

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ***

СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ

Подсекция кристаллографии и кристаллохимии

Руководитель – зав. кафедрой, чл.-корр. РАН Еремин Н.Н.

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва
2026

Содержание:

Предсказание структур тополого-симметричным анализом и примеры их реализации Е.Л. Белоконева	2
Синтетический аналог минерала якубовичита: слоистый ферримагнетик $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ Л.В. Шванская, Е.А. Манохина, О.С. Волкова, А.Н. Васильев	7
Эффект двухвалентной меди: структурное разнообразие семейства щуровскиита и двухступенчатый магнитный переход $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская	12
Тополого-симметричный анализ и предсказание структур в семействах K,Sc-фосфатов А.П. Топникова	18
Элементы симметрии, как циклические подгруппы. Символы Браве и чертежи групп симметрии Я.В. Кучериненко	23

ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫМ АНАЛИЗОМ И ПРИМЕРЫ ИХ РЕАЛИЗАЦИИ

Е.Л. Белоконева

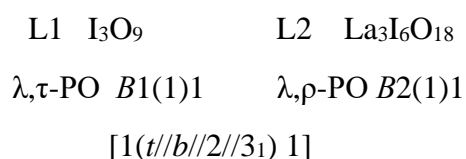
¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Предсказание структур является давней задачей структурщиков и кристаллохимиков. Попытки с привлечением компьютерных возможностей начались в 80-ые годы и развиваются в настоящее время [1]. Существуют такие структурные комплексы как USPEX [2] под руководством А.Р. Оганова. Все они базируются на идее сочетаний различных структурных блоков – фрагментов, однако симметричный подход в них отсутствует, хотя является важнейшим инструментом кристаллографии. В конце 50х годов К. Дорнбергер-Шифф [3] была создана теория OD-структур, в которой рассматривались не вполне упорядоченные структуры, в которых имелись черты порядка (Order) и беспорядка (Disorder) одновременно. Ей удалось с привлечением симметричного анализа и топологии рассмотреть ряд структурных семейств и создать инструмент для структурных предсказаний. В курсе кафедры читается материал по ее теории и даются многочисленные примеры ее применения. В настоящее время подготовлен учебник в рамках юбилейного издание МГУ, который выйдет в ближайшее время.

Рассмотрим примеры анализа семейств, в которых удалось не только предсказать структуры, но и получить их реализацию как синтезированных соединений и структурно изученных, что совпадает с предсказанием.

La(Ю₃)₃. Кристаллы моноклинного йодата, изученного нами и в США, обладали высокими характеристиками для нелинейного излучения. Анализ структуры в [4] показал, что в ней выделяются два слоя, один с лентами (рис.1 L2, слева), а второй псевдогексагональный (рис. 1 L1, показан в разворот справа).

Можно предсказать такой вариант структуры, в котором также будут два слоя, но не размноженные плоскостью b , а просто трансляцией t . Можно также разместить слои L1 вокруг L2 осями 2 из этих слоев, так чтобы они перешли целиком в новую структуру. Можно также размножить данные пары слоев осями 3₁ с учетом псевдотригональности слоев L1 и последующим переносом пары вдоль направления периодичности. Это может быть описано в группоиде симметрии



L1 L2

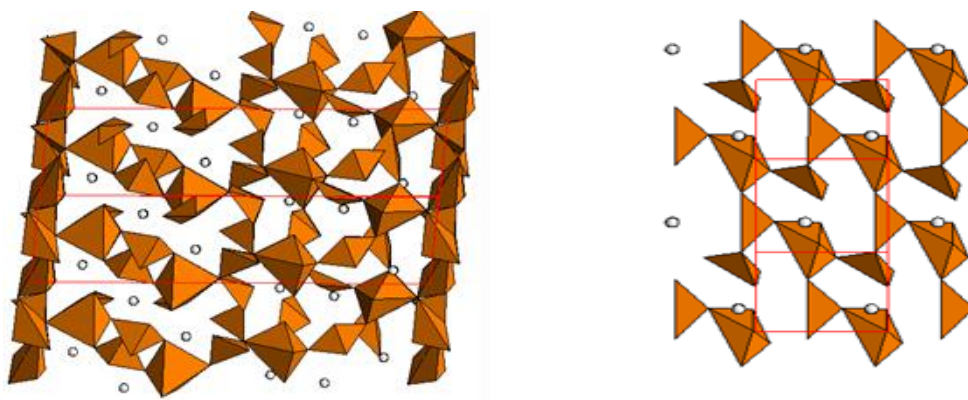


Рис. 1. Слева кристаллическая структура с разворотом на 60° (б), а также проекции псевдогексагонального слоя L1 справа.

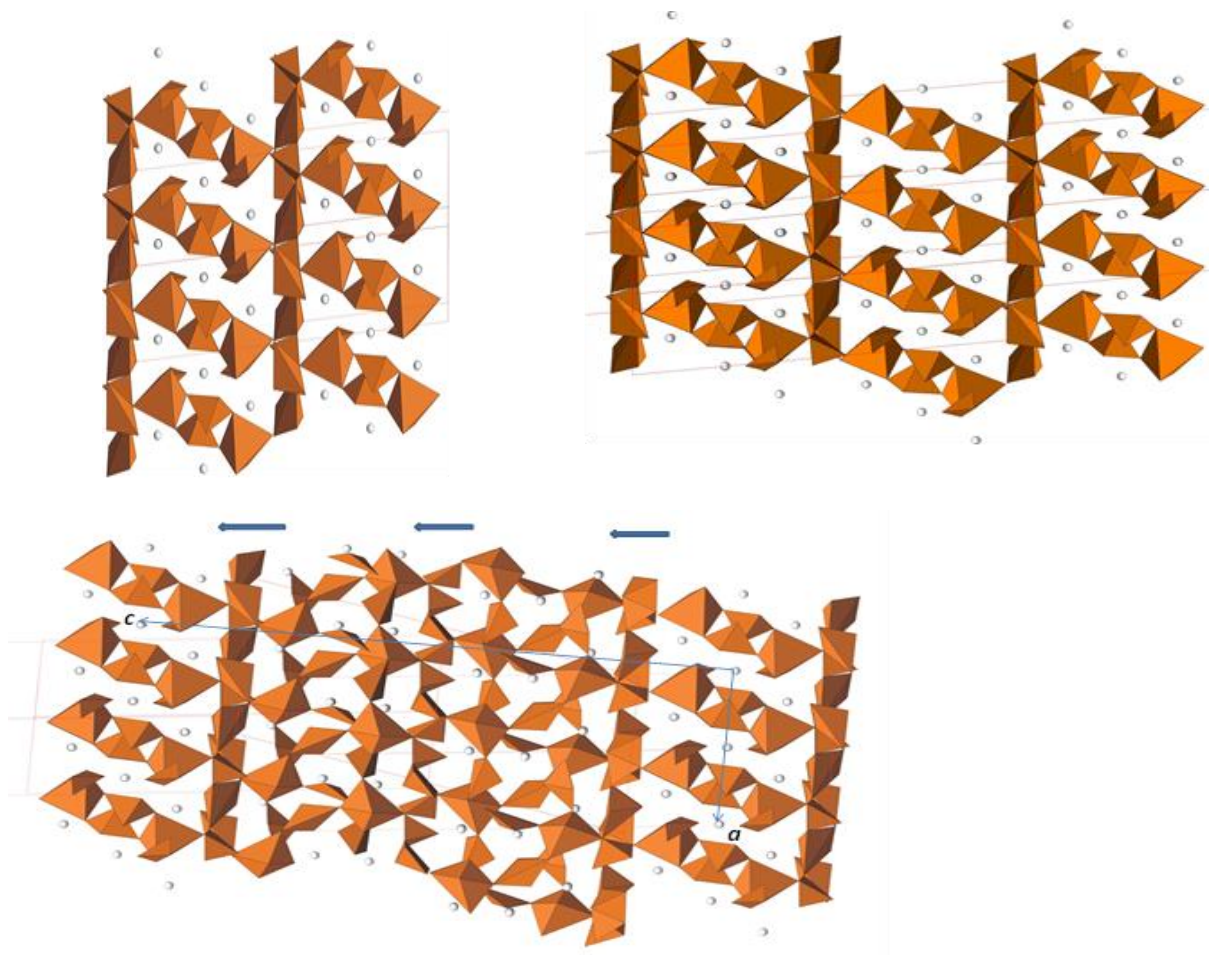


Рис. 2. Гипотетический триклинный политип слева, моноклинный справа и тригональный внизу.

Даны параметры и пр. гр. фаз, реальной I и предсказанных II, III, IV.

	I	II	III	IV
$a, \text{Å}$	12.549	12.549	12.549	7.15
$b, \text{Å}$	27.8	13.18	27.84	7.15
$c, \text{Å}$	7.091	7.091	7.2	40.84
$\alpha, ^\circ$	90	82(98)	90	90
$\beta, ^\circ$	90	90	90	90
$\gamma, ^\circ$	101.86	100.	101.0	120
Z	12	6	12	18
Пр. гр	$B11b$	$B1$	$B112$	$P3_121$

Структура IV реализована в [5] как $\text{La}(\text{IO}_3)_2(\text{NO}_3)$ (ячейка $a=7.100, c=38.177$, пр. гр. $P3_121$), структура отвечает предсказанной с заменой одной IO_3 -группы на NO_3 -группу

Курчатовиты, CaMgB_2O_5

Минералы клинокурчатовит и курчатовит оказались состоящими также из двух типов слоев, различие в симметрии которых обеспечивает варианты [6].

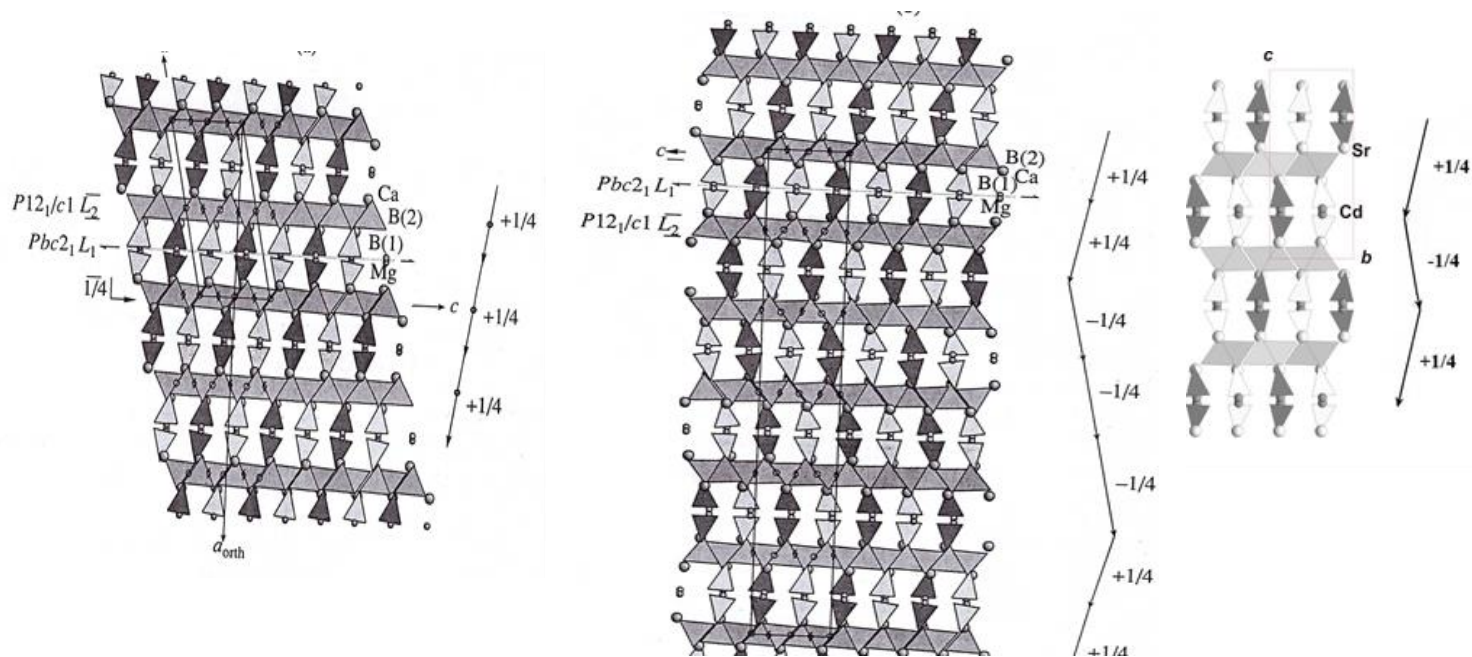
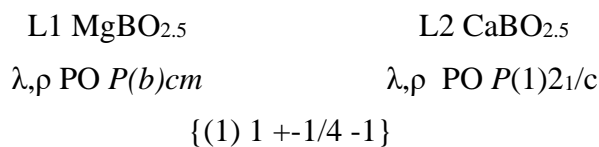


Рис. 3. Клинокурчатовит MDO1 слева, курчатовит в центре, ромбический предсказанный политип MDO2 справа

Полиптипы имеют общие два параметра в слоях, различаются пр. гр. ($P2_1/c, Pbca$ или $Pbca$) и параметрами вдоль их чередования, близкими для MDO1 MDO2 и увеличенным для курчатовита. SrCdB_2O_5 отличается по составу катионов и потому смог реализовать предсказанный вариант из-за необходимых деформаций: соотношения ионных радиусов в паре $\text{Sr}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$ по сравнению с $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$: ~ 1.15 и ~ 1.5 .



Дибораты тяжелых металлов.

Для одного из редкоземельных диборатов был обнаружен [8] диборатный радикал. Варианты его сочленения в ленты или слои были предсказаны и показаны на рис. 4. Дальнейший синтез, структурные исследования и работа с литературой показали, что два варианта реализованы. Это размножение цепочек зеркальными плоскостями m [9] в ленты и осями 2, им параллельными [10] в слой.

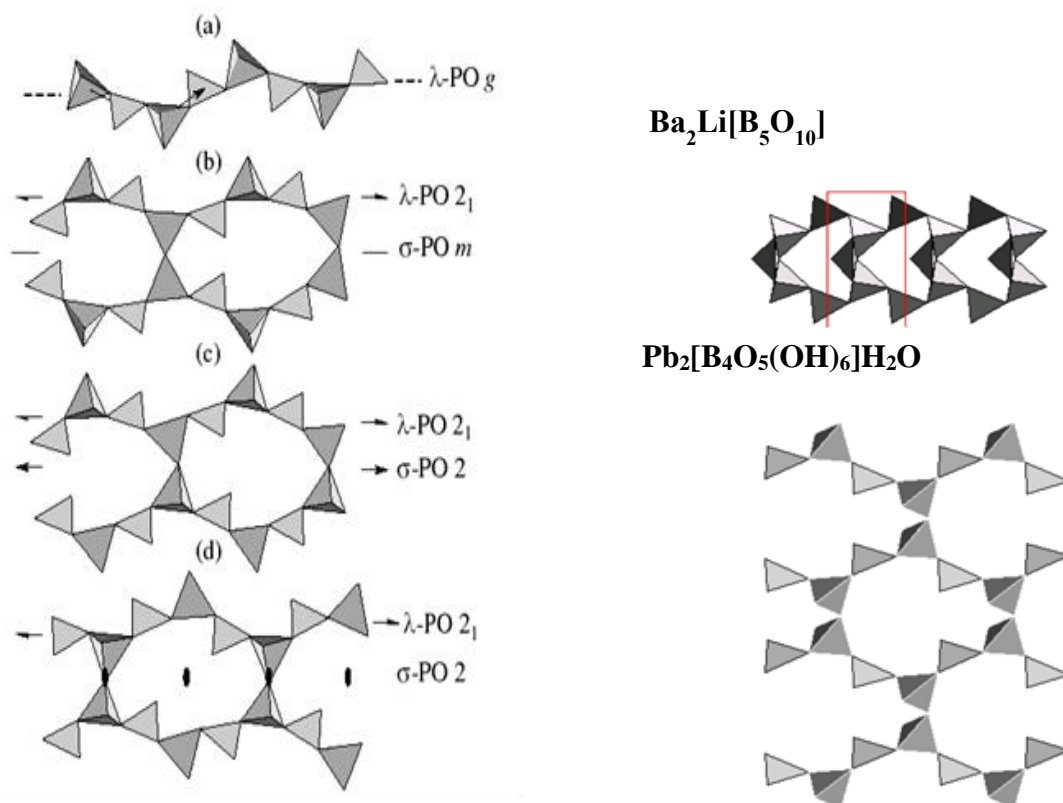


Рис. 4. Предсказанные варианты слева и реализованные справа в ленту Ва,Ли-бората и слой РЬ-бората

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. Mellot-Draznieks C., Girard S., Ferey G., Schoen J.-C., Cancarevic Z., Jansen M. // Chem. Eur. J. 2002. NO.186. PP. 4103-4113.
2. USPEX - 25, uspex-team.org/en W.,
3. Dornberger-Schiff K. // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. Bd. 3. No. 1.S.1.
4. Белоконева Е.Л. // Кристаллография, 2008, .53, С.431-436,
5. Mao F-F., Hu C-L., Li B-X., Mao J-G. // Inorg. Chem., 2017, 56, 14357)
6. Белоконева Е.Л. // Кристаллография, 2003, Т.48, С.222-225
7. Cao J., Gao J., Pan S., Yu H., Zhao W., Yang Zh. // Inorganica Chimica Acta, 2012, V. 392,

P.459-464.

8. *Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В. // ЖНХ, 2004, Т. 49, С.897-904.*

9. *Huang Q., Lu S., Dai G., Liang J. // Acta Cryst. C, 1992, V.48, p 1576-1578*

10. *Аль-Ама А., Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Димитрова О.В, Моченова Н.А.//ЖНХ, 2005, Т.50, С.569-576*

СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ МИНЕРАЛА ЯКУБОВИЧИТА:
СЛОИСТЫЙ ФЕРРИМАГНЕТИК $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$

Л.В. Шванская ¹, Е.А. Манохина ¹, О.С. Волкова ², А.Н. Васильев ²

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Минералы с катионами переходных металлов остаются чрезвычайно привлекательными объектами для исследований основного магнитного состояния [1]. Если когда-то минералы были основным источником для открытия новых магнитных свойств, то теперь их часто сначала синтезируют в лаборатории, и лишь затем находят в природе. Таким примером может быть минерал якубовичит $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [2]. Его синтетический аналог был впервые получен твердофазным синтезом [3] за несколько лет до открытия минерала в пирометаморфических породах формации Хатрурим на территории Израиля в районе, приуроченном к разломной системе Мертвого моря [2]. Состав минерала геохимически необычен из-за значительного обогащения никелем.

Кристаллическая структура $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ является производной от хорошо известного структурного типа $\alpha\text{-CrPO}_4$. Согласно структурным исследованиям [3], в кристаллической структуре $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ октаэдры NiO_6 объединяются рёбрами, образуя димеры Ni_2O_{10} . Последние связываются вершинами с октаэдрами FeO_6 , формируя трёхпериодическую постройку, укрепленную тетраэдрами PO_4 (рис. 1). Каналы кристаллической структуры вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ заполнены катионами Ca^{2+} .

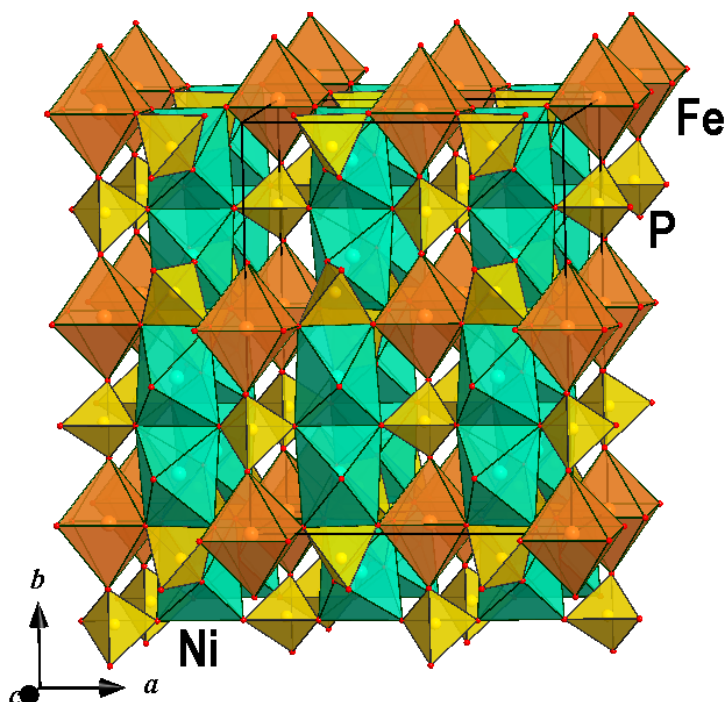


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ в аксонометрической проекции.

Соединение $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ было синтезировано методом спонтанной кристаллизации из расплава. Температурные условия выбирались в соответствии с опубликованными ранее данными [3]. Стехиометрическую смесь химически чистых реактивов $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.071 г), $\text{FeC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.003 г) и $\text{CaC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}$ (0.926 г) растворяли в воде. Затем добавляли 85%-ную фосфорную кислоту (0.744 г). Смесь перемешивали и выпаривали при 70°C . Полученный порошок предварительно отжигали при 600°C для удаления органических компонентов, после чего нагревали до 1160°C с 2-ух часовой выдержкой в платиновом тигле. Расплав медленно охлаждали со скоростью 5 К/ч до 600°C , а затем до комнатной температуры. Кристаллы зеленовато-оранжевого цвета с призматически-ромбоэдрическим габитусом (рис. 2) отделяли механически с поверхности застывшего расплава.

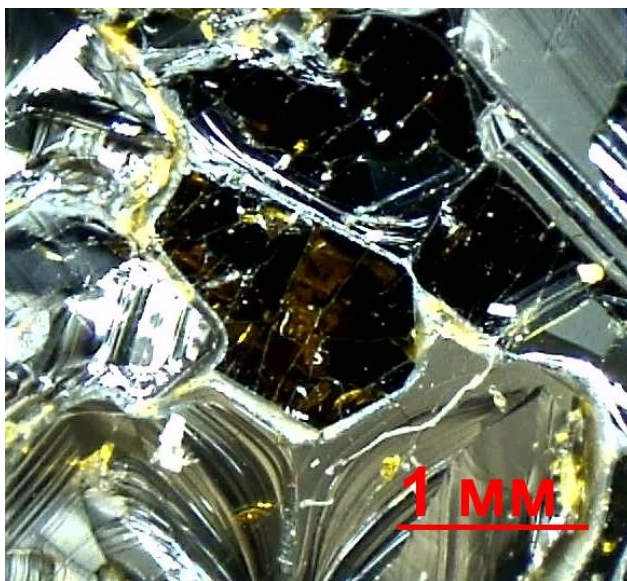


Рис. 2. Фотография кристаллов синтетического аналога якубовичита, $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов был выполнен с использованием дифрактометра TONGDA TDM-20 с медным анодом. Экспериментальная дифрактограмма соответствует ранее опубликованным данным для монокристаллов [3]. Уточнённые параметры элементарной ячейки в ромбической пространственной группе $Im\bar{m}a$ составили: $a = 10.3046(3)$, $b = 13.1050(3)$, $c = 6.4380(2)$ Å, $Z = 4$.

Физические свойства $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, магнитная восприимчивость (χ), намагничённость (M) и теплоёмкость (C_p), были измерены для растертых в порошок кристаллов $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ с использованием установки для измерения физических свойств «Quantum Design» PPMS-9T в интервале температур 2–300 К при магнитном поле $\mu_0 H$ до 9 Тл.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, измеренные в постоянном магнитном поле $\mu_0 H = 0.1$ Тл в режимах ZFC и FC, показаны на рис. 3. В области высоких температур эти кривые совпадают и следуют закону Кюри — Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\Theta} \quad (1)$$

с температурно-независимым членом $\chi_0 = 2.2 \times 10^{-3}$ эме/моль, константой Кюри $C = 6.55$ эме·К/моль и температурой Вейсса $\Theta = -86$ К. Положительное значение χ_0 указывает на то, что парамагнетизм ван Флека преобладает над диамагнетизмом Паскаля. Значение константы Кюри вычислено по формуле:

$$8C = \sum_i n_i g_i^2 S_i(S_i + 1) \quad (2)$$

и согласуется со значением, ожидаемым для суммы ионов Ni^{2+} ($n_1 = 2$, $S_1 = 1$ и g-фактор $g_1 = 2,2$) и Fe^{3+} ($n_2 = 1$, $S_2 = 5/2$ и g-фактор $g_2 = 2$). Отрицательное значение температуры Вейсса указывает на наличие доминирующих антиферромагнитных (АФМ) спиновых обменных взаимодействий.

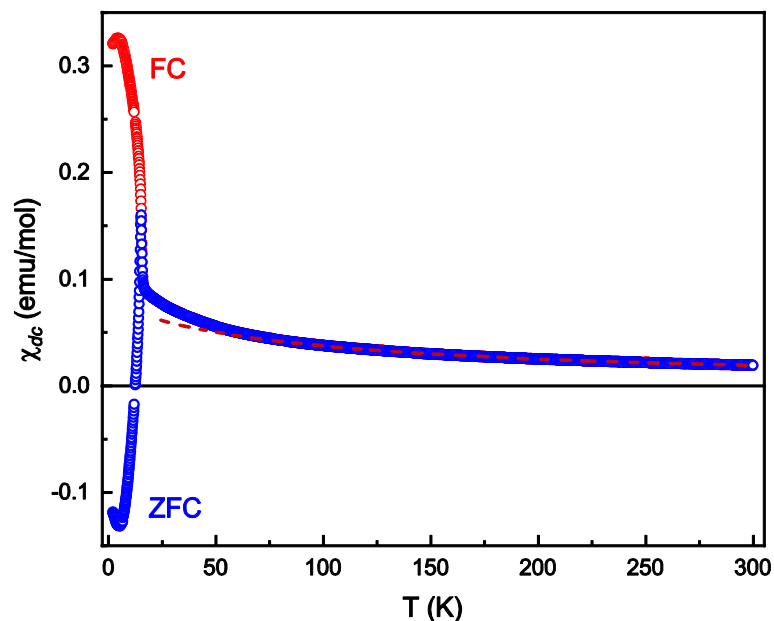


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, снятые в режимах ZFC и FC в поле $\mu_0 H = 0.1$ Тл. Пунктирная линия представляет собой экстраполяцию закона Кюри-Вейсса.

При понижении температуры восприимчивость отклоняется вверх от закона Кюри — Вейсса, что указывает на существование ферромагнитных (ФМ) обменных взаимодействий в $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, хотя и значительно более слабых, чем антиферромагнитные. При температуре Нееля $T_N = 15.3$ К кривые ZFC и FC расходятся, сигнализируя о наличии спонтанной намагниченности в магнитоупорядоченном состоянии $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. На температурной зависимости теплоемкости (рис. 4) наблюдается две аномалии при температурах 15.3 и 38.2 К, что может свидетельствовать о наличии двух магнитных переходов.

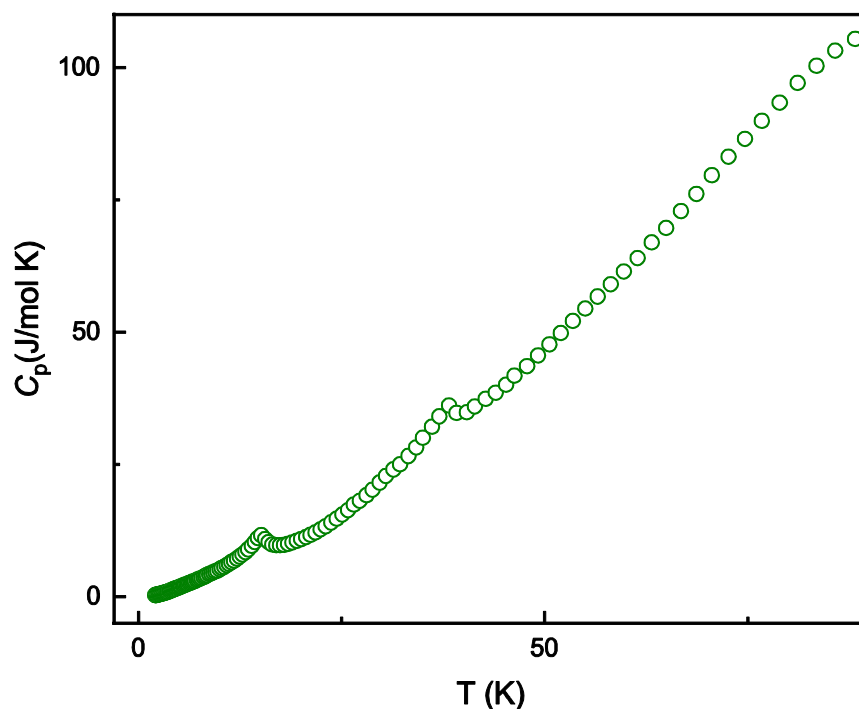


Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$.

Учитывая только кристаллическую структуру, трудно предсказать, каким может быть сценарий магнитного упорядочения для $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$. Наличие многочисленных парных взаимодействий (то есть Ni – Ni, Fe – Fe и Ni – Fe) делает такой прогноз ненадёжным. При отсутствии прямого определения магнитной структуры с помощью нейтронного рассеяния расчёты из первых принципов позволяют предложить правдоподобную модель основного состояния, которая может быть проверена измерениями термодинамических величин. Предварительные расчёты в рамках теории функционала плотности (DFT) показали, что магнитная подрешётка $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ представлена гофрированными ферромагнитными слоями, в которых доминируют антиферромагнитные обменные взаимодействия Ni–O–Fe. Межслойные ферромагнитные обменные взаимодействия Ni–O–Ni, хотя и относительно слабые, могут приводить к общему ферромагнетизму.

Основное квантовое состояние синтетического аналога минерала якубовичита $\text{CaNi}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, синтезированного методом спонтанной кристаллизации из расплава будет установлено в дальнейших измерениях теплоемкости и магнитной восприимчивости на ориентированном монокристалле.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. Inosov D.S. // Adv. Phys. 2018. V. 67. PP. 149-252.
2. Britvin S.N, Murashko M.N., Krzhizhanovskaya M.G., Vapnik Y., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Pankin D.V., Zaitsev A.N., Zolotarev A.A. // Amer. Miner. 2022. V. 108. PP. 2142-2150.

3. *Ouaatta S., Assani A., Saadi M., El Ammari L. // Acta Cryst. E. 2017. V. 73. PP. 893-895.*
4. *Kageyama H., Khomskii D.I., Levitin R.Z., Vasil'ev A.N. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. 224422.*
5. *Shvanskaya L.S., Manokhina E.A., Volkova O.S., Koo H.-J., Jung S.G., Lu H., Whangbo M.-H., Vasiliev A.N. // Chemistry of Materials. 2026. В печати.*

ЭФФЕКТ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ СЕМЕЙСТВА ЩУРОВСКИИТА И ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$

Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская

Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Извержение вулкана Толбачик в 1975 году привело к появлению огромного количества новых медьсодержащих минералов фумарол [1]. Большинство из них представляют собой оксокупратные соли с дополнительными атомами кислорода, не входящими в состав кислотного остатка. Своеобразные магнитные свойства этих природных соединений обусловлены эффектом Яна-Теллера, который проявляется в искажении Cu^{2+} полиэдров и образованию различного типа их анионного окружения с формированием квадратной, тетраэдрической, квадратно-пирамидальной, тригонально-бипирамидальной, октаэдрической, пятивершинной и др. конфигураций. Вариации координации вокруг магнитно-активного катиона Cu^{2+} коррелируют с изменениями симметрии всей кристаллической структуры и с выраженной анизотропией магнитных обменных взаимодействий.

В лабораторных условиях методом высокотемпературного синтеза во флюсе KCl был получен новый фосфат меди $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ (рис. 1), структурно родственной минералу фумарол щуровскииту, $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$. Состав кристаллов изучен методом рентгеноспектрального микрозондового анализа. Кристаллическая структура решена и уточнена до значения R -фактора в 3,8 % по данным рентгеновской монокристаллической дифракции. Уточненная формула соединения – $K_2(Ca_{0.876}Cu_{0.124})Cu_6O_2(PO_4)_4$, $Z = 2$, пр. гр. $P2/c$, $a = 8.3527(3) \text{ \AA}$, $b = 5.6597(2) \text{ \AA}$, $c = 16.8327(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.605(4)^\circ$, $V = 793.18(5) \text{ \AA}^3$.

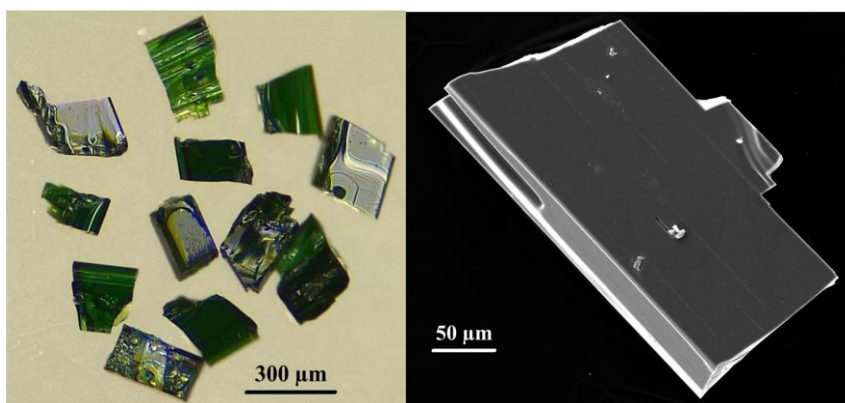


Рис. 1. Фотографии кристаллов $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$.

В кристаллической структуре синтетического фосфата содержатся четыре симметрично независимых позиций для катиона Cu^{2+} в различных координациях – октаэдрической, плоскопрямоугольной и пирамидальной. Полиэдры Cu_1O_6 и Cu_2O_4 делят общие ребра и

образуют колонки, вытянутые вдоль оси b элементарной ячейки. С обеих сторон колонки декорированы пирамидами Cu_3O_5 и Cu_4O_5 . Такие декорированные ленты соединяются далее между собой по общим ребрам соседних Cu_3O_5 пирамид, в результате чего формируются гофрированные слои, параллельные плоскости bc структуры. Дополнительно, такие слои скреплены ортофосфатными P1O_4 тетраэдрами, которые делят все кислородные вершины с полиэдрами меди. Фосфатные тетраэдры второго сорта P2O_4 связывают двумерные блоки в третьем кристаллографическом направлении (вдоль оси a элементарной ячейки) с образованием гетерополиэдрического медно-фосфатного каркаса. Каркас пронизан каналами разного размера, в которых находятся катионы K^+ и Ca^{2+} .

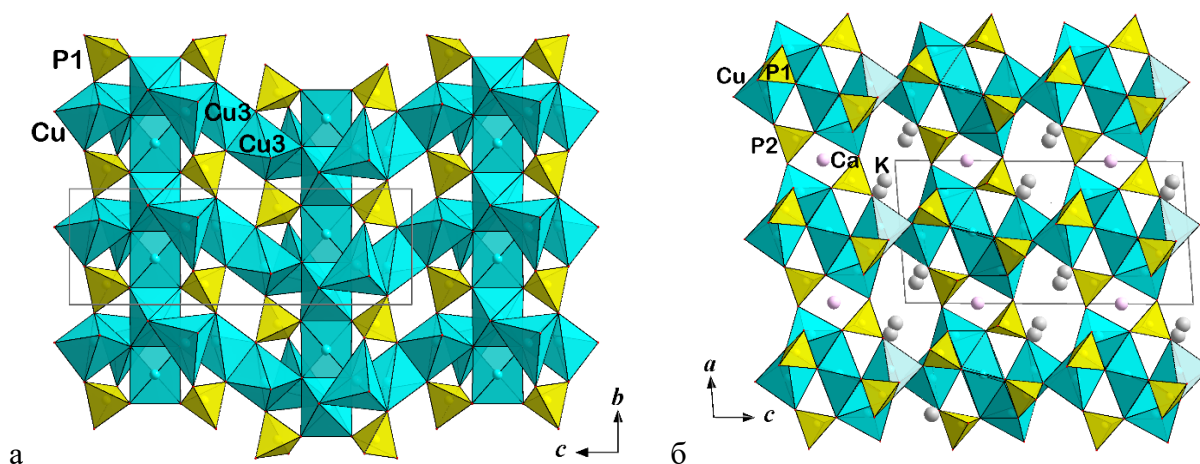


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ в проекции на плоскости yz (а) и xz (б).

Рассчитанная эффективная ширина крупного канала, вытянутого вдоль оси b , составляет $2,5 \times 5,2 \text{ \AA}$, что предполагает возможную миграцию ионов K^+ в этом направлении [2]. Для подтверждения нашей гипотезы были проведены расчеты путей миграции ионов K^+ на основе структурной топологии с помощью программы *TorosPro* [3]. Дополнительно, с помощью программы *BVEL* были оценены величины энергетических барьеров [4]. В результате установлены одномерные пути для миграции ионов K^+ , которые проходят непосредственно через крупные каналы вдоль оси b элементарной ячейки (рис. 3а). С точки зрения анионоцентрированного подхода [5], в кристаллической постройке медного фосфата $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ можно выделить оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OCu}_4]$, которые связаны по общему ребру в димеры $[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}$ в форме банта. Димеры располагаются в плоскости bc и формируют оксокупратные квазислои состава $\{[\text{O}_2\text{Cu}_6]^{8+}(\text{PO}_4)_2\}^{2+}$, которые вдоль оси a чередуются с «солевыми слоями» $|(\text{K}_2\text{Ca})(\text{PO}_4)_2|^{2-}$, содержащими крупные полиэдры калия и октаэдры кальция [6].

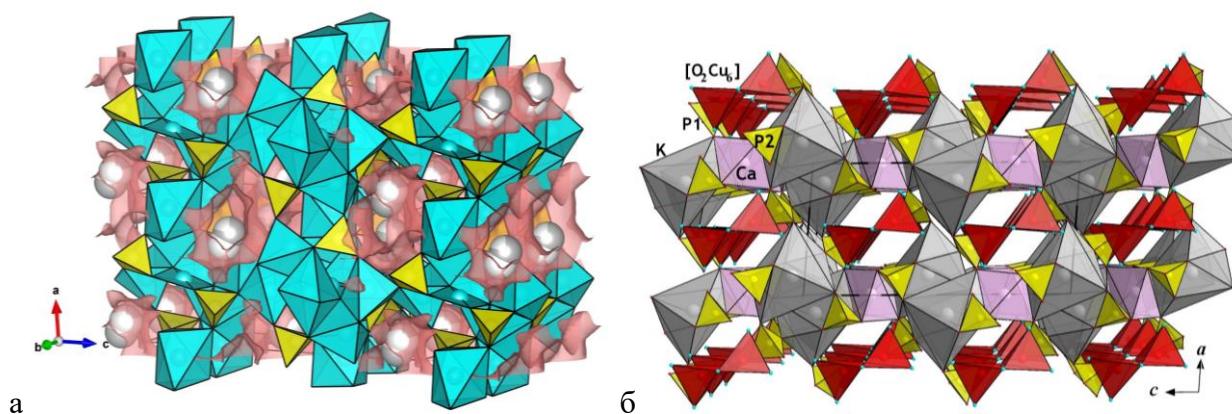


Рис. 3. Рассчитанные пути миграции для ионов K^+ сквозь каналы кристаллической структуры $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ (а); та же структура в анионоцентрированном представлении (б).

На данный момент известно шесть соединений, структурно родственных минералу щуровскииту, со следующей общей формулой $A_2B[M_6O_2](TO_4)_4$, где A это катионы K^+ или Rb^+ ; B – Ca^{2+} , Cu^{2+} или K^+ ; T – P^{5+} или As^{5+} ; M – это Cu^{2+} , или Cu^{2+} и Al^{3+} . Оба минерала группы, щуровскиит $K_2Ca[Cu_6O_2](AsO_4)_4$ и дмисоколовит $K_3[Cu_5AlO_2](AsO_4)_4$, были найдены в сублиматах fumarола Арсенатная вулкана Толбачик [7]; две синтетические фазы, $K_2Cu[Cu_6O_2](PO_4)_4$ и $K_{2.35}Cu_{0.825}[Cu_6O_2](PO_4)_4$, получены методом газового транспорта [8]; Rb-содержащий фосфатный аналог щуровскиита, $Rb_2Ca[Cu_6O_2](PO_4)_4$, был получен в высокотемпературных гидротермальных условиях [9]; новый синтетический оксокупрат фосфат $K_2Ca[Cu_6O_2](PO_4)_4$ – высокотемпературным методом во флюсе KCl [10]. Отметим, что шесть соединений, представленных в семействе, кристаллизуются в пяти различных пространственных группах моноклинной и триклинной сингонии.

Структурное родство соединений семейства щуровскиита обусловлено топологическим сходством их катионных подрешеток из ионов меди (меди и алюминия в случае дмисоколовита). При этом имеются отличия в анионном окружении катионов меди и в способе связи медных полиэдров. Так, центросимметричная и полярная кристаллические структуры синтетического фосфата $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ и природного арсената $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$, соответственно, содержат одинаковые колонки из чередующихся октаэдров и квадратов меди (рис. 4а,б). Различия возникают в ориентации и способе сочленения медных пирамид, декорирующих эти стержни. В синтетическом фосфате $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ ориентация пирамид вдоль оси b меняется в соседних лентах: сначала они ориентированы вверх, затем вниз и так далее. В случае щуровскиита пирамиды сохраняют единую ориентацию, что соответствует полярной пространственной группе C_2 . Кроме того, эта полярность «укрепляется» и ориентацией пирамид второго сорта, которые делят общую кислородную вершину в структуре минерала (O1). В синтетической фазе советующие пирамиды развернуты в противоположных направлениях, что приводит к реберному сочленению соседних медных лент.

В кристаллических структурах двух других синтетических соединений – триклинном $K_2Cu[Cu_6O_2](PO_4)_4$ и моноклинном $K_{2.35}Cu_{0.825}[Cu_6O_2](PO_4)_4$ – колонки образованы CuO_5 пирамидами, ориентированными в различных последовательностях. «Декор» этих колонн образован комбинацией медных пирамид и октаэдров. Эти декорирующие полиэдры в синтетических фазах связаны общими ребрами. Таким образом, реберное сочленение между соседними лентами соответствует centrosимметричным постройкам, тогда как вершинно-мостиковое объединение полиэдров характерно для полярной кристаллической структуры минерала.

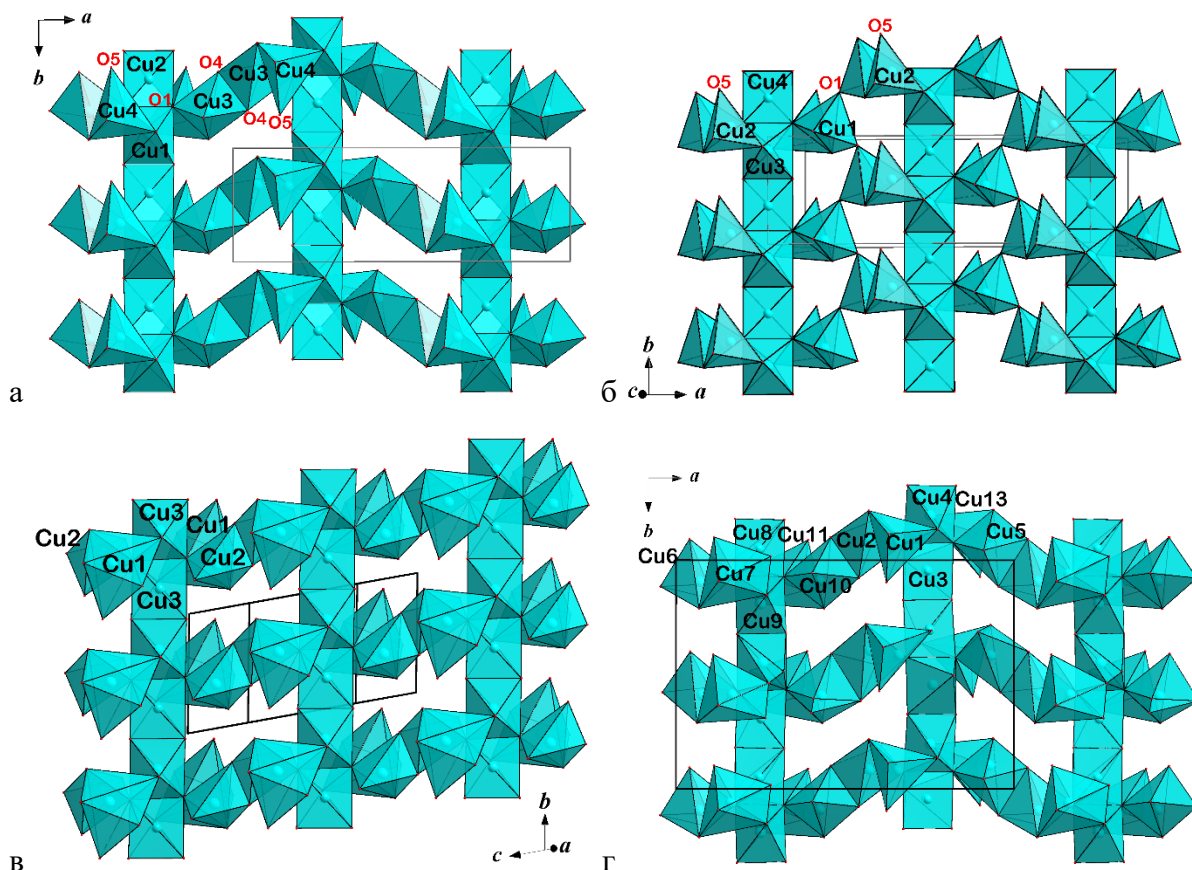


Рис. 4. Слои, образованные полиэдрами меди в кристаллических структурах $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$, пр. гр. $P2/a$ (а); щуровскиита, $K_2CaCu_6O_2(AsO_4)_4$, пр. гр. C_2 (б); $K_2CuCu_6O_2(PO_4)_4$, пр. гр. $P\bar{1}$ (в); $K_{2.35}Cu_{0.825}Cu_6O_2(PO_4)_4$, пр. гр. $P2_1/n$ (г).

Подводя итог этому сравнению, можно сказать, что структурная гибкость семейства щуровскиитов является следствием эффекта Яна-Теллера, характерного для катионов двухвалентной меди. Несомненно, что на трансформацию кристаллических структур влияют и внешние факторы, такие как температура и вариации химического состава.

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости $K_2CaCu_6O_2(PO_4)_4$ показывает, что фаза претерпевает переход в основное антиферромагнитное состояние со скошенными спинами в два этапа при $T_{N1} = 22$ К и $T_{N2} = 10$ К (рис. 5а). Аппроксимация кривой

законом Кюри-Вейсса дает отрицательное значение температуры Вейсса $\Theta = -98 \pm 4$ K, что указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий между катионами Cu^{2+} . Экспериментально найденный g -фактор $g = 2,32$ характерен для медных систем со значительной спин-орбитальной связью. Поскольку $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ выделяется богатым разнообразием локального окружения ионов меди (CuO_4 , CuO_5 и CuO_6), спин-орбитальная связь и g -фактор ионов Cu^{2+} могут варьироваться в широких пределах.

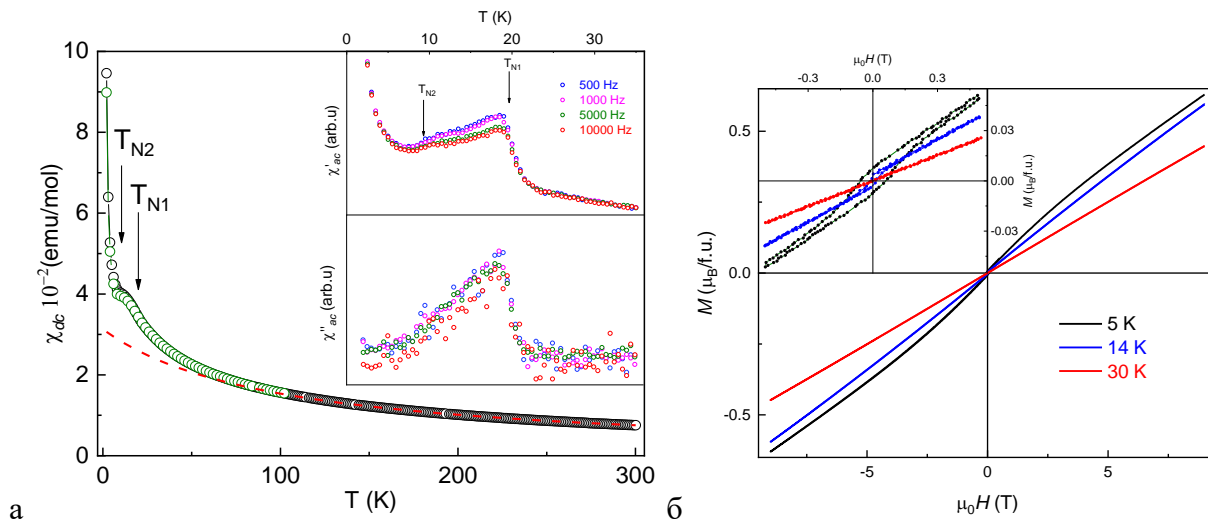


Рис. 5. (а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ в магнитном поле 0,1 Т в режимах FC и ZFC. Вставка: действительная и мнимая части $\chi_{ac}(T)$ кривых переменной магнитной восприимчивости на различных частотах. (б) Зависимости намагниченности от поля в $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4$ при различных температурах. Вставка: увеличенный фрагмент кривой $M(H)$.

Зависимость намагниченности от поля, измеренная при $T = 2$ K, при $\mu_0H = 7$ Т достигает значения 0,5 μ_B , что указывает на то, что система далека от насыщения (рис. 5б). Расчетная намагниченность насыщения M_{sat} составляет порядка 7 μ_B . Слабая петля гистерезиса видна при $T < T_{N1}$ (рис. 5б, вставка). Измерение удельной теплоемкости подтвердило наличие двух последовательных магнитных переходов, низкие значения аномалий которых могут быть обусловлены тем, что большая часть магнитной энтропии высвобождается при гораздо более высоких температурах. Переходы при T_{N1} и T_{N2} имеют различную природу: при T_{N1} система переходит из парамагнитного состояния в магнитно-упорядоченное состояние со спонтанной намагниченностью. Этот переход хорошо выражен как в действительной, так и в мнимой частях переменной магнитной восприимчивости (рис. 5а, вставки). При T_{N2} происходит переход между двумя магнитно-упорядоченными состояниями. В отличие от действительной части переменной восприимчивости, мнимая часть не демонстрирует никаких аномалий при T_{N2} , что означает, что переход не сопровождается значительными процессами диссипации. Это согласуется с наблюдением, что обе фазы при $T < T_{N2}$ и $T_{N2} < T < T_{N1}$ обладают схожими свойствами, а именно

наличием малого нескомпенсированного момента и петли гистерезиса. Магнитные структуры при этих температурах могут быть установлены в экспериментах по рассеянию на нейтронах. Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В. и др. // Геология и геофизика. 2020. Т. 61. С. 826–843.
2. McCusker L., Liebau F., Engelhardt G. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. V. 58. P. 3–13.
3. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.
4. BVlain Python Package, available at: <https://github.com/dembart/BVlain>
5. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2001. 200 с.
6. Бакакин В.В. // Журнал структурной химии. 2025. Т. 66. 148702.
7. Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I. et al. // *Mineral. Mag.* 2015. V. 79. P.1737–1753.
8. Aksenov S.M., Borovikova E.Y., Mironov V.S. et al. // *Acta Crystallogr. B.* 2019. V. 75. P. 903–913.
9. Korniyakov I.V., Krivovichev S.V. // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 807.
10. Kiriukhina G.V., Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V. et al. // *Dalton Trans.* 2026. V. 55. P. 4951.

ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР В СЕМЕЙСТВАХ K,Sc-ФОСФАТОВ

А.П. Топникова ¹, Е.Л. Белоконева ¹, О.В. Димитрова ¹, А.С. Волков ²

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Сколковский институт науки и технологий, Москва

Исследованы кристаллы трех K,Sc-фосфатов, полученных в гидротермальных условиях при температуре 280 °С и давлении 80-100 атм. Исходные компоненты первых двух соединений с одинаковой химической формулой $K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$ (I) и (II), принадлежащих первому семейству, были взяты в соотношении $Sc_2O_3 : KF = 1:1$. В качестве минерализаторов были добавлены 50% H_3PO_4 для (I), 50% H_3PO_4 и 40% КОН для (II). Для структуры $K_2Sc(OH)[PO_3(OH)]_2$ соотношение исходных компонентов было следующим: $Sc_2O_3 : KH_2PO_4 = 1:1$, K_2CO_3 был добавлен в раствор в качестве минерализатора.

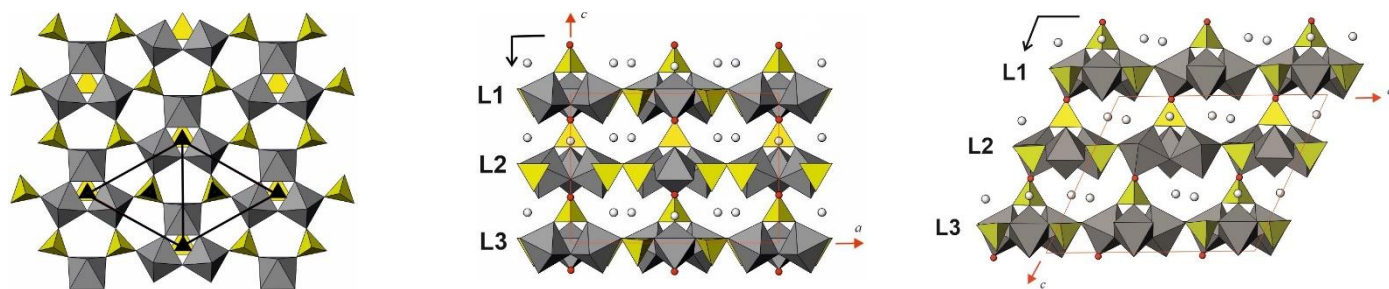
Семейство I

Синтезированные фосфаты $K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$ пр. гр. $Cmc2_1$ (I) и пр. гр. $C1c1$ (II) принадлежат классу ортофосфатов и являются политипами. Они состоят из аналогичных слоев из изолированных тетраэдров PO_3F и PO_4 и тройных колец из Sc-октаэдров, координированных атомами O и F (рис. 1а). Данный слой дополнен PO_4 -тетраэдрами, которые присоединяются к вершинам трех октаэдров. Локальная симметрия описываемого слоя $P31m$ нарушена лишь октаэдрическими вершинами, представленными одним атомом O и двумя атомами F. Данный полярный слой присоединяется через вершину дополнительного PO_4 -тетраэдра к O-вершине октаэдра следующего слоя с образованием смешанного микропористого каркаса (рис.1б, в). Атомы K находятся в крупных пустотах каркаса.

Политип (I) (рис. 1б) изоструктурен $K_3Fe_3(PO_4)(PO_3F)_2F_5$ [1], однако они имеют достаточно большие различия в параметрах элементарных ячеек из-за большего ионного радиуса Sc по сравнению с Fe. Слои соединены общими O-вершинами тетраэдра и O-вершиной одного из октаэдров в тройке, лежащей в зеркальной плоскости. Зеркальная плоскость действительна для каждого слоя и является общей для всей структуры. Слой L1 размножается в L2 плоскостью c_y , в результате чего образуются два независимых слоя вдоль оси c (слой L3 равен L1).

Структура (II) (рис. 1в) повторяет недавнее исследование китайцев [2], но у них структура была расшифрована в другой установке в группе $I1a1$. Вершина O находится слева от локальной зеркальной плоскости слоя. Плоскость c_y остается размножающим элементом

симметрии, однако вектор плоскости tc наклонен к плоскости слоя. Вершина O в слое L3 снова лежит левее зеркальной плоскости, и слой L3 также повторяет L1.



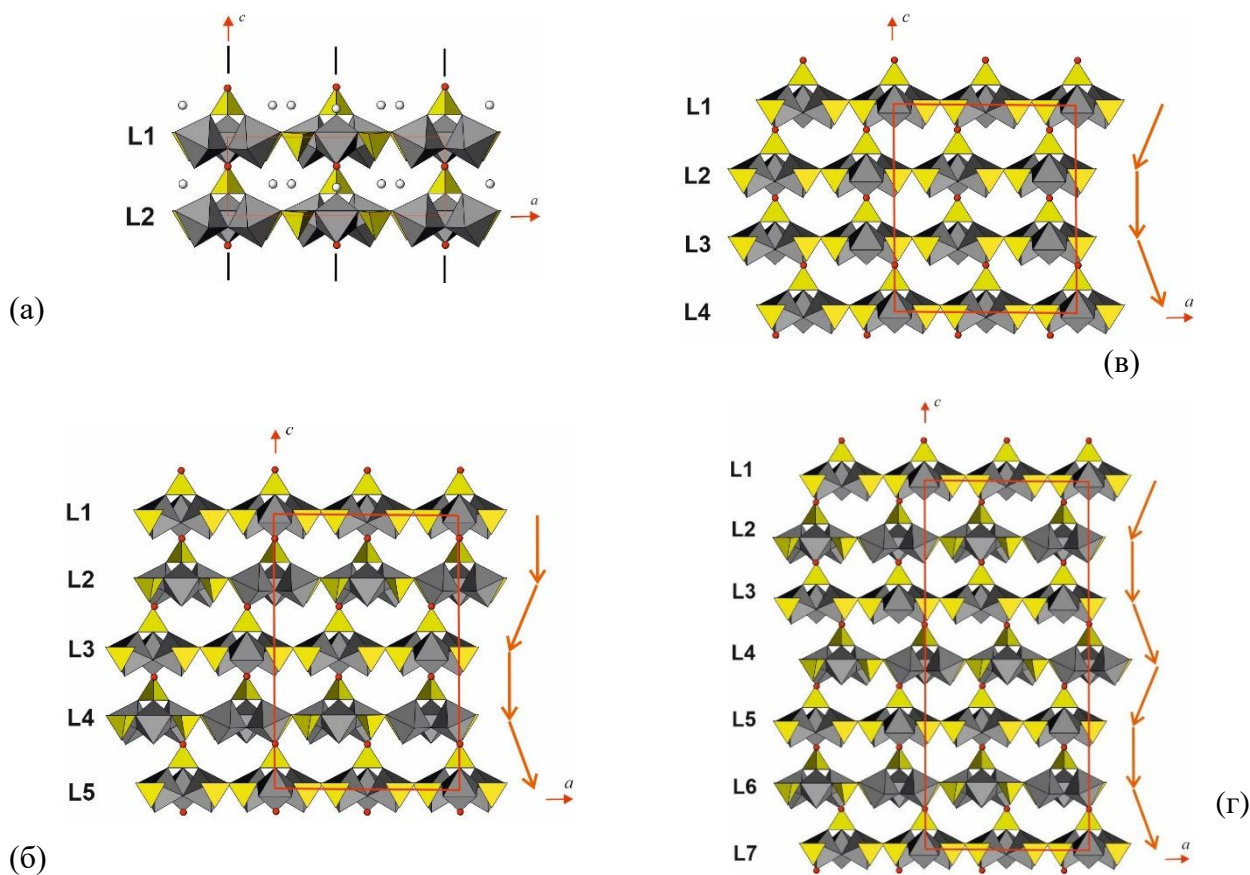
(a)

(б)

(в)

Рис. 1. Кристаллические структуры $K_3Sc_3(P_3O_{10}F_2)F_5$: слой, общий для обеих структур (a); политип (I) (б); политип (II) (в).

Рассмотрение слоя и способов сочленения слоев между собой позволило предсказать ряд гипотетических структур. Простейшим гипотетическим вариантом чередования слоев является трансляция (без размножения слоев плоскостью c_y) (рис. 2a). Элементарная ячейка в данном случае моноклинная (пр. гр. $Cm11$) $\beta \sim 116^\circ$, имеет такие же оси a и b , как в рассмотренных структурах, и вдвое меньшую ось $c \sim 6.4 \text{ \AA}$.



(a)

(B)

(б)

(Г)

Рис. 2. Гипотетические структуры.

Можно предположить варианты, в которых чередуются оба описанных способа размножения (I) и (II). Так, в гипотетической структуре $Cc11$ (рис.2б) слои L1-L2 размножены скользящей плоскостью c_y с вектором t_c (как в (I)), слои L2-L3 - скользящей плоскостью с вектором t_c , наклоненным к плоскостям слоев (как в (II)) и т.д. Параметры элементарной ячейки a и b такие же, но параметр $c \sim 22.4 \text{ \AA}$ увеличен вдвое по сравнению с (I) и (II).

Предсказаны более сложные структуры на основе чередования позиции атома O в последующих слоях. Локальная симметрия слоя $P31m$ допускает его вращение, включая O-положение. В первом слое L1 кислород остается слева от зеркальной плоскости. Во втором слое L2 атом O находится в зеркальной плоскости (центральное положение). В третьем слое L3 - справа от зеркальной плоскости. Такое чередование слоев соответствует гипотетической структуре с тригональной симметрией $P3_1$, $a \sim 8.8$, $c \sim 16.8 \text{ \AA}$ (рис. 2в).

Можно построить структуру из слоев, развернутых осью 3_1 , как в предыдущем варианте, из пар слоев, размноженных плоскостью c как в (I) и (II) (рис. 2г). Элементарная ячейка имеет ту же ось a , но увеличенную вдвое по сравнению с предыдущим вариантом ось $c \sim 33.6 \text{ \AA}$.

Семейство II

Полученный фосфат $K_2Sc(OH)[PO_3(OH)]_2$ также принадлежит классу ортофосфатов. Изолированные $ScO_5(OH)$ -октаэдры объединяются с тетраэдрами фосфора $P1O_3(OH)$ и $P2O_3(OH)$ с образованием лент, вытянутых вдоль оси b (рис. 3а, б). Атомы K расположены в пространстве между лентами. Гидроксильные группы находятся на концевых висячих вершинах Sc-октаэдра и на двух концевых висячих вершинах тетраэдров фосфора. Два концевых тетраэдра, обращенных в пространство между лентами, развернуты по сравнению с остальными в блоке, и расстояние до октаэдра в следующей ленте становится слишком большим для возможного объединения по вершинам в слой или каркас.

В ленте выделяются блоки из центрального $ScO_5(OH)$ -октаэдра и примыкающих к нему по вершинам пяти тетраэдров (рис. 3а). Данный блок дефектный: в нем отсутствует шестой тетраэдр, в то время, как во многих силикатах, фосфатах или германатах их шесть. Например, в структуре афтиталита [3] и в родственных ему фосфатах $K_2CsSc(PO_4)_2$ и $K_3Sc(PO_4)_2$ [4] (рис. 3в, г).

Тополого-симметричный анализ показал, что локальная симметрия лент $P2_1/m$ и отвечает симметрии группы структуры. При сочленении висячих вершин тетраэдра и октаэдра с учетом смещений, показанных стрелками (рис. 3б), образуется структура афтиталита (рис. 3в).

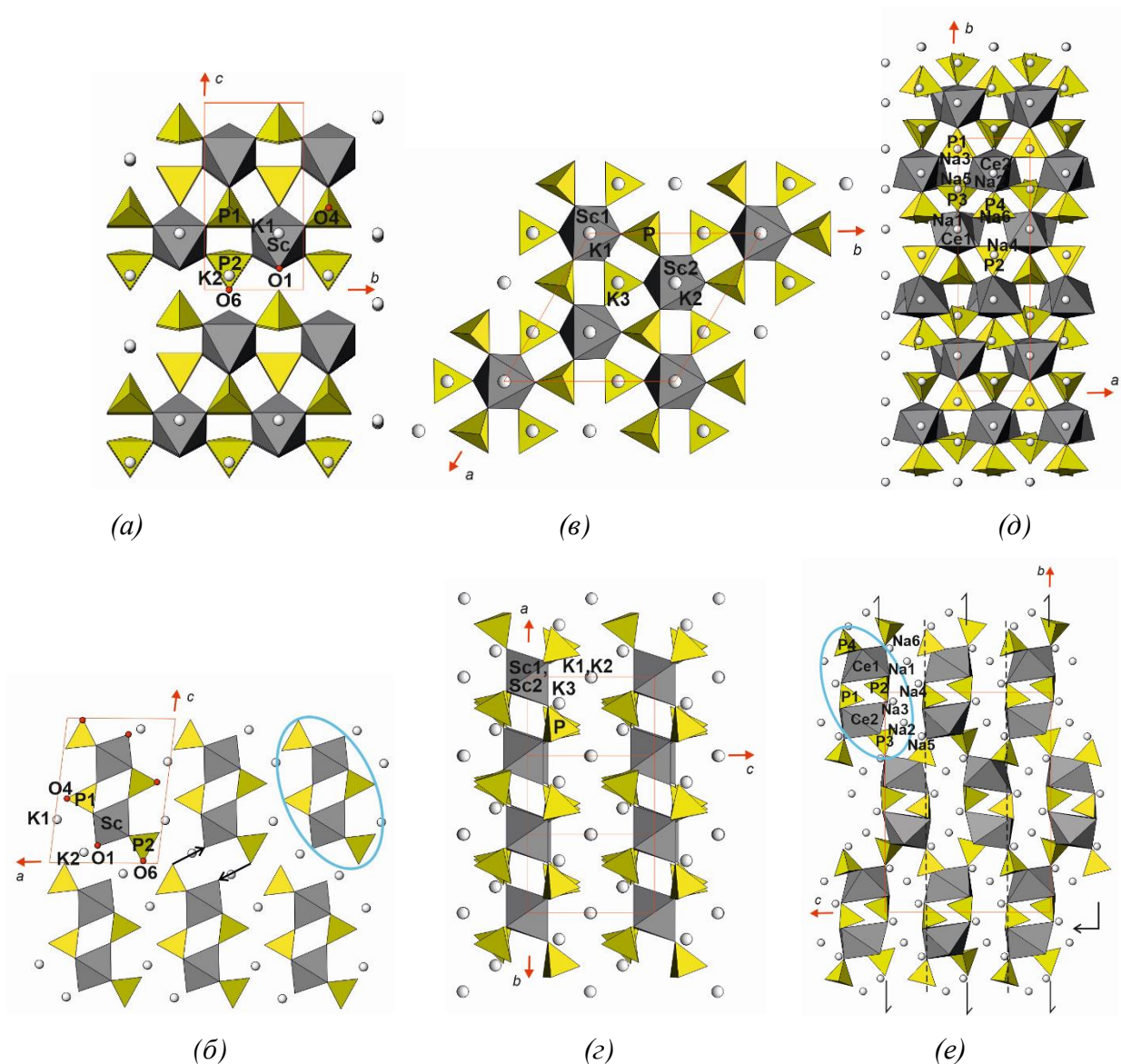


Рис. 3. Кристаллические структуры $K_2Sc(OH)[PO_3(OH)]_2$ (а,б), афтита (в,з), витусита (д,е).

В группу данных структур входит минерал витусит, в котором сходные блоки содержат также все 6 тетраэдров и объединяются в каркас (рис. 3д, е). Вдоль оси $c \sim 10 \text{ \AA}$ в исследованной структуре пары лент, выделенные на рисунке овалом, повторены трансляционно, в то время как в витусите пары размножены осью 2_1 пространственной группы $Pc2_1b$, что отвечает параметру $b \sim 18.7 \text{ \AA}$ (рис.3е).

В аналогии со структурой витусита можно предположить сочленение лент осью 2_{1z} с образованием гофрированного слоя (рис. 4а, б), который отличается от более симметричного слоя глазерита: в последнем все октаэдры находятся на одном уровне, а в новом слое – на двух 0 и $\frac{1}{2}$. Подобная слоистая структура может образоваться при избытке атомов К между слоями, что приведет к увеличению параметра ячейки в направлении чередования слоев. Возможно также рассмотреть сочленение данных гофрированных слоев в каркас наподобие витусита (рис.

4в). В данном каркасе будут иметься полости, подобные полостям витусита, однако в последнем они более объемные и заселены большим количеством атомов Na при развороте тетраэдров блоков внутри ленты.

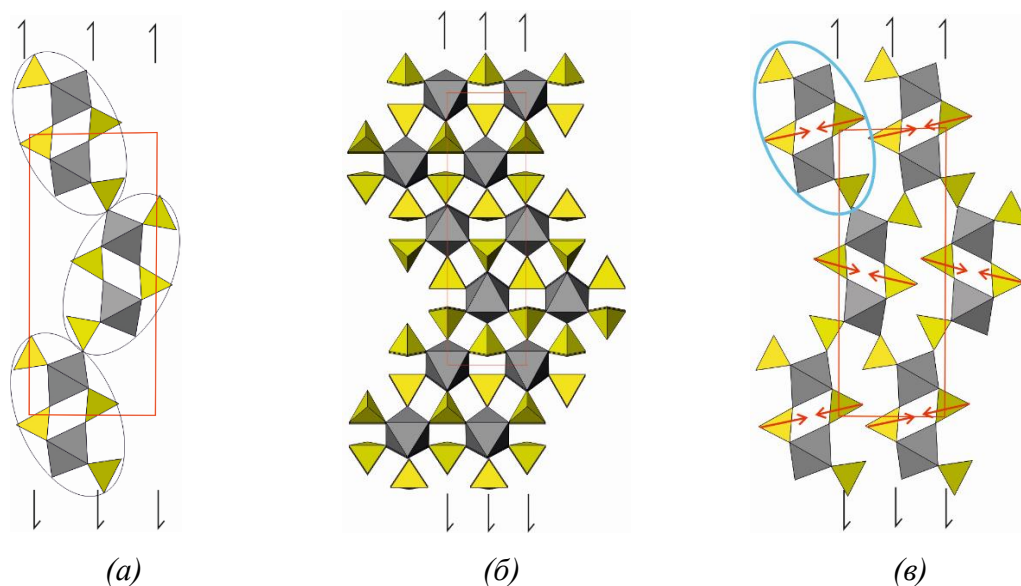


Рис.4. Гипотетические структуры: слоистая (а,б), каркасная (в).

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. Y. Jin, S. Lee, T. Zhu, X. Zhang, H. Yang, D. Chen, W. Zhu, K.-Y. Choi, M. Lü // Inorg. Chem. 2022. V. 61(24). P. 9257.
2. Q. Ding, X. Zhang, Z. Lin, Z. Xiong, Y. Wang, X. Long, S. Zhao, M. Hong, J. Luo // Sci. China Chem. 2022. V. 65. P. 1710.
3. Okada K., Ossaka J. // Acta Cryst B 1980. V.36. P. 919.
4. Efremov V.A., Melnikov P.P., Komissarova L.N. // Rev. Chim. Miner. 1985. V.22. P. 666.

ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ КАК ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОДГРУППЫ.

СИМВОЛЫ БРАВЕ И ЧЕРТЕЖИ ГРУПП СИММЕТРИИ.

Я.В. Кучериненко ¹

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В работе рассмотрена задача нахождения элементов симметрии заданной точечной группы, исходя из множества её операций, заданных в виде ортогональных матриц. В рамках данной задачи под *элементами симметрии* заданной группы подразумеваются её циклические подгруппы (т. е. подгруппы порождённые одной единственной операцией). При этом в первую очередь обращаем внимание на максимальные циклические подгруппы (т. е. не входящие ни в какие другие циклические подгруппы). Такой подход к определению даёт возможность поиска «элементов симметрии» не только для геометрических групп движений, но и групп, заданных подстановками. Это удобно при реализации алгоритмов в системах компьютерной алгебры, таких, как GAP [1] и SageMath [2], в которых для групп, заданных подстановками доступно больше команд, связанных с группами. Кроме того, переход к группам подстановок позволил упорядочить алгоритмы расчётов, отделив этапы алгоритма связанные с группами от расчётов геометрических характеристик операций симметрии.

Алгоритм нахождения элементов симметрии

1. Строим конечную группу G по заданным порождающим операциям, заданным в виде матриц, и сопоставляем ей изоморфную группу P , заданную подстановками. Вычисляем список элементов группы P .

2. Упорядочиваем элементы группы P по убыванию их порядков.

3. Для первого элемента p в списке строим циклическую группу (подгруппу H заданной исходной группы P). Эта подгруппа соответствует первому найденному элементу симметрии, будем считать её первым найденным элементом симметрии.

4. Находим эквивалентные элементы симметрии: строим левые смежные классы группы P по нормализатору $N_P(H)$. Каждому классу соответствует эквивалентный элемент симметрии (сопряжённая циклическая подгруппа), она получается сопряжением $pN_P(H)^{-1}$ с любым элементом p из этого класса.

5. Переходим к следующей подстановке p_i из P . Если она не входит в уже найденные элементы симметрии (в уже найденные подгруппы, объединённые в сопряжённые классы), тогда и для неё строим подгруппу $H_i +$ сопряжённые подгруппы, получаемые таким же способом, как и для H — с использованием левых классов разложения группы P по $N_P(H_i)$.

Затем переходим к следующей подстановке r_{i+1} из P , и т.д., пока не будут рассмотрены все подстановки группы P .

6. Будем считать, что все элементы симметрии уже найдены, они объединены в множества эквивалентных элементов симметрии и для каждого имеется порождающая операция циклической группы, заданная подстановкой r из группы P . Теперь каждой такой подстановке сопоставим соответствующее матричное преобразование из группы G и найдём геометрические характеристики преобразования и его ориентацию в пространстве. Если нужно, подбираем для каждого элемента симметрии другую более подходящую порождающую операцию. Для этого выбираем операции, имеющие порядок подгруппы, а среди них — операции с подходящей ориентацией осей (плоскостей). Все пункты с 1 по 5 можно выполнить, используя группы подстановок и только, начиная с пункта 6, перейти к матрицам и к геометрическим расчётам.

7. Результат: список элементов симметрии, соответствующий символу Браве. Для каждого элемента симметрии известна порождающая операция, подобранная в нужном виде, её геометрические характеристики и ориентация в пространстве.

Примеры расчётов

1. Матрицы и геометрические характеристики поворотов для группы D_4 :

<https://u.to/D-p9Ig> (GAP)

2. Нахождение элементов симметрии, объединение эквивалентных элементов симметрии в общие подмножества, нахождение геометрических характеристик порождающих операций на примере группы D_4 :

<https://u.to/mfp9Ig> (SageMath)

3. Выбор оптимальных порождающих операций, проверка выполнения формулы Браве, вычисляющей порядок группы симметрии 1-го рода на примере группы D_4 :

<https://v.gd/4UoTOi> (SageMath)

«Символ Браве» для группы D_4 на вычисляется в следующем виде (на данной стадии разработки расчётов): $[[1, 4, [4, -4, 1]], [2, 2, [2, 2, 1]], [2, 2, [2, 2, 1]]]$. Элементы симметрии рассортированы по убыванию их порядков. "1" означает, что такой элемент всего один и в группе нет других, эквивалентных ему; "4" означает, что это элемент 4-го порядка; числа $[4, -4, 1]$ получены из собственных чисел порождающей матрицы $\lambda = \exp(2\pi i/n)$, в квадратных скобках для каждого собственного числа λ указано соответствующее число n : их набор однозначно указывает что рассматриваемый элемент симметрии — это поворотная ось L_4 . Далее следуют две эквивалентные оси — $2L_2$ и две другие оси — $2L_2'$, эквивалентные одна по отношению к другой. Таким образом, по результату работы алгоритма можно однозначно установить символ Браве $L_4 2L_2 2L_2'$.

4. Есть возможность представить похожим способом и четырёхмерные точечные группы, например элементы симметрии группы поворотов четырёхмерного куба:

$6L_{8/3}$ $6L_{8/3}$ $16L_{6/3}$ $6L_{4/2}$ $6L_4$ $12L_2$ $24L_2'$ (<https://v.gd/vxREB3>). Пояснение к дробным обозначениям осей: это винтовые оси. Если спроецировать четырёхмерный куб на трёхмерную сферу, и рассмотреть его симметрию на сфере, то получится трёхмерная пространственная группа, только в трёхмерном сферическом пространстве. Соответственно, в таком пространстве движениями общего вида будут винтовые повороты. Если малая трансляция винтового поворота равна $1/8$ от дуги большого круга, а поворотная составляющая в три раза больше, то такой поворот можно записать в виде $[8, 8/3]$, или, сокращённо, $8/3$. А соответствующую ось можно обозначить как $L_{8/3}$. То же для остальных дробных обозначений в приведённом символе (обозначения винтовых поворотов с помощью таких дробей восходят к книге Коксетера [3] и активно используются, см., например [4]). В [5] исследована возможность сопоставления обозначений таких осей с применяемыми в чертежах пространственных групп.

В дальнейшем планируется автоматическое построение элементов симметрии точечных групп; автоматическое построение элементов симметрии четырёхмерных точечных групп, используя подходы, применяемые для чертежей пространственных групп.

Применённое в данной работе определение и понятие элемента симметрии, как циклической подгруппы, на первый взгляд отличается от традиционных представлений: в кристаллографической школе геологического факультета МГУ элемент симметрии определяется, как геометрическое место точек, остающихся неподвижными при заданной симметрической операции, см. с. 4 в кн. [6]. Однако в ряде практических шагов под элементом симметрии фактически подразумевается циклическая подгруппа, например, на с.5 той же книги при определении порядка поворотной оси. На с.9 ($L_6 = L_3P$; $L_3 = L_3C$) и на с.25 (L_4^2 названа осью второго порядка) подразумевается, что степени порождающих операций принадлежат тому же элементу симметрии, что и порождающая операция и мн. др. аналогичных примеров.

В [7] представление об элементе симметрии, как о циклической подгруппе отмечено, как традиционное, в частности приведено высказывание Дж. Доннея: «Необходимо различать операции симметрии (элементы группы) и элементы симметрии (циклические группы)». Представление об элементе симметрии, как геометрическом месте точек, остающихся неподвижными при операции симметрии было также обсуждено и оба были отвергнуты (не рекомендованы), а взамен был предложен подход, использующий евклидов нормализатор операции симметрии: геометрический элемент операции симметрии W состоит из подпространств, инвариантных для всех операций, принадлежащих евклидовому нормализатору W . На наш взгляд, более важно, что в [7] описаны все три подхода, а не то, каким из них было отдано предпочтение: все они заслуживают внимания. Мы принимаем

предложения, но скептически относимся к ограничениям и отрицаниям в [7]. Мы принимаем и используем понятие об элементе симметрии как о циклической подгруппе; мы не отвергаем, а используем пространственный образ элемента симметрии, как геометрическое место точек, остающихся неподвижными при применении операции симметрии. На наш взгляд, все сложности с инверсионными осями (например, когда для нескольких инверсионных осей геометрическим элементом симметрии оказывается одна единственная общая точка) легко преодолеваются, если принять во внимание не только геометрический элемент порождающей операции циклической подгруппы, но и геометрические образы всех операций этой подгруппы. В частности, для инверсионной оси L_4 , важна не только особенная точка, но и ориентация оси $L_2 = L_4^2$. Утверждение, что «не существует пересечения между множеством элементов данной структуры» [7] в рамках нашего подхода становится спорным: например, четыре инверсионные оси $4L_3$, входящие в группу куба, имеют общий центр симметрии.

На практике при поиске элементов симметрии мы следовали всем трём подходам в тех случаях, где они нужны:

1. Мы определили элемент симметрии как циклическую подгруппу H заданной группы G и использовали это определение для поиска элементов симметрии на стадиях работы с группами подстановок.

2. Определение элемента симметрии, как геометрического места точек, неподвижных при преобразовании симметрии (в т.ч., если нужно, с исключением трансляционной компоненты) можно использовать (и это было сделано) для нахождения ориентаций осей, плоскостей симметрии и т. п. Данный подход планируется использовать для автоматического построения обозначения элементов симметрии на чертежах.

3. Нормализатор также был использован, но не евклидов нормализатор, а $N_G(H)$ — нормализатор подгруппы H в группе G , а также разложение группы G на левые классы по $N_G(H)$. Это позволило найти в группе G подгруппы, сопряжённые с H (эквивалентные элементы симметрии).

Работа выполнена в рамках государственной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. The GAP Group, GAP -- Groups, Algorithms, and Programming, Version 4.14.0; 2024. <https://www.gap-system.org> ; <https://sagecell.sagemath.org/> Language: Gap
2. SageMath, the Sage Mathematics Software System (Version 10.8, Release Date: 2025-12-18), <https://www.sagemath.org/> ; <https://sagecell.sagemath.org/>

3. Coxeter, H. S. M. (1973). Regular Polytopes. New York: Dover Publications.
4. A. Talis and Y. Kucherinenko. Non-crystallographic helices in polymers and close-packed metallic crystals determined by the four-dimensional counterpart of the icosahedron // Acta Cryst. (2023). B79, 537-546
5. Я.В. Кучериненко. Взаимные ориентации кристаллов и кристаллографические группы на трёхмерной сфере: чертежи групп $D_2 \times D_2$ и $I \times C_7 \subset I \times D_{35}$ //сб. тезисов докладов научной конференции "Ломоносовские Чтения", Секция геологии, Подсекция кристаллографии и кристаллохимии, Москва 2024, с.2-6.
6. Ю. Г. Загальская, Г. П. Литвинская, Ю. К- Егоров-Тисменко. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, Изд-е 2, М.: МГУ, 1986.
7. Wolff, P. M. de, Billiet, Y., Donnay, J. D. H., Fischer, W., Galiulin, R. B., Glazer, A. M., Senechal, M., Shoemaker, D. P., Wondratschek, H., Hahn, Th., Wilson, A. J. C. and Abrahams, S. C. (1989). Acta Cryst. A45, 494–499. Definition of symmetry elements in space groups and point groups. Report of the International Union of Crystallography Ad-hoc Committee on the Nomenclature of Symmetry