НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/INORGANIC CHEMISTRY

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-}) И (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}) В ОБОБЩЕННОМ ВИДЕ

Научная статья

Ундалов Ю.К.[1, *]

[1] Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (undal[at]yandex.ru)

Аннотация

В работе впервые представлен способ расчета формул гомологических серий химических соединений четырехкомпонентных систем (A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}-C^{c-}) и (La^{3+}-Ni^{2+}-Ni^{3+}-O^{2-}) в обобщенном виде. Так как способ расчета формул гомологических серий трехкомпонентной системы подтвержден многочисленными экспериментами, осуществлена возможность распространить его на четырехкомпонентные системы. Формулы гомологических серий в обобщенном виде имеют следующий вид:

$A_{\{(r+w)(n-1-k)+t\}bdc}B_{radc}D_{wabc}C_{\{(r+w)(n-k)+t\}abd}$,

$A_{tbdc}B_{\{(t+w)(n-1-k)+r\}adc}D_{wabc}C_{\{(t+w)(n-k)+r\}abd}$ и $A_{tbdc}B_{radc}D_{\{(t+r)(n-1-k)+w\}abc}C_{\{(t+r)(n-k)+w\}abd}$.

Для системы (La^{3+}-Ni^{2+}-Ni^{3+}-O^{2-}) рассчитано одиннадцать гомологических серий, четыре из которых включают известные соединения, относящиеся к фазам Риддлесдена-Поппера: $La_{10n-2}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{15n+12}$, $La_{8n-4}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{12n+6}$, $La_{22n-14}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{33n+12}$ и $La_{14n-10}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{21n+6}$. Разработанный здесь способ расчета гомологических серий может быть использован для любых систем ионов химических элементов.

Ключевые слова: гомологические серии, химические соединения, заряженные кластеры, способ расчета, четырехкомпонентные системы, ионы химических элементов.

HOMOLOGICAL SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS IN THE FOUR COMPONENT SYSTEMS (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-}) AND (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}) IN GENERALIZED FORM

Research article

Undalov Y.K.[1, *]

[1] Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russian Federation

* Corresponding author (undal[at]yandex.ru)

Abstract

The work presents for the first time the method of calculation of formulas of homological series of chemical compounds of four-component systems (A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}-C^{c-}) and (La^{3+}-Ni^{2+}-Ni^{3+}-O^{2-}) in generalized form. Since the method of calculating the formulas of homological series of three-component systems has been confirmed by numerous experiments, the possibility of extending it to four-component systems has been implemented. The formulas of homological series in generalized form have the following form:

$A_{\{(r+w)(n-1-k)+t\}bdc}B_{radc}D_{wabc}C_{\{(r+w)(n-k)+t\}abd}$,

$A_{tbdc}B_{\{(t+w)(n-1-k)+r\}adc}D_{wabc}C_{\{(t+w)(n-k)+r\}abd}$ and $A_{tbdc}B_{radc}D_{\{(t+r)(n-1-k)+w\}abc}C_{\{(t+r)(n-k)+w\}abd}$.

Eleven homological series have been calculated for the (La^{3+}-Ni^{2+}-Ni^{3+}-O^{2-}) system, four of which include known compounds belonging to the Riddlesden-Popper phases: $La_{10n-2}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{15n+12}$, $La_{8n-4}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{12n+6}$, $La_{22n-14}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{33n+12}$ и $La_{14n-10}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{21n+6}$. The method of calculation of homological series developed here can be used for any systems of ions of chemical elements.

Keywords: homological series, chemical compounds, charged clusters, calculation method, four-component systems, ions of chemical elements.

Введение

В многокомпонентных системах химических элементов (**ХЭ**) химические соединения (**ХС**) объединяются в гомологические серии (**ГС**) [1], [2]. Следует заметить, что под многокомпонентными системами понимаются т.е., которые содержат три, четыре или пять ХЭ, и которые составляют основу кристаллической решетки ХС. Состав, кристаллическая структура и фундаментальные свойства ХС-гомологов в ГС изменяются периодично и закономерно [1], [2]. Знание законов формирования ГС дает возможность прогнозировать существование формул новых многокомпонентных ХС. Так, например, зная эти законы, на основе известного (базового), т.е. экспериментально полученного, $\mathbf{XC_{n(bas)}}$ можно определить формулу ГС, которой принадлежит это $XC_{n(bas)}$. Следовательно, по формуле этой ГС можно определить формулы других неизвестных ХС-гомологов, которые в отдельных случаях могут превосходить по своим свойствам $XC_{n(bas)}$. При этом, учитывая непрерывность ГС, особенно важно иметь в виду, что гомологи XC_n с {n < n(bas)} этой ГС, предшествующие по порядку $XC_{n(bas)}$, должны также существовать [3], [4], [6], [7], [9].

Как показано в работах [3], [5], [8], разработанный способ расчета формул трехкомпонентных ГС подтвержден многочисленными экспериментальными результатами, взятыми из литературы. Из приведенных выше работ выяснилось, что одинаковые геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, представляющих трех-, четырех- и пятикомпонентные системы ХЭ, позволяют использовать разработанный для трехкомпонентной

системы способ расчета формул ГС для четырех- и пятикомпонентных систем ионов ХЭ. Этими работами показана относительная простота расчета формул ХС по сравнению, например, с полуэмпирическими квантово-химическими методами Хартри–Фока–Рутаана и Хартри–Фока–Слейтера расчета отдельно взятых ХС. Однако, работы [10], [11], [12] не могут способствовать расчету формул ГС, так как законы образования отдельно взятых ХС отличается от законов формирования ГС.

Автором работы [13] приведены результаты кристаллохимического анализа структур для составов $A^1Me^{11}Me^{111}F_6$: представлен прогноз формул новых соединений со структурой типов K_2PtCl_6, $RbNiCrF_6$ (пирохлор), гагаринита и $KHoBeF_6$. Например, в соединениях $A^1Me^{11}Me^{111}F_6$ (пространственная группа C^5_h – $F_dЗ_m$) возможно участие следующих ХЭ: A^1 = Li, K, Rb, Cs и др.; Me^{11} = Mg, Ca, Ti, V, Fe, Ni; Me^{111} = Ni, Co, Fe, Mn, Ti, Al, Cu.

Так как способ расчета формул гомологических серий трехкомпонентной системы подтвержден многочисленными экспериментами, в работе [6], [9] реализована возможность распространить его на четырехкомпонентные системы (A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}-C^{c-}). Однако, судя по литературе, в силу своей сложности изучения множества неизвестных ХС в четырехкомпонентных системах последние по сравнению с трехкомпонентными системами изучены намного меньше. По этой причине в настоящее время подтвердить экспериментально достоверность расчета четырехкомпонентных ГС, как это продемонстрировано для трехкомпонентных систем ХЭ [8], нет возможности.

В работах [14], [15], [16], [17] авторы, исследуя систему (La – Ni – O), заявили о существовании ГС: $La_nNi_nO_{3n-1}$ [14]; $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, n = 1-5 [15], [16]; $La_{n+1}Ni_nO_{3n-1}$, n = 7, 9, 13 и 30 [17]; $La_{2n-4}Ni_2O_{4n-5}$, n = 5-8 [18]. Однако, в работах [19], [20] сообщается о присутствии Ni^{2+} и Ni^{3+} в фазах Руддлесдена–Поппера (**RP**) $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$. Следовательно, следуя работам [20], [21] и условию электронейтральности формул ХС в приведенных в [14], [15], [16], [17], [18] формулах ГС должны присутствовать два разновалентных иона никеля, Ni^{2+} и Ni^{3+}. Исходя из этого, все формулы этих ГС относятся не к трехкомпонентным, а к четырехкомпонентным системам ионов и должны выглядеть так: $La_nNi_nO_{3n-1}$ [14] ≡ $La_nNi^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_{n-2}O_{3n-1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ [15], [16] ≡ $La_{n+1}Ni^{2+}Ni^{3+}{}_{n-1}O_{3n+1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n-1}$ [16] ≡

$La_{n+1}Ni^{2+}{}_5Ni^{3+}{}_{n-5}O_{3n-1}$ и $La_{2n-4}Ni_nO_{4n-5}$ [17] ≡ $La_{2n-4}Ni^{2+}{}_{n-2}Ni^{3+}{}_2O_{4n-5}$.

В работе [21] в системе (La – Cu – O) получена серия образцов, составы которых подчиняются формуле фаз Руддлесдена–Поппера $La_{n+1}Cu_nO_{3n+1}$. Авторы работы [21] на основании рентгенофазового анализа считают, что образцы этой ГС, обладающих структурой перовскита K_2FeF_4, могут быть представлены чередующимися слоями $La_2Cu^{2+}O_4$ и $LaCu^{3+}O_3$. Следовательно, на этом основании образцы, представленные в [21] должны содержать Cu^{2+} и Cu^{3+}. В этом случае, на наш взгляд, авторам работы [21] следовало бы принять формулу ГС фаз Руддлесдена–Поппера такой: $La_{n+1}Cu_nO_{3n+1}$ [23] ≡ $La_{n+1}Cu^{2+}Cu^{3+}{}_{n-1}O_{3n+1}$, что, к сожалению, сделано не было.

В литературе известны работы, в которых приводятся химические формулы ряда экспериментально полученных образцов, принадлежащих системе (иттрий – барий – медь – кислород). Так, например, в работах [22], [23] формулы ХС объединены формулой $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, где согласно авторам **n** ≥ 0 и **n** – целые числа. Очевидно, формула ХС должна быть электронейтральной, чего нельзя сказать о формуле $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ при конкретизации валентного состояния иона меди в виде (2+) или (3+). В соответствии с тем, что согласно [24] в образцах системы (иттрий – барий – медь – кислород) медь содержится в двух разных валентных состояниях, Cu^{2+} и Cu^{3+}, формулу $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ согласно [7] следует представить так: $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ [25] ≡ $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_{4+n}Cu^{3+}{}_2O_{14+n}$. Следовательно, по этой причине формулу $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ [25] ≡ $Y_2Ba_4Cu^{2+}{}_{4+n}Cu^{3+}{}_2O_{14+n}$, на наш взгляд следует отнести к пятикомпонентной системе (Y^{3+} – Ba^{2+} – Cu^{2+}– Cu^{3+} – O^{2-}) и здесь рассматриваться не будет.

Вообще, при отсутствии знания законов формирования ГС в многокомпонентных системах, например, в (La^{3+}-Ni^{2+}-Ni^{3+}-O^{2-}), (La^{3+}-Cu^{2+}-Cu^{3+}-O^{2-}) и (или) (Y^{3+}- Ba^{2+}- Cu^{2+}-Cu^{3+}- O^{2-}) среди множества формул многокомпонентных ХС можно найти немало таких, которые объединяются какой-либо формулой, не относящейся к ГС. Как будет показано ниже, к таким формулам, по нашему мнению, не относящихся к формулам ГС следует отнести те, которые опубликованы в работах [14], [15], [16], [17], [18], а также в [19], [20], [21], [22] и в [23], [24], [25].

Цель работы: используя геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, представляющих систему ионов ХЭ, разработать способ расчета формул ГС четырехкомпонентных систем ионов ХЭ в ***обобщенном виде.***

Описание четырехкомпонентной системы ионов ХЭ и обоснование способа расчета ГС химических соединений

Как выяснилось в работах [3], [4], [5], [6], а также в [7], [8], [9], из-за одинаковых геометрических особенностей треугольника и треугольной пирамиды появляется возможность распространить в ***обобщенном виде*** способ расчета ГС трехкомпонентной системы на четырехкомпонентную систему (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-}). На основании приведенных работ способ расчета ГС можно обосновать следующим образом:

1. Правило (или схему) формирования ГС химических соединений можно сформулировать, если рассмотреть все возможные направления химического взаимодействия компонент системы, которые позволяет сочетание количества валентных электронов ХЭ и состава сложных атомных кластеров системы, активированных ХС и заряженных кластеров (**ЗК**). Геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, представляющих системы ионов химических элементов, позволяют из множества химических взаимодействий выбрать те, которые ответственны за формирование ГС. С этой целью система ХЭ представляется треугольной пирамидой, в углы которой помещены ионы ХЭ.

2. Геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды заключаются в графическом отображении взаимодействия любой пары реагирующих компонент системы отрезком прямой, когда каждая пара реагентов и продуктов их взаимодействия располагаются на одном, принадлежащим только им, отрезке прямой. ***В точке пересечения отрезков прямых, связывающих различные пары реагентов, находится общий для этих пар продукт взаимодействия, ЗК или ХС***. Эта особенность обусловлена отличием законов взаимодействия различных пар реагентов, что, в свою очередь, обусловлено различным сочетанием валентности ионов ХЭ и состава пар реагентов.

Следовательно, поиск новых ХС основан на том, что ***гомологи*** трех- и четырехкомпонентных систем ***располагаются в треугольнике и в треугольной пирамиде на пересечении отрезков, которые связывают различные пары реагентов***. При этом учитывается то, что гомологи трехкомпонентных систем, которые расположены на боковых гранях треугольной пирамиды, принимают участие в формировании четырехкомпонентных ГС.

3) ГС формируются в зависимости от направления развития с помощью цепи последовательно протекающих взаимодействий четырехкомпонентных ХС-гомологов (**ЧХС$_n$**) с ионом A^{a+} – направление развития ГС – A_cC_a, или с B^{b+} – направление развития ГС – B_cC_b, или с D^{d+} – направление развития ГС – D_cC_d. При этом, в формировании ГС участвуют двухкомпонентные ЗК (**ДЗК$_n$**) и трехкомпонентные ЗК (**ТЗК$_n$**) системы (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+}), а также четырехкомпонентные ЗК (**ЧЗК$_n$**) при взаимодействии с анионом. Сказанное описывается следующей схемой формирования четырехкомпонентной ГС:

$$\begin{aligned} &\text{ДЗК}_{n=1} + C^{c-} \rightarrow \text{ЧЗК}_{n=1} + C^{c-} \rightarrow \text{ЧХС}_{n=1}, \text{ЧХС}_{n=1} + A^{a+} \left(\text{или } B^{b+}, \text{ или } D^{d+}\right) \rightarrow \text{ЧЗК}_{n=2}, \\ &\text{ДЗК}_{n=2} + C^{c-} \rightarrow \text{ЧЗК}_{n=2^+} + C^{c-} \rightarrow \text{ЧХС}_{n=2}, \text{ЧХС}_{n=2} + A^{a+} \left(\text{или } B^{b}, \text{ или } D^{d+}\right) \rightarrow \text{ЧЗК}_{n=3}, \end{aligned} \quad (1)$$

Максимальное значение **n** для рассматриваемой ГС определяется экспериментально, где **n** – положение гомолога в ГС и (1 ≤ **n**). В тексте определяемые формулы ХС и ЗК как реагентов, так и продуктов их взаимодействия, выделяются жирным шрифтом.

4. **ХС$_n$** и ЗК$_n$, занимающие одно и тоже положение в одной и той же ГС связаны следующей реакцией:

$$3\ K_n + C^{c-} \rightarrow XC_n \quad (2)$$

5. Активированные ЧХС$_n$-гомологи располагаются в плоскости (A_cC_a – B_cC_b – D_cC_d), что видно на рисунке 1 и рисунке 3. Причем, ЧХС$_n$-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **A_cC_a**, находятся на отрезке {A_cC_a – (ТХС$_n$ = т. 23)}, где (ТХС$_n$ = т. 23) принадлежит системе (B^{b+} – D^{d+} – C^{c-}) – рисунок 3.

ЧХС$_n$-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **B_cC_b**, находятся на отрезке {B_cC_b – (ТХС$_n$ = т. 4)}, где (ТХС$_n$ = т. 4) принадлежит системе (A^{a+} – D^{d+} – C^{c-}) – рисунок 3. В случае ГС, которая развивается в сторону **D_cC_d**, ее ЧХС$_n$-гомологи находятся на отрезке {D_cC_d – (ТХС$_n$ = т. 25)}, где (ТХС$_n$ = т. 25) принадлежит системе (A^{a+} – B^b – C^{c-}) – рисунок 3. В тексте и на рисунках принимаются следующие обозначения: т. 1 ≡ точка 1, т. 2 ≡ точка 2, т. 3 ≡ точка 3 и т.д.

6. Согласно взаимосвязи (2), кластеры ЧХС$_n$-гомологи, ЧЗК$_n$-гомологи и ТЗК$_n$, относящиеся к одной и той же ГС, должны располагаться в пирамиде ***в одной плоскости*** – в треугольнике, где формируется рассматриваемая ГС. Следовательно, для того, чтобы выявить расположение в пирамиде плоскости , в которой ГС развивается в сторону A_cC, и определить нахождение в этой плоскости кластеров ЧЗК$_n$-гомологов, необходимо плоскости {(ТХС$_{n=1}$ = т. 5) – A_cC_a – C^{c-}} (рис. 1) и (или) {(ТХС$_n$ = т. 23) – A_cC_a – C^{c-}} (рис. 3) продолжить до пересечения с основанием пирамиды (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+}). В результате оказалось, что ГС, которая развивается в сторону **A_cC_a**, формируется в плоскости {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 6) – A^{a+} – C^{c-}} (рис. 1) и (или) в плоскости {(ДЗК$_n$ = т. 26) – A^{a+} – C^{c-}} (рис. 3).

Аналогичные действия необходимо провести с треугольниками {(ТХС$_{n=1}$ = т. 8) – B_cC_b– C^{c-}} (рис. 1) и (или) {(ТХС$_n$ = т. 24) – B_cC_b – C^{c-}} (рис. 3), а также с {(ТХС$_{n=1}$ = т. 2) – D_cC_d – C^{c-}} (рис. 1) и (или) {(ТХС$_n$ = т. 25) – D_cC_d – C^{c-}} (рис. 3) для ГС, которые характеризуют развитие ГС в направлении B_cC_b и D_cC_d, соответственно: ГС, которая развивается в сторону **B_cC_b**, формируется в плоскости {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 9) – B^{b+} – C^{c-}} (рис. 1) и (или) в плоскости {(ДЗК$_n$ = т. 27) – B^{b+} – C^{c-}} (рис. 3), а ГС, которая развивается в сторону **D_cC_d**, формируется в плоскости {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 3) – B^{b+} – C^{c-}} (рис. 1) и (или) в плоскости {(ДЗК$_n$ = т. 28) – D^{d+} – C^{c-}} (рис. 3).

Полученные таким образом плоскости {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 6) – A^{a+} – C^{c-}}, {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 9) – B^{b+} – C^{c-}} и {(ДЗК$_{n=1}$ = т. 3) – B^{b+} – C^{c-}} (рис. 1), а также плоскости {(ДЗК = т. 26) – A^{a+} – C^{c-}}, {(ДЗК = т. 27) – B^{b+} – C^{c-}} и {(ДЗК = т. 28) – D^{d+} – C^{c-}} (рис. 3) содержат все кластеры ЧХС$_n$, ЧЗК$_n$ и ТЗК$_n$, которые относятся к ГС, развивающихся в сторону A_cC_a, B_cC_b и D_cC_d.

7. В частности, ЧЗК$_n$-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **A_cC_a**, располагаются на отрезке {A_cC_a – (ДЗК$_n$ = т. 26)}, где ДЗК$_n$ принадлежит системе (B^{b+} – D^{d+}). В то же время, ЧЗК$_n$-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **B_cC_b**, располагаются на отрезке {B_cC_b – (ДЗК$_n$ = т. 27)} , где ДЗК$_n$ принадлежит системе (A^{a+} – D^{d+}), что отображено на рисунке 3 и на рисунке 4.

ЧЗК$_n$-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **D_cC_d**, располагаются на отрезке (D_cC_d – (ДЗК$_n$ = т. 28), где ДЗК$_n$ принадлежит системе (A^{a+} – B^{b+}) (рис. 3).

8. ГС состоит из ветви ХС и ветви ЗК, которые связаны реакцией (2). Обе ветви одной и той же ГС развиваются в сторону одного и того же двухкомпонентного ХС (**ДХС**), A_cC_a, или B_cC_b, или D_cC_d, т.е. по мере развития ГС ее члены обогащаются соответствующим ДХС.

9. Составы ближайших членов одной и той же ГС отличаются на одну и ту же формулу в виде Δ:

$$\Delta = XC_{n+1} - XC_n = 3\ K_{n+1} - 3\ K_n. \quad (3)$$

10. Заряды всех ЧЗК одной и той же ГС одинаковы.

В том случае, когда определяется формула ГС, которой принадлежит какое-либо известное (базовое) ЧХС$_{n(bas)}$, но с неизвестным значением **n(bas)**, расчет формулы ГС производится следующим образом: сначала определяются формулы ЧЗК$_{n(bas)}$, ТЗК$_{n(bas)}$, ЧХС$_{n(bas)+1}$ и ЧЗК$_{n(bas)+1}$, где ТЗК$_{n(bas)}$ и ТЗК$_{n(bas)+1}$ принадлежат системе (A^{a+}-B^{b+}-D^{d+}). Затем по зависимости (3) рассчитывается формула Δ. Формулы ЧХС$_{n=1}$ и ЧЗК$_{n=1}$ рассчитываются путем вычитания ***максимального*** количества раз формулы Δ из формул ЧХС$_{n(bas)}$ и ЧЗК$_{n(bas)}$ ***при условии сохранения*** в составе ЧХС$_{n=1}$ и ЧЗК$_{n=1}$ ***минимального*** количества того катиона, который содержится в формуле Δ, т.е. при условии сохранения формул рассчитываемых ХС и ГС четырехкомпонентными:

$$\text{ХС}_{\text{n(bas)}} - k \cdot \Delta = \text{ХС}_{\text{n=1}}, \quad (4)$$

$$3K_{\text{n(bas)}} - k \cdot \Delta = 3K_{\text{n=1}} \quad (5)$$

где $k \geq 0$. В случае, когда $k = 0$, то n(bas) = 1.

11. Формула любого гомолога в одной и той же ГС определяется согласно [6]:

$$\text{ветвь ХС}: \ \text{ХС}_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = \text{ХС}_n \quad (6)$$

$$\text{ветвь ЗК}: \ \text{ЗК}_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = \text{ЗК}_n \quad (7)$$

12. При расчете ГС следует учитывать вариант, когда один из химических элементов может иметь разную валентность, являясь в кристаллической решетке ХС не легирующим компонентом, а одним из основных химических элементов кристаллической решетки.

В основном, исследователям требуется определить формулы ГС, которым принадлежит какое-либо уже известное (базовое) ЧХС$_{n(bas)}$. В формировании этих ГС могут принимать участие сочетание любых ХС$_n$ включая ТХС$_{n=1}$ и ТХС$_{n>1}$.

2.1. Формирование четырехкомпонентных ГС в системе ($A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c–}$) с участием ТХС$_{n=1}$ = $A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$, $A_{dc}D_{ac}C_{2ad}$ и $B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$, принадлежащих *αm*(*p*)-ГС

Рассмотрим формирование ГС в системе ($A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c–}$) начиная с исходного состояния, когда в углах представляющей ее треугольной пирамиды находятся только ионы ХЭ. Формирование четырехкомпонентных ГС в системе ($A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c–}$) начинается с участия в этом процессе первых гомологов ТХС$_{n=1}$, принадлежащих *αm*(*p*)-ГС [3] во всех трехкомпонентных системах ($A^{a+} – B^{b+} – C^{c–}$), ($B^{b+} – D^{d+} – C^{c–}$) и ($A^{a+} – D^{d+} – C^{c–}$), представленных боковыми гранями пирамиды. Так, взаимодействие положительно заряженных ионов ХЭ с анионом приводит к образованию активированных двухкомпонентных ХС (**ДХС**) A_cC_a, B_cC_b и D_cC_d, которые взаимодействуя друг с другом производят активированные ТХС$_n$ согласно реакциям – рис. 1, рис. 3:

$$t\text{bA}_\text{c}\text{C}_\text{a} + r\text{aB}_\text{c}\text{C}_\text{b} = \text{A}_{t\text{bc}}\text{B}_{rac}\text{C}_{(t+r)\text{ab}} \quad (8)$$

$$t\text{dA}_\text{c}\text{C}_\text{a} + wa\text{D}_\text{c}\text{C}_\text{d} = \text{A}_{t\text{dc}}\text{D}_{wac}\text{C}_{(t+r)\text{ad}} \quad (9)$$

$$r\text{dB}_\text{c}\text{C}_\text{b} + w\text{bD}_\text{c}\text{C}_\text{d} = \text{B}_{r\text{bc}}\text{D}_{w\text{ac}}\text{C}_{(r+w)\text{bd}} \quad (10)$$

где ($0 < t, r, \text{w}$) и при ($t = r = w$) образуются ТХС$_{n=1}$ и ТЗК$_{n=1}$ и *αm*(*p*)-ГС.

При взаимодействии ДХС с A^{a+}, B^{b+}, D^{d+} образуются ТЗК$_{n=1}$ согласно уравнениям – рис. 1, рис. 3:

$$\begin{aligned} &t\text{bA}_\text{c}\text{C}_\text{a} + r\text{acB}^{\text{b+}} = r\text{aB}_\text{c}\text{C}_\text{b} + t\text{bA}^{\text{a+}} = ([\text{A}_{t\text{bc}}\text{B}_{\text{rac}}\text{C}_{t\text{bb}}]^{\text{rabc+}} = \\ &= ([\text{A}_{t\text{cc}}\text{B}_{r\text{ac}}\text{C}_{r\text{ab}}]^{t\text{abc+}} = [\text{A}_{\text{bc}}\text{B}_{\text{ac}}\text{C}_{\text{ab}}]^{\text{abc+}} = \ \text{ТЗК}_{\text{n=1}} = \ \text{т. } 1) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} &t\text{dA}_\text{c}\text{C}_\text{a} + w\text{acD}^{\text{d+}} = w\text{aD}_\text{c}\text{C}_\text{d} + t\text{dA}^{\text{a+}} = ([\text{A}_{t\text{dc}}\text{D}_{w\text{ac}}\text{C}_{\text{tab}}]^{\text{wadc+}} = \\ &= ([\text{A}_{t\text{bc}}\text{D}_{\text{wac}}\text{C}_{\text{wab}}]^{\text{tabc+}} = ([\text{A}_{\text{dc}}\text{D}_{\text{ac}}\text{C}_{\text{ad}}]^{\text{adc+}} = ...\text{ТЗ}K_{n=1} = \ \text{т. } 7) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} &r\ \text{dB}_c\text{C}_\text{b} + w\text{bcD}^{\text{d+}} = w\text{aD}_\text{c}\text{C}_\text{d} + r\ \text{dB}^{\text{b+}} = [\text{B}_{r\text{dc}}\text{D}_{w\text{bc}}C_{w\text{bd}}]^{r\text{abc+}} = \\ &= \left([\text{B}_{\text{ddc}}\text{D}_{\text{wbc}}\text{C}_{\text{rab}}]^{w\text{abc+}} = \left([\text{B}_{\text{dc}}\text{D}_{\text{bc}}\text{C}_{\text{bd}}]^{\text{bdc}^{+}+} = \ \text{ТЗК}_{\text{n=1}} = \text{Т. } 4\right) \end{aligned} \quad (13)$$

Формулы ТЗК в уравнениях (11), (12) и (13) справедливы при ($t = r = w$) – рисунок 1.

В соответствии с [8], [10] и согласно зависимости (2) при ($t = r = w$) взаимодействующие друг с другом катионы производят кластеры ($A_{bc}B_{ac}]^{2abc+}$ =ДЗК$_{n=1}$ = т. 3), ($[A_{dc}D_{ac}]^{2adc+}$ = ДЗК$_{n=1}$ = т. 9), ($[B_{dc}D_{bc}]^{2bdc+}$ = ДЗК$_{n=1}$ = т. 6), а взаимодействия кластеров ДЗК$_{n=1}$ и ТЗК$_{n=1}$ с анионом производят кластеры ($A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$ = ТХС$_{n=1}$ = т. 2), ($A_{dc}D_{ac}C_{2ad}$ = ТХС$_{n=1}$ = т. 8) и ($B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$ = ТХС$_{n=1}$ = т. 5). ($B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$ = ТХС$_{n=1}$ = т. 5). Учитывая уравнения (8)-(13) формулы кластеров в виде т. 1- т. 9 справедливы при ($t = r = \text{w}$) и относятся к *αm*(*p*)-ГС [3], [5], [8], [10] – рисунок 1.

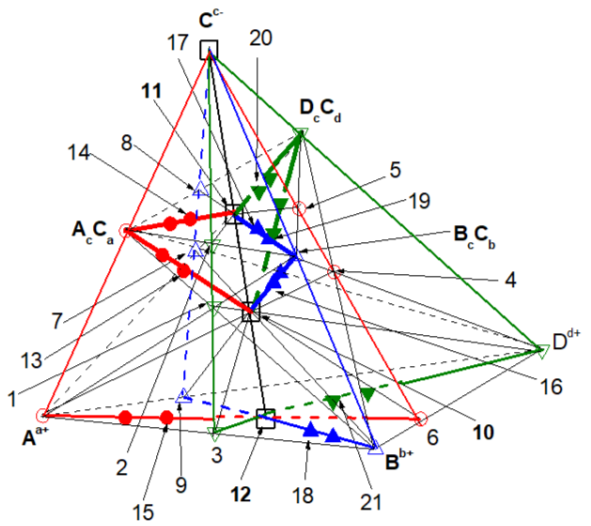

Рисунок 1 - Система (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-})

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.1

(ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10 = [$A^{a+}_{bdc}B^{b+}_{adc}D^{d+}_{abc}C^{c-}_{abd}$]$^{2abdc+}$), (ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11 = $A^{a+}_{bdc}B^{b+}_{adc}D^{d+}_{abc}C^{c-}_{3abd}$), (ТЗК$_{n = 1}$ = т. 12 = [$A_{bdc}B_{adc}D_{abc}$]$^{3abdc+}$);

ГС-1: ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10, ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11, (ЧЗК$_{n = 2}$ = т. 13 = [$A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$]$^{2abdc+}$, (ЧХС$_{n = 2}$ = т. 14 = $A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{5abd}$), ТЗК$_{n = 2}$ = т. 15 = [$A_{3bd}B_{ad}D_{ab}$]$^{5abd+}$);

ГС-2: ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10, ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11, (ЧЗК$_{n = 2}$ = т. 16 = [$A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$]$^{2abdc+}$), (ЧХС$_{n = 2}$ = т. 17 = $A_{bdc}B_{3adc}D_{abc}C_{5abd}$), (ТЗК$_{n = 2}$ = т. 18 = [$A_{bd}B_{3ad}D_{ab}$]$^{5abd+}$);

ГС-3: ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10, ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11, (ЧЗК$_{n = 2}$ = т. 19 = [$A_{bdc}B_{adc}D_{3abc}C_{3abd}$]$^{2abdc+}$), (ЧХС$_{n = 2}$ = т. 20 = $A_{bdc}B_{3adc}D_{abc}C_{5abd}$), (ТЗК$_{n = 2}$ = т. 21 = [$A_{bd}B_{ad}D_{3ab}$]$^{5abd+}$);

(т. 1= [$A_{bc}B_{ac}C_{ab}$]$^{abc+}$), (т. 2 = $A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$), (т. 3 = $A_{bc}B_{ac}$]$^{2abc+}$), (т. 4 = [$B_{dc}D_{bc}C_{bd}$]$^{bdc+}$), (т. 5 = $B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$), (т. 6 = [$B_{dc}D_{bc}$]$^{2bdc+}$), (т. 7 = [$A_{dc}D_{ac}C_{ad}$]$^{adc+}$), = (т. 8 = $A_{dc}D_{ac}C_{2ad}$), (т. 9 = [$A_{dc}D_{ac}$]$^{2adc+}$).

Из рисунка 1 видно, что все уравнения реакций (11)-(13) характеризуются пересечением отрезков прямых, связывающих соответствующие взаимодействующие химические компоненты систем. В результате взаимодействия кластера ($A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$ = ТХС$_{n = 1}$ = т. 2) с D_cC_d, кластера ($B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$ = ТХС$_{n = 1}$ = т. 5) с A_cC_aи кластера ($A_{dc}D_{ac}C_{2ad}$ = ТХС$_{n = 1}$ = т. 8) с B_cC_bобразуется кластер (ЧХС$_n$ = т. 11), что характеризуется пересечением отрезков прямых, связывающих соответствующие взаимодействующие химические компоненты систем – рисунок 1:

$$\begin{aligned} &a\,(B_{dc}D_{bc}C_{2bd} = ТХС_{n=1} = \text{ т. } 5) + bdA_cC_a = b\,(A_{dc}D_{ac}C_{2ad} = ТХС_{n=1} = \text{ т. } 8\} + adB_cC_b = \\ &= d\,(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = \text{ т. } 2) + abD_cC_d = (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = ЧХС_n = \text{ т.}11\ ) \end{aligned} \quad (14)$$

Полученные в результате реакций (11)-(13) кластеры ТЗК$_{n = 1}$ в виде т. 1, т. 4 и т. 7 взаимодействуя с ионами D^{d+}, A^{a+} и B^{b+} образуют ЧЗК$_n$ в виде т. 10, что характеризуется пересечением отрезков {(ТЗК$_{n = 1}$ = т. 1) – D^{d+}}, {(ТЗК$_{n = 1}$ = т. 4) – A^{a+}} и {(ТЗК$_{n = 1}$ = т. 7) – B^{b+}}, соответственно, в одной точке (ЧЗК$_n$ = т. 10) – рисунок 1:

$$\begin{aligned} &\left\{\left(d\,[A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗ\ K_{n=1} = \text{ т. } 1\right) + abcD^{d+}\right\} = \left\{\left(a\,[B_{dc}D_{bc}C_{bd}]^{bdc+} = ТЗ\ K_{n=1} = \text{ т. } 4\right) + bdcA^{a+}\right\} = \\ &= \left\{\left(b\,[A_{dc}D_{ac}C_{ad}]^{adc+} = ТЗ\ K_{n=1} = \text{ т. } 7\right) + adcB^{b+}\right\} = \left([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+} = ЧЗ K_n = \text{T.}10\right) \end{aligned} \quad (15)$$

В свою очередь, кластеры ДЗК$_{n = 1}$ в виде т. 3, т. 6 и т. 9 взаимодействуя с ионами D^{d+}, A^{a+} и B^{b+} образуют ТЗК$_{n = 1}$ в виде т. 12, что характеризуется пересечением отрезков {(ДЗК$_{n = 1}$ = т. 3) – D^{d+}}, {(ДЗК$_{n = 1}$ = т. 4) – A^{a+}} и {(ДЗК$_{n = 1}$ = т. 7) – B^{b+}}, соответственно, в одной точке (ТЗК$_n$ = т. 12) – рисунок 1:

$$\begin{aligned} &\left(d\,[\ A_{bc}B_{ac}]^{2abc+} = ДЗ\ K_{n=1} = \text{ т. } 3\ \right) + abcD^{d+} = \left(a\,[B_{dc}D_{bc}]^{2bdc+} = 3\ K_{n=1} = \text{ т. } 6\ \right) + bdcA^{a+} = \\ &= \left(b\,[A_{dc}D_{ac}]^{2adc+} = 3\ K_{n=1} = \text{ т. } 9\right)\ + adcB^{b+} = \left([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}]^{3abdc+} = ТЗK_n = \text{T.}12\right) \end{aligned} \quad (16)$$

Кластеры (ТЗК$_n$ = т. 12) и (ЧЗК$_n$ = т.10) связаны с (ЧХС$_n$ = т.11) реакцией (2):

$$\begin{aligned} &\left([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}]^{3abdc+} = ТЗK_n = \text{T.}12\right) + 3abdC^{c-} = \\ &= \left([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc} = ЧХK_n = \text{T.}10\right) + 2abdC^{-} = (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = ЧХC_n = \text{ T.}11\ ) \end{aligned} \quad (17)$$

Согласно рисунку 1 в четырехкомпонентной системе ГС-1 развивается в сторону A_cC_a, ГС-2 – в сторону B_cC_b, и ГС-3 – в сторону D_cC_d. Гомологи обогащаются соответствующими ДХС, A_cC_a, B_cC_b и D_cC_d. Как оказалось, из-за

одинаковых геометрических особенностей треугольника и треугольной пирамиды, представляющих систему ионов ХЭ, ***гомологи*** **(ЧХС$_n$ = т. 11), (ЧЗК$_n$ = = т. 10) и (ТЗК$_n$ = т. 12)** для всех трех треугольников (т. 6 – A^{a+} – C^{c-}), (т. 9 – B^{b+} – C^{c-}) и (т. 3 – D^{d+} – C^{c-}), в которых формируются ГС-1, ГС-2 и ГС-3, соответственно, ***являются общими***. Таким образом, уравнения (15)-(17) подтверждаются геометрически (рис. 1): в **т. 12** пересекаются отрезки (т. 6 – A^{a+}), (т. 9 – B^{b+}) и (т. 3 – D^{d+}); а в **т. 10** пересекаются отрезки (т. 6 – A_cC_a), (т. 9 – B_cC_b) и (т. 3 – D_cC_d), а в **т. 11** пересекаются отрезки (т. 4 – A^{a+}), (т. 7 – B^{b+}), (т. 1 – D^{d+}) и (т. 12 – C^{c-}).

2.1.1. Расчет формулы ГС-1, которая развивается в сторону A_cC_a

Формирование ГС-1, которая развивается в сторону A_cC_a, происходит в треугольнике (т. 6 – A^{a+} – C^{c-}) – рисунок 1, рисунок 2. Пересечение отрезков (т. 11 – A^{a+}) и (т. 6 – A_cC_a) определяет расположение и формулу кластера ЧЗК$_{n+1}$ в виде т. 13, а пересечение отрезков (т. 13 – C^{c-}) и (т. 5 – A_cC_a) определяет расположение и формулу кластера (ЧХС$_{n+1}$ = т. 14). Кластер (ДЗК$_{n+1}$ = т. 15) находится на пересечении продолжения отрезка (C^{c-} – т. 14) с отрезком (т. 6 – A^{a+}), что описывается следующими уравнениями (рис. 1, рис. 2):

$$\left(A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = \text{ЧХС}_n = \text{т. } 11\right) + 2bdcA^{a+} = \left(c\,[B_{ad}D_{ab}]^{2abd+} = \text{ДЗК}_n = \text{т. } 6\right) + 3bd_cC_a = \\ = \left([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n+1} = \text{Т. } 13\right) \quad (18)$$

$$\left([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n+1} = \text{т. } 13\right) + 2abdC^{c-} = d\,(B_{dc}D_{bc}C_{2bd} = \text{ТХС}_{n=1} = \text{т. } 5) + 3bdA_cC_a = \\ = \left\{\left(c\,[B_{ad}D_{ab}]^{2abd+} = \text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. } 6\right) + 3bdcA^{a+} = c\,[A_{3bd}B_{ad}D_{ab}]^{5abd+} = \text{ТЗК}_{n=2} = \text{т. } 15\right\} + 5abdC^{c-} = \\ = (A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{5abd} = \text{ЧХС}_{n+1} = \text{Т. } 14) \quad (19)$$

Формула Δ определится в соответствии с выражением (3):

$$\Delta = \left(A_{3bdc}\,B_{adc}D_{abc}C_{5abd} = \text{ЧХС}_{n+1} = \text{т. } 14\right) - (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = {}_n = \text{т. } 11) = \\ = \left([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n+1} = \text{т. } 13\right) - \left([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+} = {}_n = \text{т. } 10\right) = A_{2bdc}C_{2abd} \quad (20)$$

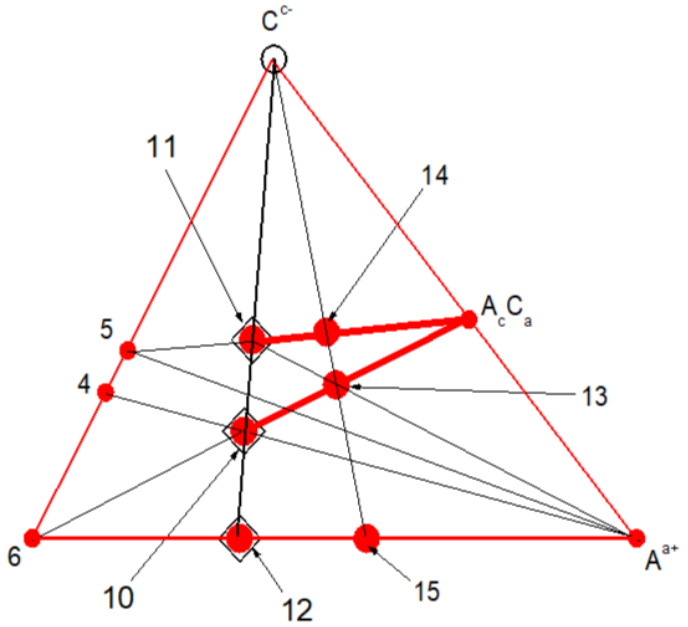

Рисунок 2 - Система (т. 6 – A^{a+}– C^{c-})

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.2

ГС-1: (**ЧЗК$_{n=1}$** = т. 10 = $[A^{a+}{}_{bdc}B^{b+}{}_{adc}D^{d+}{}_{abc}C^{c-}{}_{abd}]^{2abdc+}$), (**ЧХС$_{n=1}$** = т. 11 = $A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$), (ТЗК$_{n=1}$ = т. 12 = $[A_{bdc}B_{adc}D_{abc}]^{3abdc+}$), (ЧЗК$_{n=2}$ = т. 13 = $[A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+}$), (ЧХС$_{n=2}$ = т. 14 = $A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{5abd}$), (ТЗК$_{n=2}$ = т. 15 = $[A_{3bd}B_{ad}D_{ab}]^{5abd+}$); (ТЗК$_{n=1}$ = т. 4 = $[B_{dc}D_{bc}C_{bd}]^{bdc+}$), (ДЗК$_{n=1}$ = т. 6 = $[B_{dc}D_{bc}]^{2bdc+}$), (ТХС$_{n=1}$ = т. 5 = $B_{dc}D_{bc}C_{2bd}$).

При попытке определить формулы первых гомологов в ГС-1 сравнивались формулы ($A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$ = ЧХС$_n$ = т. 11) и ($[A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+}$ = ЧЗК$_n$ = т. 10) с формулой (Δ = $A_{2bdc}C_{2abd}$). В результате оказалось, что в соответствии с (4) и (5) для сохранения ГС-1 четырехкомпонентной вычитать формулу (Δ = $A_{2bdc}C_{2abd}$) из формул ($A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$ = ЧХС$_n$ = т. 11) и ($[A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+}$ = ЧЗК$_n$ = т. 10) нельзя. Следовательно, k = 0 и кластеры в виде т. 10, т. 11 и т. 12 являются

в ГС-1 первыми гомологами: ($A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}$ = ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11), ($[A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+}$ = ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10) и ($[A_{bdc}B_{adc}D_{abc}]^{3abdc+}$ = ТЗК$_{n = 1}$ = т. 12).

Так как для ГС-1 первые гомологи известны, то в соответствии с (6) и (7) определятся формулы обеих ветвей ГС-1:

$$\text{ветвь ХС ГС-1} - (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = \text{УХС}_{n=1} = \text{т.}11)+ \\ +(n-1)A_{2bdc}C_{2abd} = A_{(2n-1)bdc}B_{adc}D_{abc}C_{(2n+1)abd} \tag{21}$$

$$\text{ветвь ЗКГС-1} - \Big([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. } 10)+ \\ +(n-1)A_{2bdc}C_{2abd} = \left[A_{(2n-1)bdc}B_{adc}D_{abc}C_{(2n-1)abd}\right]^{2abdc+} \tag{22}$$

2.1.2. Расчет формулы ГС-2 и ГС-3, которые развиваются в сторону B_cC_b и D_cC_d

Расчет формул обеих ветвей ГС-2 и ГС-3 производится аналогично ГС-1. Причем, по той же причине кластеры в виде т. 10, т. 11 и т. 12 в ГС-2 и в ГС-3 являются первыми гомологами.

Формирование ГС-2, которая развивается в сторону B_cC_b, происходит в треугольнике (т. 9 – B^{b+}–C^{c-}). Кластеры в виде (ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10), (ЧХС$_{n = 1}$ = т. 11), (ТЗК$_{n = 1}$ = т. 12), (**$[A_{bd}B_{3ad}D_{ab}]^{5abd+}$ = ТЗК$_{n = 2}$= т. 18**), (**$[A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+}$ = ЧЗК$_{n = 2}$ = т. 16**) и (**$A_{bdc}B_{3adc}D_{abc}C_{5abd}$ = ЧХС$_{n = 2}$ = т. 17**) принадлежат ГС-2 (рис. 1). Приведем окончательные результаты расчета:

$$\Delta = B_{2adc}\ C_{2\ abd} \tag{23}$$

$$\text{ветвь ХС ГС-2} - A_{bdc}\ B_{(2n-1)adc}D_{abc}C_{(2n+1)abc} \tag{24}$$

$$\text{ветвь ЗК ГС-2 -} \left[A_{bdc}B_{(2n-1)adc}D_{abc}C_{(2n-1)abd}\right]^{2\ abdc+} \tag{25}$$

Формирование ГС-3, которая развивается в сторону D_cC_d, происходит в треугольнике (т. 3 – D^{d+} – C^{c-}). Кластеры в виде (ЧЗК$_{n = 1}$ = т. 10), (ЧХС$_{n = 1}$ = = т. 11), (ТЗК$_{n = 1}$ = т. 12), (**$A_{bdc}B_{3adc}D_{abc}C_{5abd}$ = ЧХС$_{n = 2}$ = т. 20**), (**$[A_{bdc}B_{adc}D_{3abc}C_{3abd}]^{2abdc+}$ = ЧЗК$_{n = 2}$ = т. 19**) и), (**$[A_{bd}B_{ad}D_{3ab}]^{5abd+}$ = ТЗК$_{n = 2}$= т. 21**) участвуют в формировании ГС-3 (рис. 1). Расчет ГС-3 производится аналогично ГС-1. Приведем окончательные результаты расчета:

$$\Delta = D_{2abc}C_{2abd} \tag{26}$$

$$\text{ветвь ХС ГС-3} - A_{bdd}\ B_{add}\ D_{(2n-1)abc}C_{(2n+1)abd} \tag{27}$$

$$\text{ветвь ЗК ГС-3} - \left[A_{bdc}B_{adc}D_{(2n-1)abc}C_{(2n-1)abd}\right]^{2abdc+} \tag{28}$$

Формулы кластеров в виде т. 1- т. 21, формулы Δ и обеих ветвей ГС-1, ГС-2 и ГС-3 справедливы при ($t = r = w$).

2.2. Расчет формул ГС-4, ГС-5 и ГС-6, которым принадлежит известное (базовое) ЧХС$_{n(bas)}$

Определение расположения в пирамиде плоскостей, где формируются ГС-4, ГС-5 и ГС-6, описано в главе 2, пункт 6.

Для того, чтобы определить закономерность формирования ГС в ***обобщенном*** виде, необходимо формулу ЧХС$_{n(bas)}$ представить соответствующим образом. Так, формулу любого ЧХС включая ЧХС$_{n(bas)}$ можно выразить в ***обобщенном*** виде следующим образом:

$$t\ A_cC_a + r\ B_cC_b + wD_cC_d = A_{tbdc}\ B_{radc}\ D_{wabc}\ C_{(t+r+w)abd} \tag{29}$$

где ($0 < t, r, w$), т.е. можно записать: (**ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 22 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$**), где {n (bas) ≥ 1} – рисунок 3.

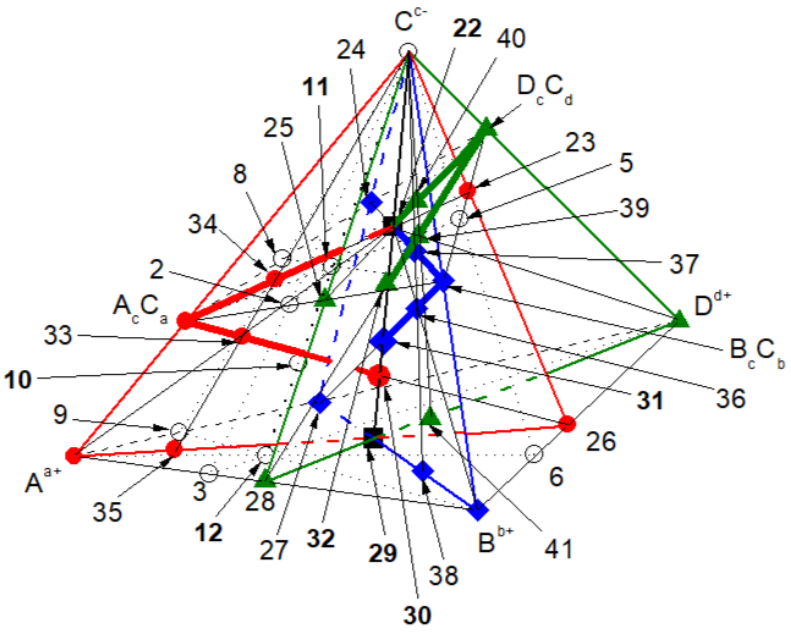

Рисунок 3 - Система (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-})
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.3

(**ЧХС$_{n(bas)=1}$** = т. 22 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$), (**ТЗК$_{n=1}$** = т. 29 = $[(A_{tbd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+}$).

ГС-4: (**ЧЗК$_{n=1}$** = т. 30 = $[(A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{tabd}]^{(r+w)abdc+}$), (ЧЗК$_{n=2}$ = т. 33 = $[(A_{(t+r+w)bdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}]^{(r+w)abdc+}$), (ЧХС$_{n=2}$ = т. 34 = $A_{(t+r+w)bdc}B_{radc}D_{wabc}C_{\{t+2(r+w)\}abd}$), (т. 35 = $[(A_{(t+r+w)bdc}B_{radc}D_{wabc}]^{(t+r)abdc+}$);

ГС-5: (**ЧЗК$_{n=1}$** = т. 31 = $[(A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{rabd}]^{(t+w)abdc+}$), (ЧЗК$_{n=2}$ = т. 36 = $[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+w)abdc+}$), (ЧХС$_{n=2}$ = т. 37 = $A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{\{r+2(t+w)\}abd}$), (т. 38 = $[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}]^{\{r+2(t+w)\}abdc+}$);

ГС-6: (**ЧЗК$_{n=1}$** = т. 32 = $[(A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{wabd}]^{(t+r)abdc+}$), (ЧЗК$_{n=2}$ = т. 39 = $[A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+r)abdc+}$), (ЧХС$_{n=2}$ = т. 40 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{\{w+2(t+r)\}abd}$), (т. 41 = $[A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}]^{\{w+2(t+r)\}abdc+}$).

(т. 23 = $B_{rdc}D_{wbc}C_{(r+w)bd}$), (т. 24 = $A_{tdc}D_{wac}C_{(t+w)ad}$), (т. 25 = $A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$), (т. 26 = $[B_{rd}D_{wb}]^{(r+w)bd+}$),

(т. 27 = $[A_{td}D_{wa}]^{(t+w)ad+}$), (т. 28 = $[A_{tb}B_{ra}]^{(t+r)ab+}$). Формулы кластеров в виде т. 2, т. 3, т. 5, т. 6, т. 8, т. 9, т. 11 и т. 12 приведены на рисунке 1.

Пересечение отрезков (т. 23 – A_cC_a), (т. 24 – B_cC_b) и (т. 25 – D_cC_d) в точке (ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 22 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$) определит расположение и формулы кластеров в виде т. 23, т. 24 и т. 25 в соответствии со следующим уравнением (рис. 3):

$$\begin{aligned}&\left(r\mathrm{adB_cC_b} + w\mathrm{abDD_cC_d} = \mathrm{aB}_{\boldsymbol{rdc}}\mathrm{D}_{\boldsymbol{wbc}}\mathrm{C}_{(\boldsymbol{r+w})\mathrm{bd}} = \mathrm{TXC_n} = \mathrm{T.23}\right) + t\mathrm{bdA_cC_a} = \\ &= \left(t\mathrm{bdA_cC_a} + w\mathrm{abDD_c} = \mathrm{bA}_{t\mathrm{dc}}\mathrm{D}_{\boldsymbol{wac}}\mathrm{C}_{(t+w)\mathrm{ad}} = \mathrm{TXC_n} = \mathrm{T.24}\right) + r\mathrm{adB_cC_b} = \\ &= \left(t\boldsymbol{b}\mathrm{dA}_{\boldsymbol{c}}\mathrm{C_a} + r\mathrm{adB_cC_b} = \mathrm{dA}_{\boldsymbol{tc}}\mathrm{B}_{rac}\mathrm{C}_{(t+r)\mathrm{ab}} = \mathrm{TXC_n} = \mathrm{T.25}\right) + wabD_{\boldsymbol{c}}\mathrm{C_d} = \\ &= \left(\mathrm{A}_{tbdc}\ \mathrm{B_{radc}}\ \mathrm{D}_{w\mathrm{abc}}\mathrm{C}_{(t+r+w)\mathrm{abd}} = \text{ЧХС}_{\mathrm{n(bas)}} = \mathrm{T.22}\right)\end{aligned} \tag{30}$$

где n ≥ 1 включая n(bas).

Кластеры в виде т. 26 и т. 23, кластеры в виде т. 27 и т. 24, а также кластеры в виде т. 28 и т. 25 связаны реакцией (2), что позволяет определить формулы кластеров в виде т. 26, т. 27 и т. 28 с помощью следующих уравнений (рис. 3):

$$\mathrm{c}\left(r\ \mathrm{dB}^{\mathrm{b+}} + w\mathrm{bD}^{\mathrm{d+}} = [\mathrm{B}_{r\ \mathrm{d}}\mathrm{D}_{w\ \mathrm{b}}]^{(r+w)\mathrm{bd+}} = \mathrm{T.26}\right) + (r+w)\mathrm{bdC}^{\mathrm{c-}} = \left(\mathrm{B}_{r\mathrm{dc}}\mathrm{D}_{w\mathrm{bc}}\mathrm{C}_{(r+w)\mathrm{bd}} = \text{т. } 23\right) \tag{31}$$

$$\mathrm{c}\left(t\mathrm{dA}^{\mathrm{a^+}} + w\mathrm{aD}^{\mathrm{d+}} = [\mathrm{A}_{t\ \mathrm{d}}\mathrm{D}_{w\mathrm{a}}]^{(t+w)\mathrm{ad+}} = \mathrm{T.27}\right) + (t+w)\mathrm{adC}^{\mathrm{c-}} = \left(\mathrm{A_{tdc}D}_{w\mathrm{aac}}\mathrm{C}_{(t+w)\mathrm{ad}} = \mathrm{T.24}\right) \tag{32}$$

$$\mathrm{c}\left(t\mathrm{bA}^{\mathrm{a+}} + r\mathrm{aB}^{\mathrm{b+}} = [\mathrm{A}_{t\mathrm{b}}\mathrm{B}_{ra}]^{(t+r)\mathrm{ab^+}+} = \text{т. } 28\ \right) + (t+r)\mathrm{abC}^{\mathrm{c-}} = \left(\mathrm{A}_{tbc}\mathrm{B_{rac}C}_{(t+r)\mathrm{ab}} = \text{т. } 25\right) \tag{33}$$

Пересечение отрезков (т. 26 – A^{a+}), (т. 27 – B^{b+}) и (т.28 – D^{d+}) определит расположение и формулу кластера в виде (т. 29 = ТЗК$_{n(bas)}$), который связан с базовым кластером ($A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$ = ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 22) реакцией (2). Сказанное опишется следующими уравнениям (рис. 3):

$$\{(c[B_{r\ d}D_{ww}]^{(r+w)bd+} = T.26) + tbdcA^{a+} = (c[A_{t\ d}D_{wa}]^{(t+w)ad+} = T.27) + radcB^{b+} =$$
$$= (c[A_{tb}\ B_{ra}]^{(t+r)ab+} = T.28) + wabcD^{d+} = (c[(A_{tdd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+} = \quad (34)$$
$$= ТЗК_{n(bas)} = T.29)\} + (t + r + w)abdCC^{c-} = (A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} = ЧХС_{n(bas)} = T.22)$$

Зная формулу (ТЗК$_{n(bas)}$ = т. 29), можно определить расположение и формулы кластеров ЧЗК$_{n(bas)}$, которые связаны с (ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 22) реакцией (2) и которые принадлежат ГС-4, ГС-5 и ГС-6. Во всех случаях при ($t \neq r \neq w$) формулы ЧЗК$_{n(bas)}$ в зависимости от направления развития ГС могут быть разными.

Итак, для ГС-4 (направление развития A_cC_a) пересечение отрезков (т. 29 – C^{c-}), (т. 26 –A_cC_a) и (т. 23 – A_cC_a) позволит определить расположение и формулу (ЧЗК$_{n(bas)}$ = т. 30) на рисунке 3:

$$\left(c\left[(A_{tbd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+} = ТЗ\ K_{n(bas)} = T.29\right) + tabdCC^{c-} = \left(ac\ [B_{r\ d}D_{w\ b}]^{(r+w)bd+} = T.26\right) + tbdA_cC_a =\right.$$
$$= \left(\left[(A_{tbdc}\ B_{radd}\ D_{wabc}\ C_{tabd}\ ]^{(r+w)\ abdc\ +} = ЧЗК_{n(bas)} = T.\ 30\right)\right. \quad (35)$$

Для ГС-5 (направление развития B_cC_b) пересечение отрезков (т. 29 – C^{c-}), (т. 27 – B_cC_b) и (т. 24 – B_cC_b) позволит определить расположение и формулу (ЧЗК$_{n(bas)}$ = т. 31) на рисунке 3 и рисунке 4:

$$\left(c\left[(A_{tbd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+} = ТЗ\ K_{n(bas)} = T.29\right) + rabdC^{c-} = \left(bc\ [A_{t\ d}D_{wa}]^{(t+w)ad+} = T.27\right) + radB_cC_b =\right.$$
$$= \left(\left[(A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{rabd}]^{(t+w)abdc+} = ЧЗК_{n(bas)} = T.31\right)\right. \quad (36)$$

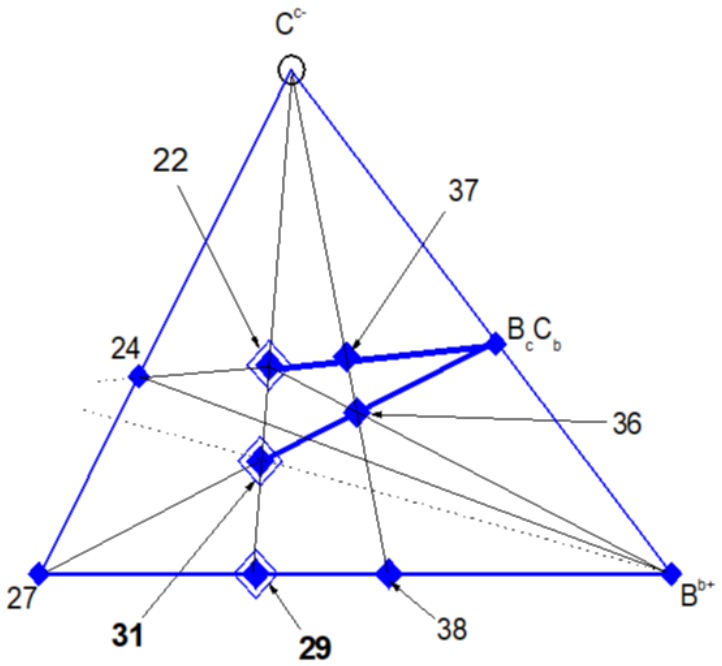

Рисунок 4 - Система {(т. 27 – B^{b+}– C^{c-}}
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.4

ГС-5 (направление B_cC_b): (**ЧХС$_{n=1}$** = т. 22 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$), (т. 31 = $[(A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{rabd}]^{(t+w)abdc+}$), (ЧЗК$_{n=2}$ = т. 36 = $[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+w)abdc+}$), (ЧХС$_{n=2}$ = т. 37 = $A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{\{r+2(t+w)\}abd}$), (т. 38 = $[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}]^{\{r+2(t+w)\}abdc+}$); (т. 24 = $A_{tdc}D_{wac}C_{(t+w)ad}$), (т. 27 = $[A_{td}D_{wa}]^{(t+w)ad+}$), (т. 29 = $[(A_{tbd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+}$).

Для ГС-6 (направление развития D_cC_d) пересечение отрезков (т. 29 – C^{c-}), (т. 27 – D_cC_d) и (т. 24 – D_cC_d) позволит определить расположение и формулу (ЧЗК$_{n(bas)}$ = т. 31) на рисунке 3:

$$\left(c\left[(A_{tdd}B_{rad}D_{wab}]^{(t+r+w)abd+} = T^2\ K_{n(bas)} = T.29\right) + wabdC^{c-} = \left(dc\ [A_{tb}\ B_{ra}]^{(t+r)ab+} = T.28\right) + wabDD_cC_d =\right.$$
$$= \left(\left[(A_{tbdc}\ B_{radc}\ D_{w\ abc}\ C_{w\ abd}\ ]^{(t+r)\ abdc+\ +} = ЧЗК_{n(bas)} = T.\ 32\ \right)\right. \quad (37)$$

$$\left(\text{c}\left[(\text{A}_{tb\text{dd}}\text{B}_{r\text{ad}}\text{D}_{w\text{ab}}\right]^{(t+r+w)\text{abd}+} = \text{ТЗК}_{\text{n(bas)}} = \text{T.29}\right) + (t+r+w)\text{abdC}^{\text{c}-} =$$
$$= \left(\left[(\text{A}_{tbdc}\ \text{B}_{\text{adc}}\ \text{D}_{wabc}\text{C}_{tabd}\right]^{(r+w)\text{abdc}+} = \text{Ч3 K}_{\text{n(bas)}} = \text{T.30}\right) + (r+w)\text{abdC}^{\text{c}-} =$$
$$= \left(\left[(\text{A}_{tbdc}\ \text{B}_{\text{radc}}\ \text{D}_{wabc}\text{C}_{\text{rabd}}\right]^{(t+w)\ \text{abdc}+} = 3\ \text{K}_{\text{n(bas)}} = \text{T.31}\right) + \tag{38}$$
$$+ (t+w)\text{abdC}^{\text{c}-} = \left(\left[(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{wa\text{abc}}\text{C}_{w\text{abd}}\right]^{(t+r)\text{abdc}+} = 3\ \text{K}_{\text{n(bas)}} = \text{T.32}\right) + (t+r)\text{abdC}^{\text{c}-} =$$
$$= \left(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{(t+r+w)\text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}} = \text{T. 22}\right)$$

2.2.1. Расчет формулы гомологической серии ГС-4, которой принадлежит известное (базовое) ЧХС$_{\text{n(bas)}}$

Базовый кластер в виде т. 22, взаимодействуя с $\text{A}^{\text{a}+}$, начинает формировать **ГС-4**. Пересечение отрезков (т. 22 – $\text{A}^{\text{a}+}$) и (т. 26 – $\text{A}_{\text{c}}\text{C}_{\text{a}}$) в точке (т. 33 = ЧЗК$_{\text{n(bas)}+1}$), пересечение отрезков (т. 33 – $\text{C}^{\text{c}-}$) и (т. 23 – $\text{A}_{\text{c}}\text{C}_{\text{a}}$) в точке (т. 34 = ЧХС$_{\text{n(bas)}+1}$), а также пересечение продолжения отрезка ($\text{C}^{\text{c}-}$ – т. 33) с отрезком (т. 26 – $\text{A}^{\text{a}+}$) в точке (т. 35 = ТЗК$_{\text{n(bas)}+1}$) определят расположение и формулы кластеров (т. 33 = ЧЗК$_{\text{n(bas)}+1}$), (т. 35 = ТЗК$_{\text{n(bas)}+1}$) и (т. 34 = ЧХС$_{\text{n(bas)}+1}$) – рис. 3, что описывается следующими уравнениями:

$$\left(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\ \text{adc}}\ \text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{(t+r+w)\text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}} = \text{T.22}\right) + (r+w)\text{A}^{\text{a}+} = \left(\text{ac}\ [\text{B}_{r\ \text{d}}\text{D}_{w\ \text{b}}]^{(r+w)\text{bd}+} = \text{T.26}\right) +$$
$$+ (t+r+w)\text{bdA}_{c}\text{C}_{\text{a}} = \left(\left[\left(\text{A}_{(t+r+w)\ \text{bdc}}\ \text{B}_{r\ \text{adc}}\ \text{D}_{wabc}\text{C}_{(t+r+w)\ \text{abd}}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}+} = \text{ЧЗК}_{\text{n(bas)}+1} = \text{T.33}\right)\right. \tag{39}$$

$$\left\{\left(\text{ac}\ [\text{B}_{r\ \text{d}}\text{D}_{w\ \text{b}}]^{(r+w)\text{bd}+} = \text{T. 26}\right) + (t+r+w)\text{bdcA}^{\text{a}+} = \left(\left[\left(\text{A}_{(t+r+w)\text{bdc}}\text{B}_{radc}\text{D}_{w\text{abc}}\right]^{(t+r)\text{abdc}+} = \text{ТЗК}_{\text{n(bas)}+1} =\right.\right.$$
$$= \text{T. 35}\ )\} + \{t+2(r+w)\}\ \text{abdC}^{c-} = \left(\left[\left(\text{A}_{(t+r+w)bdc}\ \text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{(t+r+w)\ \text{abd}}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}+} = \text{T. 33}\right) + \tag{40}$$
$$+ (r+w)\text{abdC}^{\text{c}-} = \text{a}\left(\text{B}_{r\text{dc}}\text{D}_{w\text{bc}}\text{C}_{(r+w)\text{bd}} = \text{T. 23}\right) + (t+r+w)\text{bdA}_{\text{c}}\text{C}_{\text{a}} =$$
$$= \left(\text{A}_{(t+r+w)bdc}\text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{\{t+2(r+w)\}\ \text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}} + 1 = \text{T. 34}\ \right)$$

В соответствии с (3), (22) и (35), (39) и (40) определится формула Δ:

$$\Delta = \left\{\left(\text{A}_{(t+r+w)\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{wa\text{abc}}\text{C}_{\{t+2(r+w)\}\text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}+1} = \text{T. 34}\right) - \left(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{(t+r+w)\text{abd}} =\right.\right.$$
$$\left.\left.= \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}} = \text{T. 22}\right)\right\} = \left\{\left(\left[\left(\text{A}_{(t+r+w)\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{wabc}\text{C}_{(t+r+w)\text{abd}}\right]^{(r+w)\text{abdc}+} = \text{ЗК}_{\text{n(bas)}+1} = \text{T. 33}\right) -\right.\right. \tag{41}$$
$$\left.\left. - \left(\left[(\text{A}_{tbdc}\ \text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{tabd}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}+} = \text{ЧЗК}_{\text{n(bas)}} = \text{T. 30}\right)\right\} = \text{A}_{(r+w)\text{bdc}}\text{C}_{(r+w)\text{abd}}$$

Выражения (4), (5), (35) и (41) определят формулы ЧХС$_{\text{n}=1}$ и ЧЗК$_{\text{n}=1}$:

$$\left(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{(t+r+w)\text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n(bas)}} = \text{T.22}\right) - k\ \text{A}_{(r+w)\text{bdc}}\text{C}_{(r+w)\text{abd}} =$$
$$= \left(\text{n=1} = \text{A}_{\{t-k(r+w)\}bdc}\text{B}_{\text{radc}}\ \text{D}_{wabc}\text{C}_{\{t+(1-k)(r+w)\}abd}\right) \tag{42}$$

$$\left(\left[(\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{r\text{adc}}\text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{t\text{abd}}\right]^{(r+w)\text{abdc}+} = \text{Ч3 K}_{\text{n(bas)}} = \text{т. 30}\right) - k\ \text{A}_{(r+w)\text{bdc}}\text{C}_{(r+w)\text{abd}} =$$
$$= \left(\text{ЧЗК}_{n=1} = \left[\text{A}_{\{t-k(r+w)\}\ \text{bdc}}\ \text{B}_{r\ \text{adc}}\ \text{D}_{wabc}\text{C}_{\{t-k(r+w)\}\ \text{abd}}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}++}\right) \tag{43}$$

Согласно (6), (7), (42), (43) и (41) определятся формулы обеих ветвей ГС-4:

$$\text{ветвь ХС ГС-4} - \left(\text{A}_{\{t-k(r+w)\}\ \text{bdc}}\ \text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{\{t+(1-k)(r+w)\ \text{abd}} = \text{ЧХС}_{\text{n=1}}\right) +$$
$$+(\text{n}-1)\text{A}_{(r+w)\ \text{bdc}}\ \text{C}_{(r+w)\ \text{abd}} =$$
$$= \text{A}_{\{(r+w)(\text{n}-1-k)+t\}\ \text{bdc}}\ \text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{\{(r+w)(\text{n}-k)+t\}\text{abd}} \tag{44}$$

$$\text{ветвь ЗК ГС-4 -}\ \left(\text{A}_{\{t-k(r+w)\}\ \text{bdc}}\ \text{B}_{r\ \text{adc}}\ \text{D}_{\text{wabc}}\ \text{C}_{\{t-k(r+w)\}\ \text{abd}}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}+} = \text{ЧЗК}_{\text{n=1}}\right) +$$
$$+ (\text{n}-1)\text{A}_{(r+w)\ \text{bdc}}\ \text{C}_{(r+w)\ \text{abd}} = \tag{45}$$
$$= \left[\text{A}_{\{(r+w)(\text{n}-1-k)+t\}\ \text{bdc}}\ \text{B}_{radc}\text{D}_{wabc}\text{C}_{\{(r+w)(\text{n}-1-k)+t\}\text{abd}}\right]^{(r+w)\ \text{abdc}+}$$

Судя по выражениям (44) и (45) при условии сохранении ГС-4 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда $\{t \le (r+w)\}$, тогда {n(bas) = 1} и ($k = 0$); во-вторых, когда $\{(r+w) < t\}$, тогда {1 < n(bas)} и ($0 < k$).

2.2.2. Расчет формулы гомологических серий ГС-5 и ГС-6, которым принадлежит известное (базовое) ЧХС$_{\text{n(bas)}}$

Расчет формулы ГС-5

Формирование **ГС-5**, которая развивается в сторону $\text{B}_{\text{c}}\text{C}_{\text{b}}$, происходит в треугольнике (т. 27 – – $\text{B}^{\text{b}+}$ – $\text{C}^{\text{c}-}$) на рисунке 3 и рисунке 4.

Расчет формул кластеров (ЧХС$_{\text{n(bas)}+1}$ = т. 37 = $\text{A}_{t\text{bdc}}\text{B}_{(t+r+w)\text{adc}}\text{D}_{w\text{abc}}\text{C}_{\{r+2(t+w)\}\text{abd}}$), (ЧЗК$_{\text{n(bas)}+1}$ = т. 36 =

($[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+w)abdc+}$), (ТЗК$_{n(bas)+1}$ = т. 38 = $[A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}]^{\{r+2(t+w)\}abdc+}$) и обеих ветвей ГС-5 осуществляется аналогично расчету ГС-4. Как видно из рис. 3, 4, кластеры (ЧЗК$_{n(bas)}$ = т. 31), (ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 22), (ТЗК$_{n(bas)}$ = т. 29), (ЧХС$_{n(bas)+1}$ = т. 37), (ЧЗК$_{n(bas)+1}$ = т. 36) и (ТЗК$_{n(bas)+1}$ = т. 38) принадлежат ГС-5. Приведем окончательные результаты расчета ГС-5:

$$\Delta = B_{(t+w)\ adc}\ C_{(t+w)\ abd} \tag{46}$$

$$\text{ветвь ХС ГС-5 - } A_{bdd}\ B_{\{(t+w)(n-1-k)+r\}\ adc}\ D_{wabc}C_{\{(t+w)(n-k)+r\}\ abd} \tag{47}$$

$$\text{ветвь ЗКГС} - 5 - \left[A_{fbdd}\ B_{\{(t+w)(n-1-k)+r\}3dc}D_{wabc}C_{\{(t+w)(n-1-k)+r\}\ abd}\right]^{(t+w)\ abdc+} \tag{48}$$

Судя по выражениям (47) и (48) при условии сохранении ГС-5 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда $\{r \le (t + w)\}$, тогда {n(bas) = 1} и (k = 0); во-вторых, когда $\{(t + w) < r\}$, тогда {1 < n(bas)} и (0 < k).

Расчет формулы ГС-6

Формирование **ГС-6**, которая развивается в сторону D_cC_d, происходит в треугольнике (т. 28 – – D^{d+} – C^{c-}) на рисунке 3. Расчет формул (ЧХС$_{n(bas)+1}$ = т. 40), (ЧЗК$_{n(bas)+1}$ = т. 39), (ТЗК$_{n(bas)+1}$= т. 41) и обеих ветвей ГС-6 осуществляется аналогично расчету ГС-4 . Как видно из рис. 3 Кластеры (ЧЗК$_{n(bas)}$ = т. 32), (ЧХС$_{n=1}$ = т. 22), (ТЗК$_{n(bas)}$ = т. 29), (ЧХС$_{n(bas)+1}$ = т. 40 = $A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{\{w+2(t+r)\}abd}$), (ЧЗК$_{n(bas)+1}$ = т. 39 = $[A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+r)abdc+}$) и (ТЗК$_{n(bas)+1}$= т. 41 = $[A_{tbdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}]^{\{w+2(t+r)\}abdc+}$) принадлежат ГС-6. Приведем окончательные результаты расчета ГС-6:

$$\Delta = D_{(t+r)abc}C_{(t+r)abd} \tag{49}$$

$$\text{ветвь ХС ГС-6 - } A_{tbdc}\ B_{radc}D_{\{(t+r)(n-1-k)+w\}\ abc}\ C_{\{(t+r)(n-k)+w\}\ abd} \tag{50}$$

$$\text{ветвь ЗКГ}C - 6 - \left[A_{dddc}\ B_{radc}D_{\{(t+r)(n-1-k)+w\}\ abc}\ C_{\{(t+r)(n-1-k)+w\}\ abd}\right]^{(t+r)\ abdc+} \tag{51}$$

Судя по выражениям (50) и (51) при условии сохранении ГС-6 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда $\{w \le (t + r)\}$, тогда {n(bas) = 1} и (k = 0); во-вторых, когда $\{(t + r) < w\}$, тогда {1 < n(bas)} и (0 < k).

Формулы кластеров в виде т. 22-т. 41, формулы Δ из (41), (46) и (49), а также формулы обеих ветвей ГС-4, ГС-5 и ГС-6 из (44), (45), (47), (48), (50) и (51) справедливы при ($t \ne r \ne w$).

2.3. Расчет гомологических серий системы (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}) на базе соединений $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$, $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{45}$ и $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{27}$

На примере системы (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}), ХС которой принадлежат фазам Риддлесдена–Поппера (**RP**) [16], продемонстрируем расчет ГС используя полученные выше в ***обобщенном виде*** формулы ветвей ЧХС - (21), (24), (27), (44), (47) и (50) и формулы Δ – (20), (23), (26), (41), (46), и (49). Никелаты лантана, относящиеся к фазам Риддлесдена-Поппера, выбраны для этого из-за своих уникальных свойств: монокристаллы ХС, относящиеся к этим фазам, обладают колоссально высоким магнетосопротивлением [26], сегнетоэлектричеством и каталитической активностью, а также обеспечивают быстрый ионный и электронный переносы [19]. Причем согласно [26] электропроводимость этих монокристаллов возрастает с увеличением концентрации Ni^{3+} в составе ХС. Кроме этого, в монокристаллах, относящихся к фазам Риддлесдена-Поппера, ($La_3Ni_2O_7$ [15] ≡ $La_6Ni^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_2O_{14}$) и ($La_4Ni_3O_{10}$ [15] ≡ $La_4Ni^{2+}Ni^{3+}{}_2O_{10}$), под давлением в диапазоне 17.8 ГПа – 31.5 Гпа, обнаружена сверхпроводимость при T_c ≈ 80 K [27]. Учитывая все перечисленные особенности монокристаллов системы (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}), относящихся к фазам Риддлесдена–Поппера, важно знать другие ГС, формулы которых можно определить используя представленные выше результаты расчета ГС в обобщенном виде.

Предварительные расчеты ГС системы (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}) показали, что известные из работы [15] соединения (ТХС$_{n=2}$ = $La_3Ni_2O_7$ ≡ $La_6Ni^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_2O_{14}$), (ТХС$_{n=3}$ = $La_4Ni_3O_{10}$ ≡ $La_4Ni^{2+}Ni^{3+}{}_2O_{10}$), (ТХС$_{n=4}$ = $La_5Ni_4O_{13}$ ≡ $La_{10}Ni^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_6O_{26}$) и (ТХС$_{n=5}$ = $La_6Ni_5O_{716}$ ≡ $La_6Ni^{2+}Ni^{3+}{}_4O_{16}$), оказались вторыми членами в ГС-10, ГС-13, ГС-16 и ГС-17, которые рассчитывались здесь на базе ЧХС$_{n(bas)}$ = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{45}$ и $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{27}$, соответственно (рис. 5).

При расчете ГС базовые кластеры системы (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}) будут представлены в ***обобщенном*** виде: (ЧХС$_{n(bas)}$ = $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}$ ≡ $La_{tbdc}Ni^{2+}{}_{radc}Ni^{3+}{}_{wabc}O_{(t+r+w)abd}$). В этом случае, ниже будут использоваться следующие зависимости: A^{a+} ≡ La^{3+}, B^{b+} ≡ Ni^{2+}, D^{d+} ≡ Ni^{3+}, C^{c-} ≡ O^{2-}, a = = 3, b = 2, d = 3, c = 2, bdc = 12, adc = 18, abc = 12, abd = 18. Тогда формулы базовых кластеров в обобщенном варианте будут выглядеть в несколько ином виде:

$$\left(\text{ЧХС}_{n(bas)} = A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{12t}Ni^{2+}{}_{18r}Ni^{3+}{}_{12w}O_{18(t+r+w)}\right) \tag{52}$$

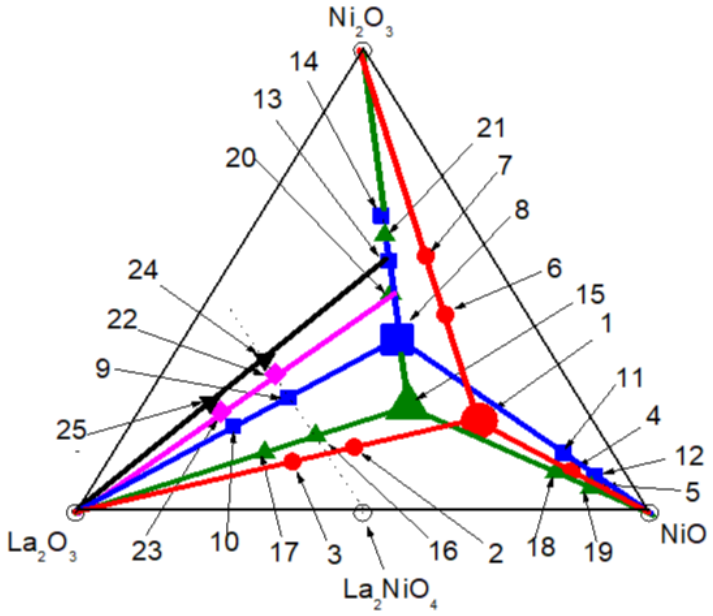

Рисунок 5 - Система (La_2O_3 – NiO – Ni_2O_3)
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.5

ГС-7 (направление La_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 1 = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$), (т. 2 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_6Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_{15}$), (т. 3 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_{10}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_{21}$);

ГС-8 (направление – NiO) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 1 = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$), (т. 4 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_2Ni^{2+}{}_9Ni^{3+}{}_2O_{15}$), (т. 5 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_2Ni^{2+}{}_{15}Ni^{3+}{}_2O_{21}$);

ГС-9 (направление – Ni_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 1 = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$), (т. 6 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{15}$), (т. 7 = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{10}O_{21}$);

ГС-10 (направление La_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 8 = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$), (т. 9 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_{12}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{30}$ = $La_4Ni^{2+}Ni^{3+}{}_2O_{10}$ ≡ $\mathbf{La_4Ni_3O_{10} = RP_{n = 3}}$ [16]), (т. 10 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_{20}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{42}$;

ГС-11 (направление – NiO) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 15 = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$), (т. 18 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_4Ni^{2+}{}_{18}Ni^{3+}{}_6O_{33}$), (т. 19 = = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_4Ni^{2+}{}_{33}Ni^{3+}{}_6O_{48}$;

ГС-12 (направление – Ni_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 15 = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$), (т. 20 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{27}$), (т. 21 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{18}O_{36}$;

ГС-13 (направление La_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 15 = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$) (т. 16 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_{18}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{42}$ = $La_6Ni^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_2O_{14}$ ≡ $\mathbf{La_3Ni_2O_7 = RP_{n = 2}}$ [16]), (т. 17 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_{28}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{57}$;

ГС-14 (направление – NiO) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 15 = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$), (т. 16 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_8Ni^{2+}{}_{27}Ni^{3+}{}_6O_{48}$) (т. 17 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_8Ni^{2+}{}_{48}Ni^{3+}{}_6O_{69}$);

ГС-15 (направление – Ni_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 15 = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$), (т. 20 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{45}$), (т. 21 = = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{30}O_{63}$).

ГС-16 (направление – La_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 20 = $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{45}$), (т. 22 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_{30}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{78}$ = $La_5Ni^{2+}Ni^{3+}{}_3O_{26}$ = $\mathbf{La_5Ni_4O_{26} = RP_{n = 4}}$ [16]), (т. 23 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_{52}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{111}$);

ГС-17 (направление – La_2O_3) – (ЧХС$_{n(bas) = 1}$ = т. 13 = $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{27}$), (т. 24 = ЧХС$_{n = 2}$ = $La_{18}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{48}$ = $La_6Ni^{2+}Ni^{3+}{}_4O_{16}$ = $\mathbf{La_6Ni_5O_{16} = RP_{n = 5}}$ [16]), (т. 25 = ЧХС$_{n = 3}$ = $La_{32}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{69}$), где ($La_4Ni_3O_{10}$ = RP$_{n = 3}$ = т. 9), ($La_3Ni_2O_7$ = RP$_{n = 2}$ = т. 16) и ($La_5Ni_4O_{26}$ = RP$_{n = 4}$ = т. 22), ($La_6Ni_5O_{16}$ = RP$_{n = 5}$ = т. 24) [16]. На рис. 5 эти кластеры в виде т. 9, т. 16, т. 22 и т. 24 соединены пунктирной линией.

2.3.1. Расчет ГС-7, ГС-8 и ГС-9 на базе соединения $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$, в формировании которых принимают участие ТХС$_{n = 1}$ = $La_2Ni^{2+}{}_3O_6$, $La_2Ni^{3+}{}_2O_6$ и $Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_6$ – *αm*(*p*)-ГС

Соединение ($La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$ = ЧХС$_{n(bas)}$) используется в качестве базового кластера для расчета ГС-7, ГС-8 и ГС-9.

Для базового кластера (**ЧХС$_{n(bas)}$ = т. 1 = $La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$ ≡ $A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t + r + w)abd}$ ≡ $La_{12t}Ni^{2+}{}_{18r}Ni^{3+}{}_{12w}O_{18(t + r + w)}$**) можно записать следующее (рис. 5): *t*bdc = 2, *t* = 2/12, *r*adc = 3, *r* = 3/18, *w*abc = 2, *w* = 2/12, (*t* + *r* = 8/36), (*t* + *w* = 12/36), (*r* + *w* = 8/36), (*t* + *r* + *w* = 14/36) и (ЧХС$_{n(bas)}$ = $La_{12t}Ni^{2+}{}_{18r}Ni^{3+}{}_{12w}O_{18(t + r + w)}$ ≡ $La_{12/12}Ni^{2+}{}_{18/18}Ni^{3+}{}_{12/12}O_{324/36}$ ≡ $La_{36/36}Ni^{2+}{}_{36/36}Ni^{3+}{}_{36/36}O_{324/36}$).

Расчет ГС-7 (направление La_2O_3)

Для того, чтобы рассчитать формулы ЧХС$_{n = 1}$ и ГС-7 {направление – (La_2O_3 ≡ A_cC_a)}, сначала определяется формула Δ в соответствии с (41):

$$\Delta = A_{(r+w)bdc}C_{(r+w)abd} = La_{8\cdot bdc/36}O_{8\cdot abd/36} \quad (53)$$

Затем для продолжения расчета необходимо определить формулу $ЧХС_{n=1}$ путем вычитания формулы ($\Delta = La_{8\cdot bdc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$). Сравнивая концентрационные коэффициенты при La в формулах Δ и $ЧХС_{n(bas)}$ можно увидеть, что (t = 6/36) < ($r + w$ = 8/36). Следовательно, для сохранения формул $ЧХС_{n=1}$ и ГС-7 четырехкомпонентными вычитать формулу ($\Delta = La_{8\cdot bdc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$) нельзя, т. е. ***k* = 0**, (***t* = *r* = *w***) и **n(bas) = 1**. Тогда ГС-7 определится согласно формуле (21):

$$\text{ветвь ХС ГС-7- } A_{(2n-1)bdc}B_{adc}D_{abc}C_{(2n+1)abd} = La_{12(2n-1)}Ni^{2+}{}_{18}Ni^{3}{}_{12}O_{18(2n+1)} \quad (54)$$

Расчет ГС-8 (направление NiO)

Так как ГС-8 развивается в сторону ($NiO \equiv B_cC_b$), формула Δ определяется в соответствии с (46):

$$\Delta = B_{(t+w)adc}C_{(t+w)abd} = Ni^{2+}{}_{8\cdot adc/36}O_{8\cdot abd/36} \quad (55)$$

Для продолжения расчета ГС-8 необходимо определить формулу $ЧХС_{n=1}$ путем вычитания формулы ($\Delta = Ni^{2+}{}_{8\cdot adc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$). Сравнивая концентрационные коэффициенты при Ni^{2+} в формулах Δ из (55) и $ЧХС_{n(bas)}$ можно увидеть, что (r = 6/36) < ($t + w$ = 12/36). Следовательно, для сохранения формул $ЧХС_{n=1}$ и ГС-8 четырехкомпонентными вычитать формулу ($\Delta = Ni^{2+}{}_{8\cdot adc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$) нельзя, т. е. ***k* = 0**, (***t* = *r* = *w***) и **n(bas) = 1**. Тогда ГС-8 определится согласно формуле (24):

$$\text{ветвь ХС ГС-8 } -A_{bdc}B_{(2n-1)adc}D_{abc}C_{(2n+1)abd} = La_{12}Ni^{2+}{}_{18(2n-1)}Ni^{3+}{}_{12}O_{18(2n+1)} \quad (56)$$

Расчет ГС-9 (направление Ni_2O_3)

Так как ГС-9 развивается\ в сторону ($Ni_2O_3 \equiv D_cC_d$) формула Δ определяется в соответствии с (49):

$$\Delta = D_{(t+r)abc}C_{(t+r)abd} = Ni^{3+}{}_{8\cdot abc/36}O_{8\cdot abd/36} \quad (57)$$

Для продолжения расчета ГС-9 необходимо определить формулу $ЧХС_{n=1}$ путем вычитания формулы ($\Delta = Ni^{3+}{}_{8\cdot abc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$). Сравнивая концентрационные коэффициенты при Ni^{3+} в формулах Δ и $ЧХС_{n(bas)}$ можно увидеть, что (w = 6/36) < ($t + r$ = 18/36). Следовательно, для сохранения формул $ЧХС_{n=1}$ и ГС-9 четырехкомпонентными вычитать формулу ($\Delta = Ni^{3+}{}_{8\cdot abc/36}O_{8\cdot abd/36}$) из формулы ($ЧХС_{n(bas)} = La_{6\cdot bdc/36}Ni^{2+}{}_{6\cdot adc/36}Ni^{3+}{}_{6\cdot abc/36}O_{18\cdot abd/36}$) нельзя, т. е. ***k* = 0**, (***t* = *r* = *w***) и **n(bas) = 1**. Тогда ГС-9 определится согласно формуле (27):

$$\text{ветвь ХС ГС-9 - } A_{bdc}B_{adc}D_{(2n-1)abc}C_{(2n+1)abd} = La_{12}Ni^{2+}{}_{18}Ni^{3+}{}_{12(2n-1)}O_{18(2n+1)} \quad (58)$$

Таким образом, в результате расчета ГС-7, ГС-8 и ГС-9 на базе ($ЧХС_{n(bas)=1} = La_2Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_9$) оказалось, что в формировании этих ГС принимают участие кластеры ($ТХС_{n=1} = La_2Ni^{2+}{}_3O_6$, $La_2Ni^{3+}{}_2O_6$ и $Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_2O_6$), которые согласно [3], [4], [5], [8] относятся к *αm*(*p*)-ГС систем (La-Ni^{2+}-O), (La-Ni^{3+}-O) и (Ni^{2+}-Ni^{3+}-O), соответственно.

2.3.2. Расчет ГС-10, ГС-13, ГС-16, ГС-17 (направление La_2O_3), ГС-11, ГС-14 (направление NiO) и ГС-12, ГС-15 (направление Ni_2O_3) на базе соединений $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{18}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{27}$, $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{45}$ и $La_4Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{28}$

Все ГС-10 – ГС-17 рассчитываются по аналогии с расчетом ГС-7, ГС-8 и ГС-9. Поэтому для ГС-10 – ГС-17 приведем окончательные результаты расчета (рис. 5):

ГС-10 (направление La_2O_3) – $La_{8n-4}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_6O_{12n+6}$
ГС-11 (направление NiO) - $La_4Ni^{2+}{}_{15n-12}Ni^{3+}{}_6O_{15n+3}$
ГС-12 (направление Ni_2O_3) - $La_4Ni^{2+}{}_{15n-12}Ni^{3+}{}_6O_{15n+9}$
ГС-13 (направление La_2O_3) – $La_{10n-2}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_6O_{15n+12}$
ГС-14 (направление NiO) – $La_8Ni^{2+}{}_{21n-15}Ni^{3+}{}_6O_{21n+6}$
ГС-15 (направление Ni_2O_3) – $La_8Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{12n-6}O_{18n+9}$
ГС-16 (направление La_2O_3) – $La_{22n-14}Ni^{2+}{}_6Ni^{3+}{}_{18}O_{33n+12}$
ГС-17 (направление La_2O_3) – $La_{14n-10}Ni^{2+}{}_3Ni^{3+}{}_{12}O_{21n+6}$

Заключение

Учитывая одинаковые геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, представляющих трех- и четырехкомпонентную системы ионов ХЭ, соответственно, способ расчета ГС трехкомпонентной системы в работах [6], [9] распространен на четырехкомпонентную систему. Формирование ГС в системе (A^{a+} – B^{b+} – D^{d+} – C^{c-}) происходит за счет протекания цепи чередующихся химических взаимодействий ХС с катионами и ЗК с анионом. Химические соединения и ЗК-гомологи располагаются в треугольнике и в треугольной пирамиде в точке пересечения отрезков прямых, которые связывают различные пары взаимодействующих компонент системы. Четырехкомпонентные гомологические серии ХС развиваются в сторону обогащения их членов двухкомпонентными химическими соединениями A_cC_a, или B_cC_b, или D_cC_d. Существующая ГС непрерывна, но ограничена ($n \geq 1$). Протяженность ГС определяется экспериментально. В соответствии с непрерывным характером ГС ЧХС-гомологи с меньшим значением **n**, чем соответствующие экспериментально полученным $ЧХС_n$, должны существовать.

Для реально существующих химических соединений $ЧХС_{n(bas)}$ при замене ионов A^{a+}, B^{b+}, D^{d+} и C^c в полученных здесь формулах ветвей $ХС_n$ и $ЗК_n$ на конкретные ионы $ЧХС_{n(bas)}$ можно рассчитать формулы неизвестных ЧХС-гомологов. Такой расчет может помочь реализовать планы по поиску новых ЧХС-гомологов в искомых ГС для получения более подходящих свойств материала при использовании в тех или иных приборах по сравнению с $ЧХС_{n(bas)}$.

В данной работе ***впервые*** представлен способ расчета ГС четырехкомпонентных систем ионов ХЭ в ***обобщенном виде***, что позволяет использовать его для конкретных систем ХЭ более эффективно. В качестве примера применения результатов ***обобщенного*** варианта расчета ГС использована хорошо изученная система (La^{3+} – Ni^{2+} – Ni^{3+} – O^{2-}). В результате представлены результаты расчета одиннадцати ГС, которые можно использовать для получения новых ЧХС с улучшенными свойствами по сравнению с известными монокристаллами, относящимися к фазам Руддлесдена–Поппера. Расчеты показали, что монокристаллы, полученные в [16] и относящиеся к фазам Риддлесдена–Поппера, принадлежат разным ГС. Это открывает перспективы в поиске новых сверхпроводящих материалов.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. — Москва : МГУ, 1987.
2. Ковба Л. М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология / Л. М. Ковба. — Москва : Знание, 1988.
3. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, формирование гомологических серий соединений / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1998. — Т. 43. — № 9. — С. 1561–1564.
4. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, расчет формул гомологических серий / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1999. — Т. 44. — № 8. — С. 1389–1392.
5. Ундалов Ю. К. Прогнозирование формул многокомпонентных химических соединений: трехкомпонентные системы, сравнение расчета с экспериментом / Ю. К. Ундалов // ЖНХ. — 1999. — Т. 44. — № 9. — С. 1557–1560.
6. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений системы (Li+ – Fe2+ – P5+ – O2-) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, А. В. Бобыль // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2017. — № 39(65). — С. 32–38.
7. Ундалов Ю. К Гомологические серии химических соединений в системе (Y3+ – Ba2+ – Cu2+ – Cu3+ – O2-) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, А. В. Бобыль // Известия СПбГТИ(ТУ). — 2019. — № 49(75). — С. 9–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-17
8. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений: трех компонентные системы (Li+ – Ti4+ – O2-), (Na+ – Ti4+ – O2-), (K+ – V5+ – O2-), (Ba2+ – Cu2+ – O2-) и четырех компонентная система {Li+ – Fe2+ – (PO4)3-} / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, Д. В. Агафонов и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2021. — № 59(85). — С. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36
9. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений системы (Li+ – Ni3+ – Mn3+ – O2-) / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков и др. // Известия СПбГТИ(ТУ). — 2022. — № 60(86). — С. 11–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-1
10. Фок В. А. Начала квантовой механики / В. А. Фок. — Москва : Наука, 1976.
11. Roothaan C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C. C. J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. — 1951. — V. 23. — N. 2. — P. 69–89. DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.
12. Slater J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J. C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — V. 81. — P. 385. DOI: 10.1103/PhysRev81.385
13. Babel D. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe2X6: Der RbNiCrF6-Typ / D. Babel, G. Pausewang, W. Z. Viebahn // Zeitschrift fur Naturforschung. — 1967. — V. 22. — P. 1219–1220. https://doi.org/10.1515/znb-1967-1126
14. Gay P. L. Vacancy Ordering in Anion-deficient LaNiO3 / P. L. Gay, C. N. R. Rao // Z. Naturforsch. — 1975. — V. 30a. — N. 8. — P. 1092. DOI: 10.1515/zna-1975-0831
15. Li Z. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Rudlesden-Popper nickelates Lan+1NinO3n+1, n=1-5 / Z. Li, W. Guo, N. N. Zhang et al. // APL Materials. — 2020. — V. 8. DOI:10.1063/5.0018934
16. Ruddlesden S. N. The Compound Sr3Ti2O7 and Its Structure / S. N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Cryst. — 1958. — V. 11. — N. 54. — P. 55.
17. Drennan J. An Electron Microscope Investigation of Phases in the System Ln-Ni-O / J. Drennan, C. P. Tavares, B. C. H. Steele // Mater. Res. Bull. — 1982. — V. 17. — N. 5. — P. 621. DOI:10.1016/0025-5408(82)90044-7
18. Савченко В. Ф Синтез и электрические свойства двойного оксида лантана и никеля / В. Ф. Савченко, И. Я. Любкина // Неорганическая материя. — 1986. — Т. 22. — № 9. — С.1483.
19. Mohan Ram R. A. Evolution of Three-dimensional Character across the Lan + 1NinO3n + 1 Homologous Series with Increase in n / R. A. Mohan Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly et al. // J. Solid State Chem. — 1986. — V. 63. — P. 139. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90163-5
20. Liu Z. Evidence for Charge and Spin Density Waves in Single Crystals o0f La3Ni2O7 and La3Ni2O6 / Z. Liu, H. Sun, M. Huo et al. // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. — 2023. — V. 66. — N. 217411.
21. Davies A. H. New Layer Structures in the La – Cu – O System / A. H. Davies, R. J. D.Tilley // Nature. — 1987. — V. 326. — N. 6116. — P. 859–861.

22. Raveau B. Oxygen Nonstoichiometry and Supercondactivity Mixed Valence Copper Oxides in Mixed Valence Copper Oxides / B. Raveau, C. Michel, M. Hervien // Solid State Ionics. — 1989. — V. 32/33. — P. 1035. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90395-0

23. Kaldis E. Superconductors in the Y2Ba4Cu6 + nO14 + n Family Thermodynamics, Structure and Physical Characterization / E. Kaldis, J. Karpinski // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1990. — V. 27. — N. ½. — P. 143.

24. Senaris – Rodrigues M. A. A Novel “126” Phase of the Family of Y2Ba4Cu6 + nO14 + n High – Temperature Superconducting Materials / M. A. Senaris – Rodrigues, A. M. Chippindale, A. Vares et al. // Physica C. — 1991. — V. 172. — N. 5. — P. 477. DOI: 10.1016/0921-4534(91)90216-L

25. Harris D. C. Determination of Cu3+/Cu2+ Ratio in the Superconductor YBa2Cu3O8-x / D. C. Harris, N. A. Hewston // J. Solid State Chem. — 1987. — V. 69. — N. 1. — P. 182–185. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90025-9

26. Wu G. Magnetic Susceptibility, Heat Capacity, and Pressure Dependence of the Electrical Resistivity of La3Ni2O7 and La4Ni3O10 / G. Wu, J. J. Neumeler, M. F. Hundley // Phys. Rev. — 2001.

27. Sun H. Signatures of Superconductivity Near 80 K in a Nickelate under High Pressure / H. Sun, M. You, X. Hu et al. // Nature. — 2023. — V. 621. — P. 493. DOI: 10.1038/s41586-023-06408-7

Список литературы на английском языке / References in English

1. Urusov V. S. Teoreticheskaja kristallohimija [Theoretical Crystal Chemistry] / V. S. Urusov. — Moscow : Moscow State University, 1987. [in Russian]

2. Kovba L. M. Stehiometrija, defekty v kristallah i strukturnaja gomologija [Stoichiometry, Defects in Crystals and Structural Homology] / L. M. Kovba. — Moscow : Znanie, 1988. [in Russian]

3. Undalov Yu. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskih serij soedinenij [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Formation of Homologous Series of Compounds] / Yu. K. Undalov // ZHNKH. — 1998. — Vol. 43. — No. 9. — P. 1561–1564. [in Russian]

4. Undalov Yu. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, raschet formul gomologicheskih serij [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Calculation of Formulas of Homological Series] / Yu. K. Undalov // ZHNKH. — 1999. — Vol. 44. — No. 8. — P. 1389–1392. [in Russian]

5. Undalov Yu. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trehkomponentnye sistemy, sravnenie rascheta s jeksperimentom [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Comparison of Calculation with Experiment] / Yu. K. Undalov // ZHNKH. — 1999. — Vol. 44. — No. 9. — P. 1557–1560. [in Russian]

6. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij sistemy (Li+ – Fe2+ – P5+ – O2-) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System (Li+ – Fe2+ – P5+ – O2-)] / Yu. K. Undalov, E. I. Terukov, A.V. Bobyl // Izvestiya SPbGTI (TU) [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2017. — № 39(65). — P. 32–38. [in Russian]

7. Undalov Yu. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij v sisteme (Y3+ – Ba2+ – Cu2+ – Cu3+ – O2-) [Homologous Series of Chemical Compounds in the System (Y3+ – Ba2+ – Cu2+ – Cu3+ – O2-)] / Y. K. Undalov, E. I. Terukov, A.V. Bobyl // Izvestiya SPbGTI(TU) [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2019. — № 49(75). — P. 9–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-17 [in Russian]

8. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij: treh komponentnye sistemy (Li+ – Ti4+ – O2-), (Na+ – Ti4+ – O2-), (K+ – V5+ – O2-), (Ba2+ – Cu2+ – O2-) i chetyreh komponentnaja sistema {Li+ – Fe2+ – (PO4)3-} [Homological Series of Chemical Compounds: Three-component Systems (Li+ – Ti4+ - O2–), (Na+ – Ti4+ - O2–), (K+ – V5+ - O2-), (Ba2+ – Cu2+ – O2-) and a Four-component System {Li+ – Fe2+ – (PO4)3-}] / Y. K. Undalov, E. I. Terukov, D. V. Agafonov et al. // Izvestiya SPbGTI (TU) [SPbSTI (TU)]. — 2021. — № 59(85). — P. 26–36. DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36 [in Russian]

9. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij sistemy (Li+ – Ni3+ – Mn3+ – O2-) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System (Li+ – Ni3+ – Mn3+ – O2-)] / Yu. K. Undalov, E. I. Terukov et al. // Izvestiya SPbGTI(TU) [SPbSTI (TU)]. — 2022. — № 60(86). — P. 11–17. DOI: 10.36807/1998-9849-2022-60-86-11-1 [in Russian]

10. Fok V. A. Nachala kvantovoj mehaniki [The Beginnings of Quantum Mechanics] / V. A. Fok. — Moscow : Nauka, 1976. [in Russian]

11. Roothaan C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory / C. C. J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. — 1951. — V. 23. — N. 2. — P. 69–89. DOI: 10.1103/RevModPhys.23.69.

12. Slater J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J. C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — V. 81. — P. 385. DOI: 10.1103/PhysRev81.385

13. Babel D. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe2X6: Der RbNiCrF6-Typ [The Structure of Some Fluorides, Oxides and Oxide Fluorides AMe2X6: The RbNiCrF6 Type] / D. Babel, G. Pausewang, W. Z. Viebahn // Zeitschrift fur Naturforschung [Journal of Nature Research]. — 1967. — V. 22. — P. 1219–1220. https://doi.org/10.1515/znb-1967-1126 [in German]

14. Gay P. L. Vacancy Ordering in Anion-deficient LaNiO3 / P. L. Gay, C. N. R. Rao // Z. Naturforsch. — 1975. — V. 30a. — N. 8. — P. 1092. DOI: 10.1515/zna-1975-0831

15. Li Z. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Rudlesden-Popper nickelates Lan+1NinO3n+1, n=1-5 / Z. Li, W. Guo, N. N. Zhang et al. // APL Materials. — 2020. — V. 8. DOI:10.1063/5.0018934

16. Ruddlesden S. N. The Compound Sr3Ti2O7 and Its Structure / S. N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Cryst. — 1958. — V. 11. — N. 54. — P. 55.

17. Drennan J. An Electron Microscope Investigation of Phases in the System Ln-Ni-O / J. Drennan, C. P. Tavares, B. C. H. Steele // Mater. Res. Bull. — 1982. — V. 17. — N. 5. — P. 621. DOI:10.1016/0025-5408(82)90044-7

18. Savchenko V. Sintez i jelektricheskie svojstva dvojnogo oksida lantana i nikelja [Synthesis and Electrical Properties of Double Lanthanum and Nickel Oxide] / V. F. Savchenko, I. Ya. Lyubkina // Neorganicheskaja materija [Inorganic Matter]. — 1986. — Vol. 22. — No. 9. — P. 1483. [in Russian]

19. Mohan Ram R. A. Evolution of Three-dimensional Character across the Lan + 1NinO3n + 1 Homologous Series with Increase in n / R. A. Mohan Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly et al. // J. Solid State Chem. — 1986. — V. 63. — P. 139. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90163-5

20. Liu Z. Evidence for Charge and Spin Density Waves in Single Crystals o0f La3Ni2O7 and La3Ni2O6 / Z. Liu, H. Sun, M. Huo et al. // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. — 2023. — V. 66. — N. 217411.

21. Davies A. H. New Layer Structures in the La – Cu – O System / A. H. Davies, R. J. D.Tilley // Nature. — 1987. — V. 326. — N. 6116. — P. 859–861.

22. Raveau B. Oxygen Nonstoichiometry and Supercondactivity Mixed Valence Copper Oxides in Mixed Valence Copper Oxides / B. Raveau, C. Michel, M. Hervien // Solid State Ionics. — 1989. — V. 32/33. — P. 1035. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90395-0

23. Kaldis E. Superconductors in the Y2Ba4Cu6 + nO14 + n Family Thermodynamics, Structure and Physical Characterization / E. Kaldis, J. Karpinski // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. — 1990. — V. 27. — N. ½. — P. 143.

24. Senaris – Rodrigues M. A. A Novel “126” Phase of the Family of Y2Ba4Cu6 + nO14 + n High – Temperature Superconducting Materials / M. A. Senaris – Rodrigues, A. M. Chippindale, A. Vares et al. // Physica C. — 1991. — V. 172. — N. 5. — P. 477. DOI: 10.1016/0921-4534(91)90216-L

25. Harris D. C. Determination of Cu3+/Cu2+ Ratio in the Superconductor YBa2Cu3O8-x / D. C. Harris, N. A. Hewston // J. Solid State Chem. — 1987. — V. 69. — N. 1. — P. 182–185. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90025-9

26. Wu G. Magnetic Susceptibility, Heat Capacity, and Pressure Dependence of the Electrical Resistivity of La3Ni2O7 and La4Ni3O10 / G. Wu, J. J. Neumeler, M. F. Hundley // Phys. Rev. — 2001.

27. Sun H. Signatures of Superconductivity Near 80 K in a Nickelate under High Pressure / H. Sun, M. You, X. Hu et al. // Nature. — 2023. — V. 621. — P. 493. DOI: 10.1038/s41586-023-06408-7