго рода в кристалле метилпреднизолоната ацепоната, структура которого также была впервые определена методами рентгеноструктурного анализа в рамках данной работы.

Предложен метод количественной оценки степени инвариантности трёхмерных объектов, позволяющий исследовать псевдосимметрию конечных объектов, заданных вокселями.

Методами рентгеноструктурного анализа установлена атомная структура ряда новых комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты, координационное окружение металлов-комплексобразователей которых исследовано методами степени подобия координационных полиэдров и методом степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Исследования запрещённых областей в кристаллическом пространстве являются фундаментом для нового взгляда на упаковку молекулярных кристаллов. Показано, что предложенные дескрипторы кристаллического пространства позволяют ответить на фундаментальный вопрос: почему некоторые группы симметрии редко реализуются в виде молекулярных кристаллов. Кроме того, расширение представления об упаковке кристаллов может оказаться полезным при решении ряда практических задач, например, позволит заранее исключить некоторые способы упаковки молекул в кристалле при проектировании новых кристаллических материалов с заданной атомной структурой. В любых задачах моделирования кристаллических структур невозможно обойти стороной ограничения, которые накладывают запрещённые области на расположение атомов и молекул в кристалле.

Предложенные дескрипторы количественной оценки искажений координационных полиэдров позволяют унифицировать процедуру кристаллохимического анализа. Количественный подход в совокупности с автоматизацией процедуры определения вида координационного полиэдра позволяет существенно расширить возможности современного кристаллохимического анализа. Так появляется возможность сравнивать искажения координационного полиэдра как с «правильным» полиэдром, так и с любым другим координационным полиэдром, принятым в качестве эталона в данном случае.

Развитие метода анализа псевдосимметрических особенностей атомных структур, основанное на вычислении функционала степени инвариантности электронной плотности, позволяет применять этот метод как для анализа отдельных кристаллов, так и для статистического анализа больших выборок кристаллов. В частности, показано, что данный метод может быть полезен при анализе атомных структур, подверженных структурным фазовым переходам второго рода.

Предложенный метод описания псевдосимметрии трёхмерных объектов может быть полезен при систематическом исследовании огранки кристаллов. В настоящее время этот метод, а также разработанное ПО ЭВМ, активно используется в биологии при исследовании псевдосимметрии живых организмов и экологии при оценке состояния окружающей среды.

Описанные расчётные методы реализованы с применением алгоритмов параллельных вычислений (*OpenMP*, *MPI*, *CUDA*) в виде программных комплексов для компьютеров, в том числе и для суперкомпьютеров, находятся в общем доступе и активно используются специалистами в нашей стране и за рубежом.

Результаты рентгеноструктурного анализа ряда новых комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты представляют как фундаментальный так и практический интерес. Информация об атомной структуре данных соединений дополняет общую картину структурного многообразия комплексов нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты. Кроме того, комплексы нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты обладают рядом полезных физико-химических свойств, в частности, способностью ингибировать коррозию стали.

Частично материал, представленный в диссертации, используется в образовательном процессе: лекции и практические занятия по курсу «Рентгенография кристаллов» (физический факультет ННГУ им. Н.И. Лобачевского, бакалавриат), в рамках подготовки магистров и аспирантов физического и химического факультетов ННГУ им. Н.И. Лобачевского, а также при подготовке магистров геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Методы анализа координационных полиэдров изучаются в иностранных высших учебных заведениях, например, в Рейнско-Вестфальском техническом университете Ахена (Die Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Германия) на факультете георесурсов и материаловедения (Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik) в рамках курса кристаллохимии.

Методология и методы исследования. При выполнении работы использовались современное оборудование и методы обработки результатов. Рентгеноструктурные эксперименты проводились на современных автоматических рентгеновских дифрактометрах, оснащённых температурными приставками и двухкоординатными плоскими детекторами (Sapphire III, Pilatus 200K). Обработка дифракционных данных проводилась по стандартной методике в широко апробированных программах и программных комплексах. Результаты рентгеноструктурного анализа подвергались тщательной верификации, были депонированы в Кембриджский банк структурных данных и опубликованы в рецензируемых международных научных журналах.

Структурная информация для статистических исследований была получена из международных баз данных таких как Кембриджский банк структурных данных (CCDC), База данных неорганических кристаллов (ICSD). При обработке статистических данных использовались стандартные методики.

Положения, выносимые на защиту

1. Определение и методы вычисления структурного дескриптора – удельного запрещённого объёма кристаллического пространства.
2. Определение, метод вычисления и результаты расчётов структурного дескриптора – характеристического объёма для 230 федоровских групп симметрии.
3. Группы симметрии запрещённых областей в кристаллическом пространстве: 6 в двухмерном и 34 в трёхмерном.
4. «Редкие» пространственные группы симметрии молекулярных кристаллов характеризуются более высокой долей характеристического и удельного запрещённого объёмов по сравнению с «распространёнными» группами.
5. Определение структурного дескриптора – степени подобия координационных полиэдров в кристалле и методы его вычисления.
6. Определение структурного дескриптора – степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы и методы его вычисления.
7. Расширенный рентгеноструктурный анализ метилпреднизолон ацепоната и 9 новых комплексов Pb, Eu, Na, Gd, Pr, Nd и Mn нитрилотрис-метилефосфоновой кислоты, включающий применение новых количественных оценок степени геометрического совершенства атомной структуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты, полученные в рамках данной работы подвергались тщательной многоступенчатой проверке. Достоверность полученных результатов также подтверждается их воспроизводимостью и хорошим согласованием с ранее опубликованными данными. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых международных научных журналах.

По тематике, связанной с темой диссертационного исследования в соавторстве опубликовано более 210 работ, в том числе более 154 статей, среди них непосредственно по материалам диссертации 46 статей, в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований и входящих в международные базы цитирования *Web of Science* и *Scopus*. Кроме того,

по материалам диссертации в соавторстве опубликована одна монография и получено 2 патента.

Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных докладов и стендовых сообщений на 15 международных и всероссийских научных конференциях, в том числе: Международный научно-практический форум «100-летие государственности Удмуртии: исторические вехи и перспективы развития». Ижевск, (2020), XIX International meeting on crystal chemistry, x-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Apatity. (2019), III Всероссийская конференция и школа ТРРН-2018. Екатеринбург. (2018), Национальная кристаллохимическая конференция. г. Суздаль. (2018), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds. Nizhny Novgorod. (2017), Первый российский кристаллографический конгресс. Москва. (2016), XXXIII научные чтения имени академика Н.В. Белова. г. Нижний Новгород. (2014), Менделеев-2013. Органическая химия. Санкт-Петербург. (2013), 7th International Seminar on Ferroelastics Physics. Voronezh. (2012), Лауэ-100. Рентгеноструктурные исследования. г. Нижний Новгород. (2012), VI Национальная кристаллохимическая конференция. г. Суздаль, (2011).

Указанные исследования были поддержаны грантами Министерства науки и высшего образования РФ в рамках базовой части государственного задания 2014–2016 гг. №2014/134 (Код проекта 2312), 2017–2019 гг. (№3.6502.2017/БЧ), 2020–2022 гг. (№ 0729-2020-0058).

Личный вклад автора. Автор работы самостоятельно ставил научные задачи и выбирал методы их решения. Вычислительные методы, представленные в рамках данной работы, были предложены и реализованы в виде программного обеспечения ЭВМ автором работы. Группы симметрии запрещённых областей и разработка вопросов, связанных с анализом ”редких групп” симметрии молекулярных кристаллов, были получены совместно с профессором Е.В. Чупруновым.

Значительное число структурных публикаций было в соавторстве с Ф.Ф. Чаусовым и другими соавторами, при этом структурная часть всех этих работ выполнена автором единолично, включая подготовку образцов, проведение рентгеноструктурного эксперимента, определение атомной структуры кристалла, исследование кристалла на наличие псевдосимметрии и анализ особенностей координационных полиэдров.

Автор выражает особую благодарность консультанту диссертационной работы и соавтору ряда публикаций профессору Е.В. Чупрунову. Отдельную благодарность автор выражает с.н.с. к.х.н. Ф.Ф. Чаусову (Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, г. Ижевск) за предоставленные кристаллы комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты и обсуждение результатов, а также всему коллективу соавторов, работавшим по данной теме. Также автор выражает благодарность профессору химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского А.В. Князеву за предоставленные кристаллы метилпреднизолоната ацепоната, проведение рентгеновских экспериментов на порошковых образцах и обсуждение результатов, к.ф.-м.н. П.В. Андрееву, принимавшему под руководством автора диссертации активное участие в апробации и обсуждении методов анализа координационных полиэдров. Автор благодарит к.ф.-м.н. М.А. Фаддеева и коллектив кафедры кристаллографии и экспериментальной физики за обсуждение результатов диссертационной работы и моральную поддержку.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка литературы, приложения, изложенных на 339 страницах. Диссертация содержит 62 рисунка, 54 таблицы и список литературы из 298 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении диссертационной работы приводится обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цели работы, описана научная новизна и практическая значимость работы, перечислены методы исследования и методология, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены обстоятельства апробации работы, указан личный вклад автора, представлена информация об общей структуре диссертации и её соответствии паспорту специальности.

Глава 1 (обзор). Первая глава посвящена литературному обзору по теме диссертации. На основе анализа литературных источников рассмотрен количественный симметричный подход к описанию атомных структур кристаллов. Проведён обзор методов описания псевдосимметрии кристаллов и результатов исследований, выполненных на основе описанных методов. Проанализированы работы, посвящённые геометрически запрещённым позициям в кристаллическом пространстве. Выполнен обзор методов количественного описания геометрического совершенства координационных полиэдров (КП). Показаны возможности и недостатки,

описанных в литературе методов анализа КП. На основе литературных данных описаны существующие подходы для описания структурных фазовых переходов. Проведён обзор свойств и областей применения комплексов и солей органофосфоновой кислоты.

Глава 2. Данная глава посвящена анализу запрещённых для заселения областей в одномерном, двухмерном и трёхмерном симметричном кристаллическом пространстве.

Симметрия кристаллического пространства накладывает ограничения на возможное расположение атомов в кристаллических структурах [10; 11]. Если рассматривать атомы как геометрические объекты, имеющие конечный объём, то необходимо учитывать геометрические ограничения, обусловленные тем, что расстояние между двумя атомами не может быть меньше некоторого минимального значения, при котором не происходит геометрического перекрытия симметрично эквивалентных атомов.

Так, если рассматривать упаковку твёрдых шаров с радиусом R в симметричном кристаллическом пространстве, то такие шары нельзя разместить вблизи центра инверсии на расстоянии меньшем R . Большинство элементов симметрии создают области кристаллического пространства, запрещённые для заселения атомами. В работе рассматриваются симметричные упаковки отрезков длины $2R$ в одномерном, кругов радиуса R в двухмерном и шаров в трёхмерном кристаллическом пространстве.

Предложено определение запрещённой позиции в кристаллическом пространстве. Пусть кристаллическое пространство описывается пространственной группой $H \in \{\hat{h}_i\}$, где \hat{h}_i – оператор изометрического преобразования пространства, определяемый как

$$\hat{h}_i = \{m_i | \vec{t}_i\}. \quad (1)$$

где m_i – матрица обобщённого поворота, \vec{t}_i – вектора трансляции [12; 13].

Будем считать позицию кристаллического пространства \vec{p}_i запрещённой для заселения, если для неё справедливо неравенство

$$\min \|\vec{p}_j - \vec{p}_k\| < 2R, \quad (2)$$

где $\vec{p}_j \in \{H \cdot \vec{p}_i\}$ и $\vec{p}_k \in \{H \cdot \vec{p}_i\}$ – произвольные элементы орбиты группы H , построенной для \vec{p}_i . Норма вектора в (2) определяется как евклидова ($L2$). Области пространства, состоящие из запрещённых позиций, в дальнейшем будем называть *запрещёнными областями* [A1].

Уравнение границы запрещённой области, отделяющей запрещённую область кристаллического пространства от разрешённой может быть получено на основе (2) и может быть представлено в виде

$$\min \|\vec{p}_j - \vec{p}_k\| = 2R. \quad (3)$$

Запрещённые области в кристаллическом пространстве образуют симметричную трансляционно упорядоченную структуру. Их симметрия описывается некоторыми надгруппами пространственных групп симметрии. При этом естественно предполагается, что элементарная ячейка имеет достаточный объём – не менее объёма одного шара-атома.

В данной главе подробно описывается анализ симметрии запрещённых областей, возникающих в одномерном, двухмерном и трёхмерном кристаллических пространствах с различной кристаллографической симметрией.

Элементами симметрии одномерного евклидова пространства могут быть только трансляции и отражения. Если такое пространство описывается группой $p1$, то запрещённые области не возникают. Отражения в данном пространстве создают запрещённые области в виде отрезков с центром в точке отражения и длиной $2R$. Отражения будут повторяться через половину периода элементарной ячейки, поэтому симметрию запрещённых областей в одномерном пространстве можно описать группой симметрии $p_{\frac{a}{2}}m$, нижним индексом в символе группы обозначен закон трансформации элементарной ячейки.

В качестве примера возникновения запрещённых областей в двухмерном кристаллическом пространстве рассмотрим кристаллическое пространство, описываемое группой симметрии $p2$. Элементами упаковки в этом случае будут круги радиуса R . Точки пространства, расстояние от которых до ближайшей оси второго порядка меньше R , являются запрещёнными, так как в этом случае исходный и размноженный осью второго порядка круги пересекутся. Кроме того, разрешённой для заселения останется точка на оси второго порядка.

Суперпозиция запрещённых областей на плоскости в общем случае также будет описываться некоторой двумерной пространственной группой симметрии. Для группы $p2$ симметрия запрещённых областей будет описываться группой $p_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}}2$, где нижние индексы $a/2$ и $b/2$ означают сокращение соответствующих параметров элементарной ячейки в 2 раза.

В табл. 1 приведены группы симметрии запрещённых областей кристаллического пространства для всех 17 двумерных пространственных групп симметрии.

Таблица 1 – Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 17 двумерных пространственных групп симметрии

| № | Группа симметрии ЗО | Двумерные пр. гр. |
|---|---|----------------------|
| 1 | ЗО отсутствует | $p1, pg$ |
| 2 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}} 2$ | $p2$ |
| 3 | $P_{\frac{a}{2}, \tau} mm$ | pm, cm |
| 4 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}} mm$ | pmg, pgg, pmm, cmm |
| 5 | $P_{\frac{a-b}{2}, \frac{a+b}{2}} 4m$ | $p4, p4m, p4g$ |
| 6 | $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}} 6mm$ | $p3, p3m1$ |
| 7 | $P_{a,b} 6mm$ | $p31m, p6, p6m$ |

Двумерные группы симметрии разделились на семь классов в соответствии с симметрией запрещённых областей. Особое место в данной классификации занимают группы $p1$ и pg , не содержащие элементов симметрии, создающих запрещённые области. Здесь следует сделать оговорку, при особых условиях в группах $p1$ и pg все же возникает запрещённые области, но в общем случае их нет.

В табл. 2 приведён список групп симметрии запрещённых областей для трёхмерного кристаллического пространства. Пространственные группы симметрии разделились на 35 классов в зависимости от симметрии их запрещённых областей. Запрещённые области отсутствуют для 13 пространственных групп симметрии.

Таблица 2 – Группы симметрии запрещённых областей (ЗО) в кристаллическом пространстве для 230 пространственных групп симметрии

| № | Группа симметрии ЗО | Пр. гр. |
|---|---|--|
| 1 | ЗО отсутствует | $P1, P2_1, Pc, Cc, P2_12_12_1, Pca2_1, Pna2_1, P4_1, P4_3, P3_1, P3_2, P6_1, P6_5$ |
| 2 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} \bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| 3 | $P_{\frac{a}{2}, \tau, \frac{c}{2}} \frac{2}{m}$ | $P2, C2$ |
| 4 | $P_{\tau, \frac{b}{2}, \tau} \infty$ | Pm, Cm |
| 5 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} \frac{2}{m}$ | $P\frac{2}{m}, P\frac{2_1}{m}, C\frac{2}{m}, P\frac{2}{c}, P\frac{2_1}{c}, C\frac{2}{c}$ |
| 6 | $P_{\frac{a}{2}, \tau, \tau} \infty mm$ | $Pmc2_1, Pmn2_1, Cmc2_1$ |

Продолжение на следующей странице...

| № | Группа симметрии 3O | Пр. гр. |
|----|--|---|
| 7 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}}mmm$ | $P222_1, P222, C222_1, C222, I222, I2_12_12_1, Pm\bar{m}m, Pnnn, Pccm, Pban, Pmta, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnnt, Pmtm, Pbcn, Pbca, Pnta, Cmcm, Cmca, Cm\bar{m}m, Cccm, Cm\bar{m}a, Ccce, Fm\bar{m}m, Im\bar{m}m, Ibam, Ibaa, Im\bar{m}a$ |
| 8 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \tau}mmm$ | $P2_12_12, Pmm2, Pmc2_1, Pcc2, Pma2, Pnc2, Pmn2_1, Pba2, Pnn2, Cmm2, Cmc2_1, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Imm2, Iba2, Ima2$ |
| 9 | $F_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}}mmm$ | $F222$ |
| 10 | $C_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \tau}mmm$ | $Ccc2, Fdd2$ |
| 11 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}}nnn$ | $Fddd$ |
| 12 | $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \tau}^4mm$ | $P4, P4_2, I4, P4mm, P4bm, P4_2cm, P4_2nm, P4cc, P4nc, P4_2mc, P4_2bc, I4mm, I4cm$ |
| 13 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \tau}^4mm$ | $I4_1, I4_1md, I4_1cd$ |
| 14 | $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \frac{c}{2}}^4mm$ | $P\bar{4}, I\bar{4}, P_{\frac{4}{m}}, P_{\frac{4_2}{m}}, P_{\frac{4}{n}}, P_{\frac{4_2}{n}}, I_{\frac{4}{m}}, P422, P42_12, P4_222, P4_22_12, I422, P\bar{4}2m, P\bar{4}2c, P\bar{4}2_1m, P\bar{4}2_1c, P\bar{4}m2, P\bar{4}c2, P\bar{4}b2, P\bar{4}n2, P_{\frac{4}{m}}^4mm, P_{\frac{4}{m}}^4cc, P_{\frac{4}{n}}^4bm, P_{\frac{4}{n}}^4nc, P_{\frac{4}{m}}^4bm, P_{\frac{4}{m}}^4nc, P_{\frac{4}{n}}^4mm, P_{\frac{4}{n}}^4cc, P_{\frac{4_2}{m}}^4mc, P_{\frac{4_2}{m}}^4cm, P_{\frac{4_2}{n}}^4bc, P_{\frac{4_2}{n}}^4nm, P_{\frac{4_2}{m}}^4bc, P_{\frac{4_2}{m}}^4nm, P_{\frac{4_2}{n}}^4mc, P_{\frac{4_2}{n}}^4cm, I_{\frac{4}{m}}^4mm, I_{\frac{4}{m}}^4cm$ |
| 15 | $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \frac{c}{2}}^4nm$ | $I_{\frac{4_1}{a}}, I4_122, I_{\frac{4_1}{a}}md, I_{\frac{4_1}{a}}cd$ |
| 16 | $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \frac{c}{2}}^4_222$ | $P4_122, P4_322$ |
| 17 | $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \frac{c}{2}}^4_2mc$ | $P4_12_12, P4_32_12$ |
| 18 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}}^4mm$ | $I\bar{4}m2, I\bar{4}c2, I\bar{4}2m, I\bar{4}2d$ |
| 19 | $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}, \tau}^6mm$ | $P3, R3, P312, P3m1, P3c1, R3m, R3c, P6_3$ |
| 20 | $P_{a,b, \frac{c}{2}}^6mm$ | $P\bar{3}, P321, P_{\frac{6}{m}}, P_{\frac{6_3}{m}}, P622, P6_322$ |
| 21 | $R_{-b, a+b, \frac{c}{2}}\bar{3}m$ | $R\bar{3}, R32, R\bar{3}m, R\bar{3}c$ |
| 22 | $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}, \frac{c}{2}}^6_222$ | $P3_112$ |
| 23 | $P_{a,b, \frac{c}{2}}^6_222$ | $P3_121, P6_122, P6_422$ |
| 24 | $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}, \frac{c}{2}}^6_422$ | $P3_212$ |
| 25 | $P_{a,b, \frac{c}{2}}^6_422$ | $P3_221, P6_522, P6_222$ |
| 26 | $P_{a,b, \tau}^6mm$ | $P31m, P31c, P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, P6, P6m\bar{m}, P6cc, P6_3cm, P6_3mc$ |

Продолжение на следующей странице...

| № | Группа симметрии 3O | Пр. гр. |
|----|---|---|
| 27 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \tau \frac{c}{m}} \frac{6}{m} mm$ | $P6_2, P6_4$ |
| 28 | $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}, \frac{c}{2}} \frac{6}{m} mm$ | $P\bar{6}, P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c, P\frac{6}{m} mm, P\frac{6}{m} cc, P\frac{6_3}{m} cm, P\frac{6_3}{m} mc$ |
| 29 | $I_{a,b,c} m\bar{3}m$ | $P2_3, I2_3, Pm\bar{3}, Pn\bar{3}, Im\bar{3}, P4_32, P4_232, I4_32, P\bar{4}3m, I\bar{4}3m, P\bar{4}3n, Pm\bar{3}m, Pn\bar{3}n, Pm\bar{3}n, Pn\bar{3}m, Im\bar{3}m$ |
| 30 | $I_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} m\bar{3}m$ | $F2_3, F\bar{4}3m, F\bar{4}3c$ |
| 31 | $I_{a,b,c} a\bar{3}d$ | $P2_13, I2_13, I4_132, I\bar{4}3d, Ia\bar{3}d$ |
| 32 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} m\bar{3}m$ | $Fm\bar{3}, F4_32, Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}c$ |
| 33 | $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} n\bar{3}m$ | $Fd\bar{3}, F4_132, Fd\bar{3}m, Fd\bar{3}c$ |
| 34 | $I_{a,b,c} a\bar{3}$ | $Pa\bar{3}$ |
| 35 | $I_{a,b,c} 4_132$ | $P4_332, P4_132$ |

Для 6 из 13 пространственных групп моноклинной сингонии симметрия запрещённых областей в кристаллическом пространстве описывается группой $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} \frac{2}{m}$. Из 59 пространственных групп ромбической сингонии 33 группы образуют в кристаллическом пространстве запрещённые области с симметрией $P_{\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}} mmm$. Среди 68 пространственных групп тетрагональной сингонии 38 характеризуются запрещёнными областями с симметрией $P_{\frac{a+b}{2}, \frac{a-b}{2}, \frac{c}{2}} \frac{4}{m} mm$. Симметрией запрещённых областей $P_{\frac{a-b}{3}, \frac{a+2b}{3}, \tau \frac{c}{m}} \frac{6}{m} mm$ и $P_{a,b,\tau} \frac{6}{m} mm$ характеризуются 8 из 25 групп тригональной сингонии и 11 из 27 групп гексагональной сингонии соответственно. Среди 36 кубических групп симметрии 16 характеризуются симметрией запрещённых областей $I_{a,b,c} m\bar{3}m$ (табл. 2).

Для количественного анализа запрещённого объёма кристаллов предложено использовать величину *удельного запрещённого объёма* [A1; A2]

$$v_f = \frac{V_f}{V}, \quad (4)$$

где V – объём элементарной ячейки, V_f – объём запрещённых областей в элементарной ячейке. Эта величина зависит от величины объёма элементарной ячейки, и эта зависимость является некоторой характеристикой пространственной группы симметрии. Удельный запрещённый объём v_f , рассчитанный для заданной пространственной группы симметрии и параметров элементарной ячейки, является

структурным дескриптором, характеризующим кристаллическое пространство с заданными параметрами.

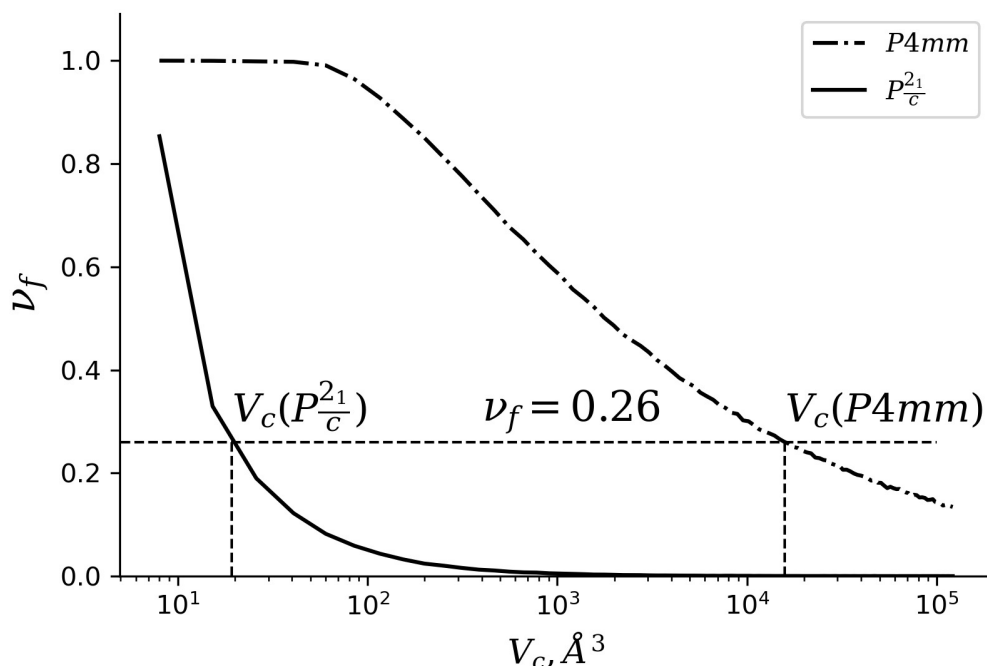


Рисунок 1 – Зависимости удельного запрещённого объёма от объёма элементарной ячейки для пространственных групп симметрии $P_c^2_1$ и $P4mm$

Для количественного сравнения графиков удельных запрещённых объёмов разных пространственных групп симметрии удобно также ввести величину V_c , численно равную объёму элементарной ячейки кристалла с заданной пространственной группой симметрии, при котором удельный запрещённый объём ν_f , рассчитанный для упаковки твёрдых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объёма пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров [12]:

$$\nu_f = 1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.26. \quad (5)$$

Величине V_c можно придать геометрический смысл минимального объёма элементарной ячейки кристалла с данной пространственной группой, при котором в принципе возможна упаковка атомов или молекул. Другими словами, это минимально возможный объём элементарной ячейки, при котором возможная реализация данной группы в качестве пространственной группы симметрии кристалла. В дальнейшем величину V_c будем называть *характеристическим объёмом* пространственной группы симметрии.

Для пространственной группы $P\frac{2}_c$ значение V_c составляет примерно 19 \AA^3 , а для группы $P4mm$ – 15852 \AA^3 , что почти на три порядка превышает соответствующий объём для распространённой группы $P\frac{2}_c$ (рис. 1).

Величина V_c может быть вычислена для любой пространственной группы симметрии и выступать в роли дескриптора кристаллического пространства с заданной симметрией. В диссертации приведены расчётные значения параметра элементарной ячейки a , характеристического V_c и запрещённого V_f объёмов для всех 230 пространственных групп симметрии.

Представлен анализ частоты реализации пространственных групп симметрии в виде кристаллов на основе данных Кембриджского банка структурных данных (CCDC) за 2019 год [14; 15]. База структурных данных CCDC на 2019 год содержала примерно 994439 записей об атомных структурах органических элементоорганических и неорганических кристаллах.

Показано, что условная граница между редкими и распространёнными группами симметрии лежит в области $V_c \approx 10^3 \text{ \AA}^3$. Наиболее распространённые группы симметрии среди кристаллов, содержащихся в CCDC, характеризуются малым удельным запрещённым объёмом по сравнению с редкими группами симметрии. Высокая доля запрещённых областей в кристаллическом пространстве позволяет, в общем случае, реализовываться только кристаллам с большими элементарными ячейками. Упаковка асимметричных молекул, заселяющих общие положения, в группах симметрии с высокой долей удельного запрещённого объёма возможна только в элементарных ячейках, объём которых приблизительно на два порядка превышает средний объём ячейки для молекулярных кристаллов. Реализация упаковок с меньшей элементарной ячейкой возможна в случае, если симметрия структурной единицы включает симметрию класса симметрии кристаллического пространства [A2].

Глава 3. В данной главе вводятся новые структурные дескрипторы – интегральные величины степени подобия координационных полиэдров в кристаллах. В качестве критерия геометрического совершенства предлагается использовать величину степени подобия КП некоторому эталонному многограннику. Численно данная величина может быть определена следующим образом.

Пусть исследуемый КП задан множеством векторов $T = \{\vec{t}_i\}$, где \vec{t}_i – векторы, соединяющие центральный и i -е атомы первой координационной сферы. Таким образом, множество векторов T описывает телесный многогранник. Аналогичным образом зададим эталонный полиэдр $S = \{\vec{s}_j\}$. Под эталонным полиэдром понимается КП, с которым сравнивается исследуемый КП. Потребуем, чтобы чис-

ло элементов в множествах T и S совпадало, а элементам из S однозначно сопоставлялись элементы из T .

В качестве интегральной величины степени отклонения геометрии исследуемого КП от эталонного предлагается использовать численную величину, определяемую формулой [А3]:

$$\Phi(T, S) = \max_{\alpha, \beta} \left\{ \prod_{i=1}^n p_i \cdot e^{-\lambda \cdot \vartheta_i} \right\}, \quad (6)$$

где n – число векторов в множествах T и S ,

$$p_i = \begin{cases} x, & x > 0 \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}, \quad \text{где } x = \frac{(\alpha \vec{s}_i, \beta \vec{t}_i)}{\max(\|\alpha \vec{s}_i\|, \|\beta \vec{t}_i\|)^2}. \quad (7)$$

Параметром ϑ_i в (6) обозначен угол между векторами $\alpha \vec{s}_i$ и $\beta \vec{t}_i$, который определяется следующим образом:

$$\vartheta_i = \arccos \left(\frac{(\alpha \vec{s}_i, \beta \vec{t}_i)}{\|\alpha \vec{s}_i\| \cdot \|\beta \vec{t}_i\|} \right). \quad (8)$$

Матрица α служит для описания масштаба, в простейшем случае, когда S не подвергается деформации, α можно заменить на скалярный масштабный коэффициент. В общем случае матрица α может использоваться для описания деформации эталонного КП.

Матрица β является матрицей ориентации. В общем случае пространственная ориентация КП произвольна, для получения максимального значения в (6) необходимо преобразовать исследуемый КП таким образом, чтобы он максимально совпадал с эталоном. За счёт матрицы β исследуемый КП может вращаться относительно центральной точки. Вращение T удобно описывать тройкой *эйлеровых* углов, на основе которых строится матрица ориентации β . В процессе решения оптимизационной задачи в (6) можно определить параметры матрицы масштаба α и *эйлеровы* углы матрицы β .

Параметр p_i отвечает за учёт искажений, вызванных разориентацией друг по отношению к другу векторов вершин $\alpha \vec{s}_i$ и $\beta \vec{t}_i$ в (6). Если углы между вершинами в T и S совпадают, то p_i будет меньше единицы для вершин с разными нормами векторов $\|\alpha \vec{s}_i\| \neq \|\beta \vec{t}_i\|$. Дополнительным фактором, влияющим на снижение p_i , является неколлинеарность векторов $\alpha \vec{s}_i$ и $\beta \vec{t}_i$. Если данные векторы развёрну-

ты друг по отношению к другу более чем на 90 градусов, параметр p_i становится равным нулю, т.к. в этом случае невозможно считать вершины \vec{s}_i и \vec{t}_i изоморфными.

Экспонента в (6) служит для учёта отклонения валентных углов. Параметр λ задаётся пользователем и определяет «чувствительность» метода.

Величина $\Phi(T, S)$, является структурным дескриптором, значение которого может меняться от 0 до 1. Значение $\Phi(T, S)$ близкое к нулю свидетельствует о существенных геометрических отличиях исследуемого и эталонного КП. Для геометрически подобных КП величина $\Phi(T, S)$ тождественно равна единице. В этом легко убедиться, рассмотрев формулу (6). Валентные углы в подобных КП совпадают, поэтому ϑ_i для любых i равно нулю. В это же время параметр p_i равен единице, т.к. $\|\alpha\vec{s}_i\| \equiv \|\beta\vec{t}_i\|$ и $(\alpha\vec{s}_i, \beta\vec{t}_i) = \|\alpha\vec{s}_i\| \cdot \|\beta\vec{t}_i\|$.

Будем в дальнейшем максимальное значение (6) называть *степенью подобия* двух координационных полиэдров и обозначать Φ . Величина степени подобия двух КП (6) обладает следующими свойствами.

1. Степень подобия Φ может быть рассчитана для двух произвольных КП с одинаковым координационным числом.
2. Величина Φ может быть рассчитана для КП, описываемых как выпуклыми, так и невыпуклыми многогранниками.
3. Степень подобия двух КП Φ является безразмерной ограниченной скалярной величиной, лежащей в диапазоне от 0 до 1.
4. Для геометрически подобных КП степень подобия тождественно равна единице ($\Phi \equiv 1$).
5. Степень подобия двух КП Φ принимает нулевое значение, если угол между любой парой сопоставленных друг другу вершин превышает $\pi/2$.
6. Метод степени подобия двух КП способен различать энантиомеры.
7. Величина Φ зависит от положения центра КП (центрального атома).

Перечисленные свойства степени подобия Φ позволяют сделать вывод, что данная характеристика КП пригодна для решения широкого спектра кристаллохимических задач, возникающих при описании и анализе атомной структуры кристалла.

Поскольку многие физические свойства кристалла в бóльшей мере определяются распределением электронной плотности в кристалле, нами был предложен метод оценки степени подобия КП, основанный на функции распределения электронной плотности. Для этого рассчитывается величина

$$\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})] = \max_{\alpha, \beta} \left\{ K^{-1} \int_V \rho_T(\vec{r}) \rho_S(\vec{r}) dV \right\}, \quad (9)$$

где

$$K = \int_V \rho_T^2(\vec{r}) dV = \int_V \rho_S^2(\vec{r}) dV. \quad (10)$$

Выражение (9), используя разложение распределения электронной плотности в ряд Фурье, можно представить в следующем виде [A4]:

$$\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})] = \max_{\alpha, \beta} \left\{ \frac{\sum_{\vec{H}} F_T(\vec{H}) F_S(-\vec{H})}{\sum_{\vec{H}} |F_{T,S}(\vec{H})|^2} \right\}, \quad (11)$$

где F_T и F_S – структурные амплитуды, рассчитанные для координационных сфер исследуемого и эталонного КП соответственно.

Величина $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ характеризует степень искажения распределения электронной координационной сферы исследуемого КП по отношению к некоторому идеализированному распределению электронной плотности, определяемому эталонным многогранником. В дальнейшем величину $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ будем называть *степенью искажения распределения электронной плотности координационной сферы*.

Степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ так же, как Φ , является структурным дескриптором [4]. Значения, принимаемые $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$, принадлежат полуинтервалу $(0, 1]$. Если T' и S' совпадают, то величина степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы тождественно равна 1, для отличающихся электронных плотностей КП T' и S' значение $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ – меньше единицы.

На начальном этапе оптимизации (11) удобно использовать параметры α и β , полученные из оптимизации (6). Очевидно, что в общем случае матрицы ориентации и масштаба, полученные из оптимизации (11) и (6), будут отличаться.

Следует заметить, что характеристика $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$, описывающая искажение распределения электронной плотности в КП по отношению к эталонному КП, применима только при небольших геометрических отклонениях исследуемого КП

от эталона. Метод будет работать эффективно, когда электронные плотности всех соответствующих атомов составляющих КП пересекаются.

Описанные в этой главе методы были реализованы программе *Polyhedron*, входящей в свободнораспространяемый пакет компьютерных программ *PseudoSymmetry* [16; A5].

В качестве одной из иллюстраций применения, предложенных методов анализа КП были исследованы 5-координационные полиэдры комплексов Sb(V) и Bi(V) , в первой координационной сфере которых содержались исключительно атомы кислорода и углерода. Структурная информация о кристаллах была получена из CCDC. Всего было проанализировано 466 кристаллов, которые содержали 546 уникальных 5-координационных полиэдра [A6].

При анализе пятикоординированных соединений зачастую возникает вопрос о выборе типа полиэдра, имеющего наиболее близкую геометрию к исследуемому фрагменту атомной структуры кристалла. Выбор, как правило, ведётся между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой [17; 18; A7—A14]. Зачастую для определения вида КП в случае пятикоординированных соединений используется параметр тригональности τ , предложенный в [19].

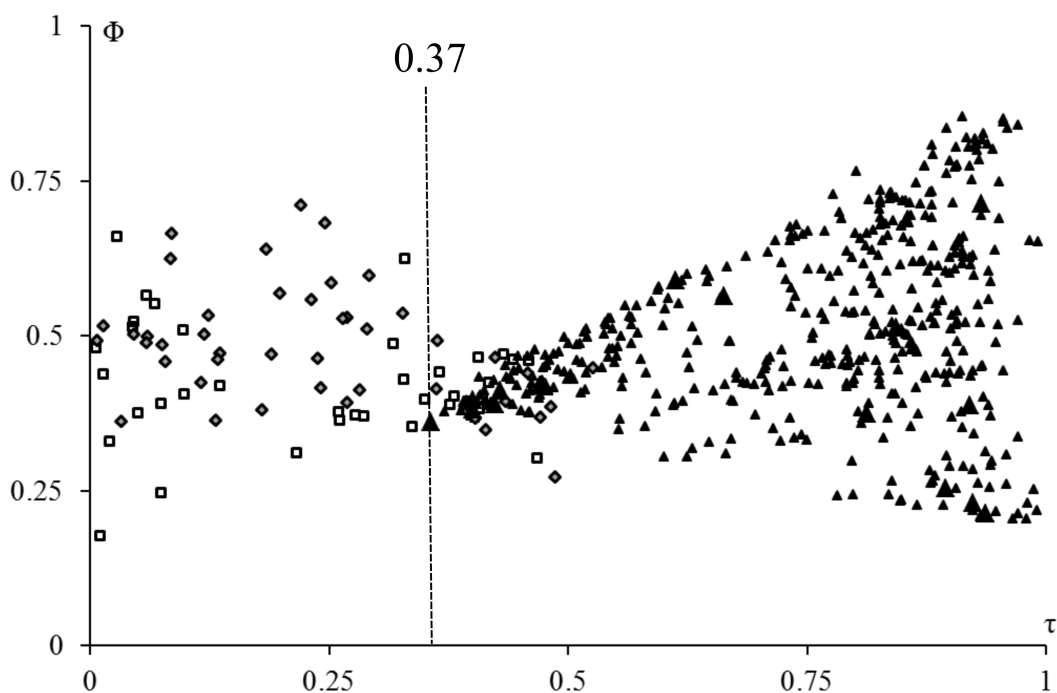


Рисунок 2 – Диаграмма $\Phi - \tau$ распределения 5-координационных полиэдров комплексов Sb(V) и Bi(V) . Треугольниками обозначены КП, соответствующие тригональной бипирамиде; квадратами и серыми ромбами – тетрагональной пирамиде с центральным атомом в основании и центре масс соответственно

На рис. 2 представлена диаграмма $\Phi - \tau$, каждый КП представлен в виде маркера с координатами (τ, Φ) , вид маркера соответствует эталонному полиэдру с максимальным Φ . Для каждого КП были рассчитаны степени подобия Φ относительно эталонных полиэдров: правильной тригональной бипирамиды (\blacktriangle), правильной тетрагональной пирамиды (\square) и правильной тетрагональной пирамиды с центром описанной сферы в центре масс (\diamond).

В правой части диаграммы ($\tau < 0.37$) располагаются КП, определённые как тетрагональные пирамиды. Данная область содержит информацию о 15% КП. Соотношение тетрагональных пирамид с различным расположением центрального атома на диаграмме примерно равное.

В область с $0.37 < \tau < 0.5$ попали КП разных типов. Значения Φ , рассчитанные относительно разных эталонных полиэдров для КП из этой области диаграммы, как правило, отличаются друг от друга незначительно. Геометрия данных КП сильно искажена ($\Phi < 0.5$) и занимает некоторое промежуточное положение между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой.

В левой части диаграммы, при $\tau > 0.5$, располагаются приблизительно 77% исследованных КП, надёжно определяемых как тригональные бипирамиды ($\Phi_{\square}/\Phi_{\triangle} < 1$). В тоже время при $\tau < 0.5$ ряд КП характеризуется $\Phi_{\square}/\Phi_{\triangle} \approx 1$, то есть сильно искажённой координацией. Данный факт указывает на то, что параметр τ наиболее эффективен для описания тригонально бипирамидальной конфигурации. В области $\tau > 0.5$ разброс значений Φ для фиксированного значения параметра τ увеличивается с ростом τ . Если при $\tau \approx 0.6$ разброс Φ приблизительно составляет 0.3, то при $\tau \approx 1$ эта величина примерно равна 0.6.

Глава 4. В данной главе приводится подробное описание разработанного алгоритма быстрого поиска псевдосимметрии атомной структуры кристалла на основе анализа функции распределения электронной плотности [A15] – ещё одного структурного дескриптора, дающего интегральное количественное описание симметрических особенностей кристаллического пространства. Описаны особенности реализации данного алгоритма в виде ПО ЭВМ для систем с общей памятью (*OpenMP*, *CUDA*) и систем с отдельной памятью – суперкомпьютеров и кластеров (*MPI*) [A5; A16]. Предложен метод количественной оценки псевдосимметрии трёхмерных объектов. Методы анализа псевдосимметрии двумерных и трёхмерных объектов также нашли своё применение при исследовании симметричных особенностей биологических объектов [A17—A19; M1].

Описанные в этой главе методы были реализованы в свободнораспространяемом пакете компьютерных программ *PseudoSymmetry* [16; A5], разработанном с применением методов параллельных вычислений (*OpenMP*, *CUDA*).

В качестве примера применения разработанных новых алгоритмов и компьютерных программ исследования и описания структуры псевдосимметричных кристаллов был рассмотрен кристалл метилпреднизолон ацепоната ($C_{27}H_{36}O_7$, CAS: 86401-95-8), для которого характерен структурный фазовый переход [20].

Для монокристалла метилпреднизолон ацепоната автором диссертации был выполнен рентгеноструктурный анализ при разных температурах: **Ia** при $T = 150K$ и **Ib** при $T = 90K$. Результаты рентгеноструктурного анализа депонированы в CCDC: Ia – 1509285, Ib – 1509283.

Показано, что фазовый переход в кристалле метилпреднизолон ацепоната при $T = 131K$, с одной стороны, сопровождается упорядочением молекул $C_{27}H_{36}O_7$ вдоль $[010]$, что создаёт дополнительную трансляцию $\frac{b}{3}$. Пространственная группа симметрии при этом не меняется, но объём элементарной ячейки сокращается приблизительно в 3 раза. Переход из низкотемпературной Ib ($T = 90K$) в высокотемпературную фазу Ia ($T = 150K$) сопровождается трансформацией элементарной ячейки:

$$\begin{array}{l} a_{Ia} \xleftarrow{131K} \frac{b_{Ib}}{3} \\ b_{Ia} \xleftarrow{131K} a_{Ib} \\ c_{Ia} \xleftarrow{131K} c_{Ib} \end{array}$$

С другой стороны, периодичность ориентаций метильных групп C54, C27 и C80 при $T = 90K$ нарушается – возникает разупорядоченность. Метильные группы C27A и C27B при $T = 150K$ разупорядочена с заселённостями 0.637(7) и 0.363(7) соответственно [A20].

Таблица 3 – Результаты расчёта $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ для атомной структуры Ib ($T=90K$)

| Обобщённый поворот | Трансляция | $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ |
|--------------------|--|-------------------------|
| e | $0.328(5) \cdot \vec{b}$ | 0.362(1) |
| e | $0.672(5) \cdot \vec{b}$ | 0.362(1) |
| 2_x | $\frac{\vec{a}}{2} + 0.828(5) \cdot \vec{b}$ | 0.362(1) |
| 2_x | $\frac{\vec{a}}{2} + 0.172(5) \cdot \vec{b}$ | 0.362(1) |

Согласно данным, приведённым в табл. 3, в атомной структуре наблюдается псевдосимметрия электронной плотности, обусловленная её псевдоинвариантно-

стью относительно трансляции вдоль оси y и винтового поворота относительно оси x .

Стандартная энтальпия фазового перехода в кристалле метилпреднизолон ацепоната при $T = 131\text{K}$ составляет $\Delta_{tr}H^\circ = (220 \pm 2)$ Дж · моль⁻¹ [20]. С учётом довольно низкого значения $\eta_q[\rho(\vec{r})]$ и скачка параметров элементарной ячейки, обнаруженного в области фазового перехода [20], можно предположить, что данный фазовый переход является фазовым переходом первого рода близкого ко второму.

Глава 5. Данная глава содержит результаты выполненного автором рентгеноструктурного анализа ряда комплексов органофосфоновых кислот [A21—A32], для описания и анализа которых были применены введённые выше структурные дескрипторы. Комплексы органофосфоновых кислот являются перспективными материалами в области ингибиторов коррозии сталей и солейотложений [П1; П2]. Кроме того, данные вещества проявляют себя как эффективные бактерициды с низкой токсичностью для человека.

Автором диссертации выполнен рентгеноструктурный анализ всех описанных в этой главе кристаллов, проведены исследования атомных структур этих кристаллов методами степени подобия КП и степени инвариантности электронной плотности. Кристаллы были предоставлены к.х.н. Ф.Ф. Чаусовым (г. Ижевск).

Рассмотрены особенности атомной структуры нитрило-трис-метиленфосфонато-свинца(II) $[\text{Pb}\{\mu^5\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]$ (**IIa**) и декагидрата бис(нитрило-трис-метиленфосфонато)-аква-плюмбата(II) тетраэтрия $\text{Na}_4[\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu^3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**IIb**) [A3]. Соединения IIa и IIb являются комплексами нитрило-трис-метиленфосфоновой кислоты $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_6$ (**NTP**) [21]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных: IIa – 1456700, IIb – 1456699.

Таблица 4 – Значения степени подобия Φ для координационных полиэдров Pb(II) в структурах IIa и IIb

| Эталонный КП (\vec{s}_i) | Исследуемые КП (\vec{t}_i) | | | |
|------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------|
| | Pb1 в IIa | Pb1 в IIb | Pb2 в IIb | Правильная пентагональная бипирамида |
| Pb1 в IIa | 1.000 | 0.055(1) | 0.071(1) | 0.064(1) |
| Pb1 в IIb | | 1.000 | 0.309(1) | 0.074(1) |
| Pb2 в IIb | | | 1.000 | 0.058(1) |

Полученные значения степени подобия КП атомов Pb(II) в Па и Пб приведены в табл. 4. Расчёты проводились в программе *Polyhedron* из пакета программ *PseudoSymmetry* [16; A5; A6] с параметром чувствительности $\lambda = 1.1914 \text{ рад}^{-1}$. Наибольшее значение Φ соответствует степени подобия КП Pb1 полиэдру Pb2 в структуре Пб. Степень подобия КП Pb(II) относительно правильной пентагональной бипирамиды характеризуется довольно низкими значениями, при этом Φ для Pb1 в Па лежит между значений величины Φ для Pb1 и Pb2 в структуре Пб. Малые значения величины Φ для полиэдров Pb(II) в Па и Пб и для двух полиэдров Pb(II) в Пб свидетельствуют о значительной асимметрии КП свинца(II), обусловленной всего скорее влиянием *bs*-пары Pb(II) [A3].

Исследование атомных структур кристаллов Па и Пб на наличие псевдосимметрии проводилось в программе *PseudoSymmetry Studio*, входящей в состав комплекса программ *PseudoSymmetry* [A5]. Расчёты были выполнены при разрешении 0.5 Å, для операции инверсии и трансляции. Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для Па $\eta = 0.467(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.507, 0.269, 0.754)\}$ и $\{\bar{1}|(0.507, 0.269, 0.754)\}$. Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для кристалла Пб $\eta = 0.483(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.031, 0.000, 0.503)\}$ и $\{\bar{1}|(0.031, 0.000, 0.503)\}$. Степень инвариантности электронной η для кристалла Пб немного превосходит аналогичное значение для Па. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы свинца, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. На основе проведённого анализа установлено, что атомные структуры кристаллов Па и Пб не являются псевдосимметричными. На это указывает относительно невысокое значение $\eta < 0.5$ и малое количество атомов, занимающих псевдосимметричные позиции.

Рассмотрены особенности координации ионов Eu^{3+} и Na^+ в комплексе $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$ (III) [A33]. Результаты рентгеноструктурного анализа депонированы в CCDC: 1527149. Полученные значения степени подобия КП ионов европия и натрия в EuNTP_2 приведены в табл. 5.

Отмечено, что КП Eu1 имеет значительные искажения по сравнению как с кубом, так и с правильным тригон-додекаэдром; однако тригон-додекаэдр все же является лучшим приближением КП. Среди ионов Na сильнее других искажены КП Na1 и Na2, а ближе всех к правильному октаэдру КП Na3 и Na4. КП Na5 ближе к тригональной пирамиде, чем к тетрагональной, что согласуется с ранее сделанной оценкой по параметру τ [19].

Таблица 5 – Значения степени подобия Φ координационных полиэдров в структуре $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$ и правильных (эталонных) полиэдров

| Полиэдр $T = \{\vec{t}_i\}$ | КЧ | Эталонный полиэдр $S = \{\vec{s}_i\}$ | | | | |
|--------------------------------|----|---------------------------------------|----------------------|------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| | | Куб | Тригон- додекаэдр | Октаэдр | Тригональ- ная бипирами- да | Тетрагональ- ная пирамида |
| Eu1 | 8 | 0.0061452(12) | 0.13580(2) | | | |
| Na1 | 6 | | | 0.10501(2) | | |
| Na2 | 6 | | | 0.09514(2) | | |
| Na3 | 6 | | | 0.31566(5) | | |
| Na4 | 6 | | | 0.25700(4) | | |
| Na5 | 5 | | | | 0.39892(6) | 0.26325(4) |
| Na6 | 6 | | | 0.11766(2) | | |

Таким образом, можно констатировать, что кристаллическая структура комплекса III характеризуется низкой симметрией и представляет редкий пример, когда при комплексообразовании стереохимические требования иона металла доминируют над стереохимическими свойствами лиганда [A33]. Атом Eu координирован в конфигурации искаженного тригон-додекаэдра. КП ионов Na^+ также сильно искажены.

Исследование атомной структуры кристалла III на наличие псевдосимметрии проводилось для операций инверсии и трансляции. Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для III $\eta = 0.355(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0.497, 0.412, 0.425)\}$, $\{e|(0.503, 0.588, 0.575)\}$, $\{\bar{1}|(0.497, 0.412, 0.425)\}$ и $\{\bar{1}|(0.503, 0.588, 0.575)\}$. Атомная структура III не является псевдосимметричной, основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы европия, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии.

Рассмотрены особенности координации ионов Na^+ в двух комплексах $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (IVa) и $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{11}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (IVb) [A34]. Результаты рентгеноструктурного анализа депонированы в CCDC: IVa – 1432091 и IVb – 1497161.

Ближе всего к правильному октаэдру в структуре IVa оказывается КП атома Na4 (степень подобия правильному октаэдру 0.545(1)). Наиболее искажён КП атома Na3, в координации которого участвуют сразу два атома кислорода одной PO_3 -группы с замыканием сильно напряжённого четырёхчленного цикла P–O–Na–O. Если рассматривать координационную сферу атома Na3 (за исключением наибо-

Таблица 6 – Степени подобия Φ координационных полиэдров Na в структурах IVa и IVb

| IVa | | | |
|------|----------|-------------------------|-------------------------|
| Атом | Октаэдр | Тригональная бипирамида | |
| Na1 | 0.292(1) | 0.207(1) ^a | |
| Na2 | 0.421(1) | | |
| Na3 | 0.045(1) | | |
| Na4 | 0.545(1) | | |
| IVb | | | |
| Атом | Октаэдр | Тригональная бипирамида | Тетрагональная пирамида |
| Na1 | 0.337(1) | 0.260(1) | 0.414(1) |
| Na2 | | | |
| Na3 | | | |
| Na4 | 0.311(1) | | |
| Na5 | 0.110(1) | | |

^aБез учёта атома O6 (Na3–O6 2.8370(15) Å).

лее удалённого от Na3 атома O6), то координационный полиэдр атома Na3 близок к тригональной бипирамиде ($\Phi = 0.207(1)$).

Структура IVb характеризуется разнообразием координационных полиэдров атомов Na. Атомы Na1, Na4 и Na5 координированы в октаэдрической конфигурации. В окружении каждого из этих атомов четыре позиции занимают молекулы H₂O, две – атомы кислорода соседних кислотных остатков NTP. Наиболее правильную октаэдрическую координацию имеет КП атома Na1, КП атома Na5 наиболее искажён (табл. 6). Атом Na2 координирован по вершинам искажённой тригональной бипирамиды ($\tau = 0.653$, степень подобия правильной тригональной бипирамиде $\Phi = 0.260(1)$). КП атома Na3 близок к тетрагональной пирамиде с центром, расположенным в центре масс полиэдра ($\tau = 0.217$, степень подобия $\Phi = 0.414(1)$). Максимальное отклонение координационных углов в КП атома Na3 от соответствующих углов тетрагональной пирамиды не превышает 15°. Четыре позиции в окружении каждого из атомов Na2 и Na3 занимают молекулы H₂O, а пятую – атом кислорода кислотного остатка NTP [A34].

Рассмотрены особенности координации иона Gd³⁺ в комплексе [Na(H₂O)₆]₂ · [GdNa₆H(H₂O)₁₀{N(CH₂PO₃)₃}]₂ · 4H₂O (V) [A34]. Результаты рентгеноструктурного анализа депонированы в CCDC: 1527676.

Таблица 7 – Степень подобия (Φ) КП атомов металлов в структуре V эталонным многогранникам

| Атом | Тригональная призма | Кубический октаэдр | Ромбоэдр ($c/a \approx 1.2887$) | Куб | Гексагональная бипирамида |
|------|-------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------|---------------------------|
| КЧ | 6 | 6 | 8 | 8 | 8 |
| Na1 | 0.09699(11) | 0.07643(9) | | | |
| Na2 | 0.11961(8) | 0.08655(6) | | | |
| Na3 | 0.09286(8) | 0.08495(7) | | | |
| Na4 | 0.02535(4) | 0.4816(7) | | | |
| Gd1 | 0.02953(3) ^a | 0.3055(2) ^a | 0.3905(4) | 0.08665(8) | 0.017116(19) |

^aБез учёта атомов азота.

КП иона Gd^{3+} – практически правильный ромбоэдр, вытянутый по оси N–Gd–N; длина ребра ромбоэдра составляет 2.93(4) Å. Каждый ион Na^+ окружен шестью атомами кислорода. Для ионов Na^+ в позициях Na1, Na2 и Na3, входящих в структуру комплексного аниона $[GdNa_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2]^{2-}$, КП представляют собой сильно искажённые октаэдры или тригональные призмы (ближе к последним). Для ионов Na^+ в позиции Na4, входящих в состав комплексных катионов $[Na(H_2O)_6]^+$, КП – почти правильный октаэдр. Значения степени подобия КП ионов металлов эталонным многогранникам приведены в табл. 7.

Таким образом, обнаружено, что в исследованном комплексе ион гадолиния имеет низкое в сравнении с другими координационными соединениями КЧ = 8 и высокосимметричную конфигурацию КП, описываемую искажённым ромбоэдром. В атомной структуре V наблюдается свойственная редкоземельным ионам большая разность расстояний $\langle M - N \rangle - \langle M - O \rangle$, обусловленная повышенной кратностью связей Gd ... O [A35].

Наибольшая степень инвариантности электронной плотности для V $\eta = 0.700(1)$ наблюдается для операторов $\{e|(0,0.5,0.5)\}$, $\{\bar{1}|(0,0.5,0.5)\}$ и $\{2_y|(0,0,0)\}$. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы гадолиния, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. Кроме того, относительно перечисленных операций симметрии инвариантны атомы кислорода, принадлежащие молекулам сольватной воды O5W. Несмотря на довольно высокое значение η атомную структуру кристалла V нельзя назвать псевдосимметричной, т.к. большинство атомов структуры смещены более чем на 0.6 Å от своих симметричных позиций.

Рассмотрены особенности атомной структуры нитрило-трис-метилефосфонатных комплексов празеодима и неодима, описываемых общей формулой $[Na(H_2O)_x]_2[Ln^{III}Na_6H(H_2O)_{10}\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot nH_2O$, где Ln^{III} – Pr (VIa) и Nd

(VIb) [A36]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в CCDC: VIa – 1825702, VIb – 1825700. Результаты расчётов Φ представлены в табл. 8.

Таблица 8 – Степени подобия Φ координационных полиэдров для структур VIa и VIb

| Атом, КЧ | Тригональная призма | Кубический октаэдр | Гексагональная бипирамида | Ромбоэдр |
|----------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|--|
| VIa | | | | |
| Na1, 6 | 0.10014(18) | 0.07860(18) | | |
| Na2, 6 | 0.1302(2) | 0.08211(18) | | |
| Na3, 6 | 0.10285(19) | 0.08544(19) | | |
| Pr1, 6 | 0.02939(17) | 0.2782(2) | | |
| Pr1, 8 | | | 0.05297(17) $c/a \approx 1.11$ | 0.5823(4) $c/a \approx 1.21$ |
| VIb | | | | |
| Na1, 6 | 0.10024(17) | 0.08331(17) | | |
| Na2, 6 | 0.09943(17) | 0.07919(17) | | |
| Na3, 6 | 0.13209(17) | 0.08399(17) | | |
| Nd1, 6 | 0.02268(17) | 0.27653(18) | | |
| Nd1, 8 | | | 0.05276(17) $c/a \approx 1.11$ | 0.5780(2) $c/a \approx 1.18$ |

Представлению КП атома редкоземельного элемента (РЗЭ) $[\text{LnN}_2\text{O}_6]$ как искажённой гексагональной пирамиды соответствует степень подобия ($\Phi_{Pr,Nd} \approx 0.05$). Максимальному подобию ($\Phi_{Pr,Nd} \approx 0.58$) соответствует описание КП $[\text{LnN}_2\text{O}_6]$ в соединениях VIa и VIb как ромбоэдра (табл. 8). Ромбоэдр представляет собой искажённый куб, вытянутый вдоль пространственной диагонали. Каждая из граней ромбоэдра представляет собой ромб, вытянутый вдоль одной из диагоналей. Для комплекса VIa ребро ромбоэдра 2.96(6) Å, диагонали граней 3.77(4) и 4.60(2) Å; для VIb, соответственно, 2.97(7), 3.75(3) и 4.57(2) Å.

Наибольшая степень инвариантности электронной плотности $\eta = 0.658(1)$ и 0.666(1), для VIa и VIb соответственно, наблюдается для операторов $\{e|(0,0.5,0.5)\}$, $\{\bar{1}|(0,0.5,0.5)\}$ и $\{2_y|(0,0,0)\}$. Основной вклад в величину степени инвариантности электронной плотности вносят атомы празеодима и неодима, инвариантные относительно перечисленных операций симметрии. Несмотря на довольно высокое значение η атомные структуры кристаллов VIa и VIb нельзя назвать псевдосимметричными, т.к. большинство атомов структур смещены более чем на 0.6 Å от своих симметричных позиций.

Рассмотрены особенности координации иона Mn^{2+} в комплексе $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ (VII) [A37]. Результаты рентгеноструктурных исследований депонированы в CCDC: 1896773.

Таблица 9 – Степень подобия Φ координационных полиэдров атомов металла в структуре $Na_4[Mn^{II}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ (VII) эталонным многогранникам

| Атом | КЧ | Кубический тетраэдр | Тригональная бипирамида | Тетрагональная пирамида | Кубический октаэдр |
|------------------|----|---------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| Mn1 | 4 | 0.35660(9) | | | |
| Mn1 ^a | 5 | | 0.25052(7) | 0.16946(5) | |
| Na1 | 6 | | | | 0.4662(2) |
| Na2 | 5 | | 0.3681(4) | 0.2450(3) | |
| Na3 | 6 | | | | 0.2539(2) |
| Na4 | 5 | | 0.38768(17) | 0.26924(12) | |

^aС учетом атома азота в координационном полиэдре.

Координационный полиэдр иона марганца представляет собой искажённую тригональную бипирамиду, в основании которой находятся атомы O1, O6 и O7 молекулы лиганда. В одной вершине тригональной бипирамиды расположен атом азота молекулы NTP, в противоположной вершине – атом O1ⁱ. Геометрический параметр тригональности τ [19] для координационного полиэдра иона марганца составляет 0.56; степени подобия эталонным многогранникам приведены в табл. 9.

Для концентрационных серий кристаллов гетерометаллических комплексов $Na_4[Cu_xCo_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$, $Na_4[Cu_xZn_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot 13H_2O$ и $Na_4[Cu_xNi_{(1-x)}\{N(CH_2PO_3)_3\}] \cdot nH_2O$ [A22; A23; A26; A38—A41] были проведены исследования сходства КП со стандартными многогранниками и проанализирована степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы [A4]. Результаты всех рентгеноструктурных экспериментов для комплексов Cu–Co–NTP и Cu–Zn–NTP депонированы в Кембриджский банк структурных данных CCDC №: 919565, 2024334, 2024337, 2024389, 1046190, 2024396, 2024401, 2024409, 1908017.

Показано, что при изменении соотношения металлов в ряду замещения характер искажения КП изменяется от искажения, свойственного одному крайнему члену ряда, до искажения, свойственного другому крайнему члену ряда. При этом, степень подобия КП правильному многограннику Φ и степень подобия электронной плотности η имеют максимумы в области, где искажения геометрии КП, имеющие различный характер.

На примере перечисленных серий кристаллов показано, что анализ изменения геометрии КП при помощи параметра тригональности τ не в полной мере описывает степень сходства КП с правильной тригональной бипирамидой (ТБП). Использование в качестве характеристик подобия КП степени подобия Φ и степени искажения распределения электронной плотности $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$ позволяет наиболее адекватно описать изменение геометрических искажений КП при изменении соотношения металлов в ряду замещения и выявить область максимально-го подобия КП соответствующим правильным многогранникам.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключении кратко сформулируем основные результаты и выводы, полученные в рамках данной работы.

1. Выведены пространственные группы симметрии запрещённых областей для одномерного, двухмерного и трёхмерного кристаллических пространств. Показано, что симметрия запрещённых областей описывается 6 и 34 пространственными группами симметрии в двухмерном и трёхмерном кристаллических пространствах соответственно.
2. Предложен структурный дескриптор – удельный запрещённый объём, определяемый как доля запрещённого для заселения атомами объёма в кристаллическом пространстве, и разработан метод его вычисления.
3. Предложен структурный дескриптор – характеристический объём пространственной группы симметрии, численно равный объёму элементарной ячейки, при котором удельный запрещённый объём, рассчитанный для упаковки твёрдых шаров с боровским радиусом, равен относительной величине объёма пустого пространства в плотнейшей упаковке шаров, и разработан метод его вычисления. Выполнены его вычисления для всех 230 фёдоровских групп симметрии. Установлено, что характеристический объём, отвечающий «редким» пространственным группам симметрии молекулярных кристаллов, на несколько порядков превосходит значения для «распространённых» групп.
4. Предложен структурный дескриптор – степень подобия координационных полиэдров, описывающий интегральную величину геометрического сходства координационного полиэдра и эталона, разработан метод и компьютерная программа для его расчёта.

5. Предложен структурный дескриптор – степень искажения распределения электронной плотности координационной сферы, описывающий интегральную величину геометрического искажения распределения электронной плотности координационной сферы исследуемого координационного полиэдра по отношению к эталонному распределению электронной плотности, разработан метод и компьютерная программа его расчёта.
6. На примере расшифровки и анализа ряда атомных структур комплексов сурьмы, висмута и концентрационных серий кристаллов гетерометаллических комплексов $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показано, что анализ изменения геометрии координационных полиэдров, при помощи общепринятого в современной литературе параметра тригональности τ , является неточным. Использование в качестве характеристик подобия координационных полиэдров, предложенных в диссертации величин степени подобия Φ и степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы $\eta[\rho_T(\vec{r}), \rho_S(\vec{r})]$, позволяет более точно описать изменение геометрии координационных полиэдров.
7. Разработаны и реализованы в виде свободно распространяемого ПО ЭВМ методы вычисления структурных дескрипторов степени подобия координационных полиэдров, степени искажения распределения электронной плотности координационной сферы, алгоритм быстрого поиска псевдосимметрии в атомной структуре кристалла, основанный на вычислении функционала степени инвариантности электронной плотности, и метод количественной оценки псевдосимметрии конечных трёхмерных объектов, заданных воксельной моделью. Разработанное ПО ЭВМ реализовано с использованием различных технологий параллельных вычислений (*OpenMP*, *CUDA*, *MPI*).
8. На примере полученных в диссертации результатов рентгеноструктурных данных для кристалла метилпреднизолон ацепоната и вычисления его структурного дескриптора – степени инвариантности электронной плотности относительно надгруппы федоровской группы симметрии проведено подробное описание структурного фазового перехода, наблюдаемого при температуре $T = 131\text{K}$. Установлено, что фазовый переход в кристалле метилпреднизолон ацепоната главным образом обусловлен упорядочени-

ем одной из метильных групп в низкотемпературной фазе, приводящим к трёхкратному росту одного из параметров ячейки.

9. Определена атомная структура и проведён подробный кристаллохимический анализ, включающий применение новых структурных дескрипторов, 9 комплексов нитрило-трис-метилеи-фосфоной кислоты: $[\text{Pb}\{\mu^5\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]$, $\text{Na}_4[\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu^3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$, $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2\}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{11}\{\text{NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot [\text{GdNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]_2\text{-}[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где Ln^{III} – Pr и Nd.

Статьи по теме диссертации, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК или индексируемых в международных базах цитирования *Web of Science* и *Scopus*

- A1. *Сомов Н. В., Чупрунов Е. В.* О запрещенных позициях в кристаллическом пространстве // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 3. — С. 353—357. — DOI: 10.7868/S0023476118030025.
- A2. *Сомов Н. В., Чупрунов Е. В.* О распределении молекулярных кристаллов органических и элементоорганических соединений по пространственным группам симметрии // Кристаллография. — 2021. — Т. 66, № 3. — С. 381—387. — DOI: 10.31857/S0023476121030255.
- A3. Хелатные комплексы свинца(II) с нитрило-трис-метилеи-фосфоной кислотой $[\text{Pb}\{\mu^5\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]$ и $\text{Na}_4[\text{Pb}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\mu^3\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2\}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: синтез, структура, асимметрия неподеленной 6s-пары / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, С. М. Решетников, А. С. Шишкин, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. — 2017. — Т. 62, № 6. — С. 896—906. — DOI: 10.7868/S0023476117050228.
- A4. Isomorphous series of heterometallic complexes $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Co}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Zn}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 \dots 0$): Synthesis and structural characterization by analysis of 3d-metal coordination polyhedra as compared with isodimorphous series $\text{Na}_4[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / **N. V. Somov**, F. F. Chausov, I. S. Kazantseva, A. N. Maratkanova, M. N. Nikitina // Polyhedron. — 2021. — Vol. 195. — P. 114964. — DOI: 10.1016/j.poly.2020.114964.

- A5. *Сомов Н. В., Чупрунов Е. В.* Программа Pseudosymmetry для исследования псевдосимметрии атомных структур кристаллов // Кристаллография. — 2014. — Т. 59, № 1. — С. 151—153. — DOI: 10.7868/S0023476113050135.
- A6. *Сомов Н. В., Андреев П. В.* О количественной оценке степени подобия координационных полиэдров // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 1. — С. 38—42. — DOI: 10.7868/S0023476118010174.
- A7. Bis(but-2-enoato-kO)triphenylbismuth(V) / P. V. Andreev, **N. V. Somov**, O. S. Kalistratova, A. V. Gushchin, E. V. Chuprunov // Acta Cryst. — 2013. — Vol. E69. — P. 333. — DOI: 10.1107/S1600536813013317.
- A8. Bis[(E)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-enoato]triphenylantimony(V) benzene / P. V. Andreev, **N. V. Somov**, O. S. Kalistratova, A. V. Gushchin, E. V. Chuprunov // Acta Cryst. — 2013. — Vol. E69. — P. 167. — DOI: 10.1107/S1600536813004674.
- A9. Синтез и структура бис(3-фенилпроп-2-еноат) трифенилвисмута / П. В. Андреев, **Н. В. Сомов**, О. С. Калистратова, А. В. Гушин, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 4. — С. 571—574. — DOI: 10.7868/S0023476115040050.
- A10. Синтез и строение бис[(2e)-3-(2-фурил)проп-2-еноата] трифенилсурьмы Ph₃Sb[O₂CCH=CH(C₄H₃O)]₂ / О. С. Калистратова, П. В. Андреев, А. В. Гушин, **Н. В. Сомов**, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 396—399. — DOI: 10.7868/S0023476116030139.
- A11. Рентгеноструктурное исследование нового органического соединения N-Tol₃SB[OC(O)CH=CHPh]₂ / А. Л. Мургин, Т. И. Овсецина, А. И. Малеева, П. В. Андреев, **Н. В. Сомов**, А. В. Гушин // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 3. — С. 462—464. — DOI: 10.31857/s0023476120030224.
- A12. Hexacoordinate triphenylantimony(V) complex with tridentate bis-(3,5-di-tert-butyl-phenolate-2-yl)-amine ligand: Synthesis, NMR and X-ray study / A. I. Poddel'sky, **N. V. Somov**, Y. A. Kurskii, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2008. — Vol. 693. — P. 3451—3455. — DOI: 10.1016/j.jorgchem.2008.08.002.
- A13. Triethylantimony(V) complexes with bidentate O,N-, O,O- and tridentate O,N,O-coordinating o-iminoquinonato/o-quinonato ligands: Synthesis, structure and some properties / A. I. Poddel'sky, N. N. Vavilina, **N. V.**

- Somov**, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2009. — Vol. 694, no. 21. — P. 3462–3469. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2009.06.027.
- A14. The binuclear trimethyl/triethylantimony(V) bis-catecholate derivatives of four-electron reduced 4,4'-di-(3-methyl-6-tert-butyl-o-benzoquinone) / A. I. Poddel'sky, **N. V. Somov**, N. O. Druzhkov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov // Journal of Organometallic Chemistry. — 2011. — Vol. 696, no. 2. — P. 517–522. — DOI: 10.1016/j.jorganchem.2010.09.008.
- A15. *Сомов Н. В., Чупрунов Е. В.* Трансляционная и инверсионная псевдосимметрия атомных структур кристаллов органических и элементоорганических соединений // Кристаллография. — 2009. — Т. 54, № 4. — С. 581—587.
- A16. *Лозгачев И. Н., Сомов Н. В.* Реализация параллельных алгоритмов исследования псевдосимметрии атомных кластеров с использованием графических ускорителей // Вестник Нижегородского университета им Н.И. Лобачевского. — 2013. — Т. 5, № 1. — С. 231—237.
- A17. Теоретико-групповой анализ преобразований симметрии на примере некоторых гидробионтов / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, **Н. В. Сомов**, М. О. Марычев, А. А. Нижегородцев, И. Н. Маркелов, В. Н. Якимов // Журнал общей биологии. — 2018. — Т. 79, № 3. — С. 169—182. — DOI: 10.7868/S0044459618030016.
- A18. Приложение теории групп к описанию псевдосимметрии биологических объектов / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, М. О. Марычев, **Н. В. Сомов**, А. И. Широков, А. А. Нижегородцев // Журнал общей биологии. — 2010. — Т. 71, № 6. — С. 497—513.
- A19. Автоматическая оценка поворотной псевдосимметрии цветка на примере гвоздики фишера / А. А. Нижегородцев, Е. С. Дымович, М. О. Марычев, **Н. В. Сомов**, Е. В. Чупрунов, Д. Б. Гелашвили // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. — 2010. — № 2. — С. 442—448.
- A20. Structural study of polymorphism in methylprednisolone aceponate / A. V. Knyazev, **N. V. Somov**, A. S. Shipilova, E. V. Gusarova, S. S. Knyazeva, O. V. Stepanova, E. V. Chuprunov // Journal of Molecular Structure. — 2017. — Vol. 1141. — P. 164–169. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.03.099.

- A21. *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М.* Нитрило-трис-метиленфосфонатокалий $K[\mu^6\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{N}_4]$: синтез, структура, природа химической связи К–О // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 4. — С. 583—587. — DOI: 10.7868/S0023476116040202.
- A22. *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф.* Структура ингибитора солеотложений и коррозии – тридекагидрата нитрилотриметилентрифосфонатоцинката тетраэтра Na₄[N(CH₂PO₃)₃Zn] · 13 H₂O // Кристаллография. — 2014. — Т. 59, № 1. — С. 71—75. — DOI: 10.7868/S0023476113050123.
- A23. *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф.* Структура комплексов нитрилотрисметиленфосфоновой кислоты с медью [CuN(CH₂PO₃)₃(H₂O)₃] и Na₄[CuN(CH₂PO₃)₃]₂ · 19 H₂O – бактерицидов и ингибиторов солеотложений и коррозии // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 2. — С. 233—239. — DOI: 10.7868/S0023476115010221.
- A24. Синтез, структура и свойства стабильного комплекса хрома(II) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой [Cr^{II}(H₂O)₃μNH(CH₂PO₃H)₃] / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Координационная Химия. — 2015. — Т. 41, № 10. — С. 634—640. — DOI: 10.7868/S0132344X15100072.
- A25. Синтез, структура и свойства нитрило-трис(метиленфосфонато)-триакважелеза(II) {Fe[μ-NH(CH₂PO₃H)₃](H₂O)₃} – ингредиента защитных противокоррозионных покрытий на поверхности стали / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 6. — С. 915—921. — DOI: 10.7868/S0023476115060338.
- A26. Синтез и структура комплексов кобальта(II) с нитрилотрисметиленфосфоновой кислотой [Co(H₂O)₃{NH(CH₂PO₃H)₃}] и Na₄[Co{N(CH₂PO₃)₃}] · 13 H₂O / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова // Координационная химия. — 2015. — Т. 41, № 12. — С. 729—735. — DOI: 10.7868/S0132344X15110080.
- A27. Икосагидрат бис-(нитрило-трис-метиленфосфонатооксованадата(IV))-диоксо-бис-оксованадий(IV) октанатрия Na₈[(VO)₂(μ-O)₂{(VO)μ³-N(CH₂PO₃)₃}₂] · 20 H₂O / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов, А. Н. Бельтюков, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А.

Шумилова, Д. К. Жиров // Журнал структурной химии. — 2019. — Т. 60, № 1. — С. 87—97. — DOI: 10.26902/jsc_id38758.

- A28. Синтез и структура тригидрата бис-нитрилотрисметилефосфонатодекааква-моногидрогексанатрийлантаната бис-гексаакванатрия $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{-}[\text{LaNa}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, В. А. Александров // Координационная химия. — 2017. — Т. 43, № 6. — С. 369—375. — DOI: 10.7868/S0132344X1706010X.
- A29. Нитрило-трис-метилефосфонато-аква-дирубидий $[\text{Rb}_2(\text{H}_2\text{O})\{\mu^{12}\text{-NH}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3\}]$: синтез и структура / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Кристаллография. — 2017. — Т. 62, № 5. — С. 761—766. — DOI: 10.7868/S0023476117050216.
- A30. *Сомов Н. В., Чаусов Ф. Ф., Закирова Р. М.* Гидрат нитрило-трис-метилефосфонато-аква-лития $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_5\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: синтез и структура // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 3. — С. 400—405. — DOI: 10.7868/S0023476116030267.
- A31. Термическая устойчивость и механизм термического разложения нитрило-трисметилефосфонатных комплексов меди и цинка с различной координацией / Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, **Н. В. Сомов**, В. Г. Петров, В. А. Александров, М. А. Шумилова, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова // Журнал прикладной химии. — 2014. — Т. 87, № 8. — С. 1046—1052.
- A32. Гидрат нитрилотрисметилефосфонатоаквабисдиртути(II) $[(\text{Hg}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\text{-N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\text{H}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$: синтез, структура и свойства / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. А. Александров, В. Г. Петров // Координационная химия. — 2015. — Т. 42, № 1. — С. 39—45. — DOI: 10.7868/S0132344X16010059.
- A33. Бис-нитрило-трис-метилефосфонато-додекааква-тригидро-гексанатрий-европий (III) $[\text{EuNa}_6\text{H}_3(\text{H}_2\text{O})_{12}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2]$: синтез и структура / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, М. А. Шумилова, В. Г. Петров, Д. К. Жиров // Кристаллография. — 2018. — Т. 63, № 3. — С. 407—414. — DOI: 10.7868/S0023476118030104.

- A34. Кристаллическая структура тетра- и пентанатриевых солей нитрилотрис-метилефосфоновой / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова // Журнал неорганической химии. — 2018. — Т. 63, № 1. — С. 46—53. — DOI: 10.7868/S0044457X18010063.
- A35. Тетрагидрат Бис-(нитрило-трис-метилефосфонато)декаква-моно-гидрогексанатрийгадолината Бис-гексаакванатрия: Синтез, Структура, Химическая Связь / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьёв, Р. М. Закирова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Журнал структурной химии. — 2019. — Т. 60, № 9. — С. 1445—1455. — DOI: 10.26902/JSC_id46184.
- A36. Нитрило-трис-метилефосфонатные комплексы РЗЭ $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]_2\text{-}[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Na}_6\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{10}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Pr}, \text{Nd}$) / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, Р. М. Закирова, И. В. Федотова, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Координационная химия. — 2019. — Т. 45, № 1. — С. 48—57. — DOI: 10.1134/S0132344X19010109.
- A37. Нитрило-трис-метилефосфонато-манганат(II) тетранатрия $\text{Na}_4[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$: синтез и некоторые структурные особенности / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, А. Н. Бельтюков, В. Г. Петров, М. А. Шумилова, Д. К. Жиров // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 2. — С. 234—243. — DOI: 10.31857/S002347612002023X.
- A38. Кристаллохимические особенности фаз и природа координационной связи в системе $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 - 1$) / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьёв, И. С. Казанцева, Г. В. Сапожников, Р. М. Закирова // Кристаллография. — 2020. — Т. 65, № 5. — С. 756—769. — DOI: 10.31857/S0023476120050215.
- A39. Competitive formation of crystalline phases and its structural properties within the system $[\text{Cu}_x\text{Ni}_{(1-x)}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]\text{Na}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 \dots 1$) / F. F. Chausov, N. V. Lomova, **N. V. Somov**, I. S. Kazantseva, A. V. Kholzakov // Journal of Crystal Growth. — 2019. — Vol. 524. — P. 125187–125187.
- A40. Синтез, структура и свойства комплексов нитрило-трис-метилефосфоновой кислоты с никелем $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_3]$ и $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ / **Н. В. Сомов**, Ф. Ф. Чаусов, Р. М. Закирова, И. В. Федотова // Кристаллография. — 2016. — Т. 61, № 2. — С. 238—246. — DOI: 10.7868/S0023476116020260.

- A41. Роль электронных эффектов в формировании структуры нитрилотрисметиленфосфонатных комплексов 3d-элементов (Cr–Zn) / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова // Известия РАН. Серия физическая. — 2017. — Т. 81, № 3. — С. 312—314. — DOI: 10.7868/S0367676517030073.
- A42. Синтез и кристаллическая структура нового биядерного комплекса моногидрата бис(2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло(3.3.0)октан-3,7-дион-о,о')-диаква-тетраakis(нитрато-о,о')-димарганца(II) / Е. Е. Нетреба, С. В. Шабанов, А. А. Великожон, Н. В. Сомов // Журнал неорганической химии. — 2016. — Т. 61, № 11. — С. 1467—1471. — DOI: 10.7868/S0044457X16110143.
- A43. *Васин В. А., Болушева И. Ю., Сомов Н. В.* Продукт реакции метил (Z)-3-бром-3-тозилакрилата с ацетилацетоном // Журнал органической химии. — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 611—613.
- A44. Структура кристалла однозамещенного моногидрата тартрата натрия / Е. К. Титаева, **Н. В. Сомов**, В. Н. Портнов, Д. Н. Титаев // Кристаллография. — 2015. — Т. 60, № 1. — С. 78—81. — DOI: 10.7868/S0023476115010269.
- A45. Methyl-1-cyano-t-2-methylsulfonyl-3-phenylcyclopropanecarboxylate / V. A. Vasin, I. Y. Bolusheva, V. A. Neverov, **N. V. Somov** // Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online. — 2011. — Vol. 67, no. 6. — o1504—o1504. — DOI: 10.1107/s1600536811016370.
- A46. (Z)-метил-3-бром-3-N-тозилакрилат: синтез и реакции с диметилмалонатом и метилацетоацетатом / В. А. Васин, И. Ю. Болушева, В. В. Разин, С. Р. Капкаева, П. С. Петров, **Н. В. Сомов** // Журнал органической химии. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 319—326.

Патенты

- П1. Кристаллическая форма тетранатрия нитрилотрисметиленфосфоната цинката и способ ее получения : пат. RU 2528417 C1 / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова. — Заявл. 2013.
- П2. Ингибитор коррозии и(или) солеотложений : пат. RU 2528540 C1 / Ф. Ф. Чаусов, **Н. В. Сомов**, Е. А. Наймушина, И. Н. Шабанова. — Заявл. 2013.

Монографии

- M1. Псевдосимметрия в живой природе / Д. Б. Гелашвили, Е. В. Чупрунов, **Н. В. Сомов**, М. О. Марычев, А. А. Нижегородцев, И. Н. Маркелов, В. Н. Якимов. — Н. Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского, 2016. — С. 363.

Цитируемая литература

1. Searching New Crystalline Substrates for OMBE: Topological and Energetic Aspects of Cleavable Organic Crystals / P. N. Zolotarev, M. Moret, S. Rizzato, D. M. Proserpio // *Crystal Growth & Design*. — 2016. — Vol. 16, no. 3. — P. 1572–1582. — DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01695.
2. Synthesis and description of intermolecular interactions in new sulfonamide derivatives of tranexamic acid / M. Ashfaq, M. N. Arshad, M. Danish, A. M. Asiri, S. Khatoun, G. Mustafa, P. N. Zolotarev, R. A. Butt, O. Şahin // *Journal of Molecular Structure*. — 2016. — Vol. 1103. — P. 271–280. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2015.09.022.
3. Quantitative structural descriptors of sodalite materials / M. Arockiaraj, J. Clement, D. Paul, K. Balasubramanian // *Journal of Molecular Structure*. — 2021. — Vol. 1223. — P. 128766. — ISSN 0022-2860. — DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128766.
4. *Todeschini R.* Handbook of molecular descriptors. — Weinheim New York : Wiley-VCH, 2000. — ISBN 9783527299133.
5. *Vračko M.* Chapter 10 - Mathematical (Structural) Descriptors in QSAR: Applications in Drug Design and Environmental Toxicology // *Advances in Mathematical Chemistry and Applications* / ed. by S. C. Basak, G. Restrepo, J. L. Villaveces. — Bentham Science Publishers, 2015. — P. 222–250. — ISBN 978-1-68108-198-4. — DOI: 10.1016/B978-1-68108-198-4.50010-2.
6. Learning continuous and data-driven molecular descriptors by translating equivalent chemical representations / R. Winter, F. Montanari, F. Noé, D.-A. Clevert // *Chemical Science*. — 2019. — Vol. 10, no. 6. — P. 1692–1701. — DOI: 10.1039/c8sc04175j.

7. Чупрунов Е. В., Солдатов Е. А., Тархова Т. Н. О количественных оценках симметричности кристаллических структур // Кристаллография. — 1988. — Т. 33, № 3. — С. 759.
8. *Abrahams S. C., Kurtz S. K., Jamieson P. B.* Atomic Displacement Relationship to Curie Temperature and Spontaneous Polarization in Displacive Ferroelectrics // *Physical Review*. — 1968. — Vol. 172, no. 2. — P. 551–553. — DOI: 10.1103/physrev.172.551.
9. Близнюк Н. А., Борисов С. В. Расчет меры сходства кристаллических структур. Алгоритм, программа, примеры // Журнал структурная химия. — 1991. — Т. 32, № 1. — С. 104—109.
10. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. Л. Рентгеноструктурный анализ. Т. I. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — С. 496.
11. Why biomolecules prefer only a few crystal structures / Y. E. Kitaev, A. G. Panfilov, V. P. Smirnov, P. Tronc // *Physical Review E*. — 2003. — Vol. 67, no. 1. — P. 8. — DOI: 10.1103/PhysRevE.67.011907.
12. Чупрунов Е. В., Хохлов А. Ф., Фадеев М. А. Основы кристаллографии. — М.: Физматлит, 2004. — С. 500. — ISBN 5-94052-060-1.
13. Чупрунов Е. В. Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. — ННГУ им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 2015. — С. 658. — ISBN 978-5-91326-305-6.
14. The Cambridge Structural Database / C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2016. — Vol. 72, no. 2. — P. 171–179. — DOI: 10.1107/s2052520616003954.
15. *Allen F. H.* The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallographica Section B*. — 2002. — Vol. 58, 3 Part 1. — P. 380–388. — DOI: 10.1107/S0108768102003890.
16. Сомов Н. В. Официальный сайт PseudoSymmetry. — URL: <http://www.phys.unn.ru/ps/> (дата обр. 14.06.2021).
17. *Alvarez S., Llunell M.* Continuous symmetry measures of penta-coordinate molecules: Berry and non-Berry distortions of the trigonal bipyramid // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. — 2000. — No. 19. — P. 3288–3303. — DOI: 10.1039/b004878j.

18. *Crans D. C., Tarlton M. L., McLauchlan C. C.* Trigonal Bipyramidal or Square Pyramidal Coordination Geometry? Investigating the Most Potent Geometry for Vanadium Phosphatase Inhibitors // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2014. — Vol. 2014, no. 27. — P. 4450–4468. — DOI: 10.1002/ejic.201402306.
19. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate / *A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor* // *Dalton Transactions*. — 1984. — No. 7. — P. 1349–1356.
20. Thermodynamic properties of methylprednisolone aceponate / *A. V. Knyazev, V. N. Emel'yanenko, N. N. Smirnova, O. V. Stepanova, A. S. Shipilova, A. V. Markin, Y. S. Samosudova, E. V. Gusarova, S. S. Knyazeva, S. P. Verevkin* // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. — 2016. — Vol. 103. — P. 244–248. — DOI: 10.1016/j.jct.2016.08.022.
21. *Kuznetsov Y. I., Raskol'nikov A. F.* Nitril-trimethyl phosphate complexes as corrosion inhibitors for iron // *Защита металлов*. — 1992. — Vol. 28, no. 2. — P. 249–256.

Николай Викторович Сомов

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СТРУКТУРНЫХ
ДЕСКРИПТОРОВ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ПРОСТРАНСТВА**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс

Усл. авт. л. 1.90. Усл. печ. л. 2.62. Уч.-изд. л. 2.62

Заказ

. Тир. 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского 603600, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37