

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, 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:

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

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

Для системы ($La^{3+} - Ni^{2+} - Ni^{3+} - O^{2-}$) рассчитано одиннадцать гомологических серий, четыре из которых включают известные соединения, относящиеся к фазам Риддлсдена-Поппера: $La_{10n-2} Ni_{6n}^{2+} Ni_{6n}^{3+} O_{15n+12}$, $La_{8n-4} Ni_{3n}^{2+} Ni_{6n}^{3+} O_{12n+6}$, $La_{22n-14} Ni_{6n}^{2+} Ni_{18n}^{3+} O_{33n+12}$ и $La_{14n-10} Ni_{3n}^{2+} Ni_{12n}^{3+} O_{21n+6}$. 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:

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

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

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: $La_{10n-2} Ni_{6n}^{2+} Ni_{6n}^{3+} O_{15n+12}$, $La_{8n-4} Ni_{3n}^{2+} Ni_{6n}^{3+} O_{12n+6}$, $La_{22n-14} Ni_{6n}^{2+} Ni_{18n}^{3+} O_{33n+12}$ и $La_{14n-10} Ni_{3n}^{2+} Ni_{12n}^{3+} O_{21n+6}$. 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 периодически 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, $ХС_{n(bas)}$ можно определить формулу ГС, которой принадлежит это $ХС_{n(bas)}$. Следовательно, по формуле этой ГС можно определить формулы других неизвестных ХС-гомологов, которые в отдельных случаях могут превосходить по своим свойствам $ХС_{n(bas)}$. При этом, учитывая непрерывность ГС, особенно важно иметь в виду, что гомологи $ХС_n$ с $\{n < n(bas)\}$ этой ГС, предшествующие по порядку $ХС_{n(bas)}$, должны также существовать [3], [4], [6], [7], [9].

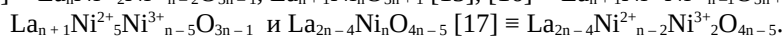
Как показано в работах [3], [5], [8], разработанный способ расчета формул трехкомпонентных ГС подтвержден многочисленными экспериментальными результатами, взятыми из литературы. Из приведенных выше работ выяснилось, что одинаковые геометрические особенности треугольника и треугольной пирамиды, представляющих 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 , $RbNiCrF_6$ (пироксид), гагаринита и $KHoBeF_6$. Например, в соединениях $A^1Me^{11}Me^{111}F_6$ (пространственная группа $C_{5h}^5 - Fd3m$) 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 ($A^{+}-B^{+}-D^{+}-C^{-}$). 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] $\equiv La_nNi^{2+}_2Ni^{3+}_{n-2}O_{3n-1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ [15], [16] $\equiv La_{n+1}Ni^{2+}_2Ni^{3+}_{n-1}O_{3n+1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n-1}$ [16] \equiv



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] $\equiv La_{n+1}Cu^{2+}_2Cu^{3+}_{n-1}O_{3n+1}$, что, к сожалению, сделано не было.

В литературе известны работы, в которых приводятся химические формулы ряда экспериментально полученных образцов, принадлежащих системе (итрий – барий – медь – кислород). Так, например, в работах [22], [23] формулы ХС объединены формулой $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, где согласно авторам $n \geq 0$ 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 (итрий – 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] $\equiv Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14+n}$. Следовательно, по этой причине формулу $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$ [25] $\equiv Y_2Ba_4Cu^{2+}_4Cu^{3+}_2O_{14+n}$, 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

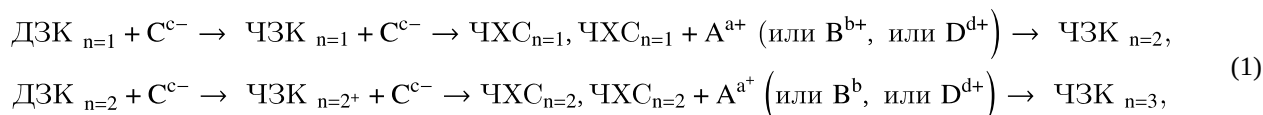
Как выяснилось в работах [3], [4], [5], [6], а также в [7], [8], [9], из-за одинаковых геометрических особенностей треугольника и треугольной пирамиды появляется возможность распространить в **обобщенном виде** способ расчета ГС трехкомпонентной системы на четырехкомпонентную систему $(A^{+}-B^{+}-D^{+}-C^{-})$. 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 позволяют 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, принадлежащем 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 – V_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:



Максимальное значение **n** для рассматриваемой ГС определяется экспериментально, где **n** – положение гомолога в ГС и ($1 \leq n$). 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 то же положение в одной и той же ГС связаны следующей реакцией:



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

ЧХС_n-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **V_cC_b**, находятся на отрезке $\{V_cC_b - (\text{ТХС}_n = \text{т. } 4)\}$, где ($\text{ТХС}_n = \text{т. } 4$) 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 $\{D_cC_d - (\text{ТХС}_n = \text{т. } 25)\}$, где ($\text{ТХС}_n = \text{т. } 25$) 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_a**, и определить нахождение в этой плоскости кластеров **ЧЗК_n**-гомологов, необходимо плоскости $\{(\text{ТХС}_{n=1} = \text{т. } 5) - A_cC_a - C^{c-}\}$ (рис. 1) и (или) $\{(\text{ТХС}_n = \text{т. } 23) - A_cC_a - C^{c-}\}$ (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 $\{(\text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. } 6) - A^{a+} - C^{c-}\}$ (рис. 1) и (или) в плоскости $\{(\text{ДЗК}_n = \text{т. } 26) - A^{a+} - C^{c-}\}$ (рис. 3).

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

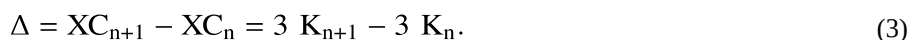
Полученные таким образом плоскости $\{(\text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. } 6) - A^{a+} - C^{c-}\}$, $\{(\text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. } 9) - B^{b+} - C^{c-}\}$ и $\{(\text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. } 3) - B^{b+} - C^{c-}\}$ (рис. 1), а также плоскости $\{(\text{ДЗК} = \text{т. } 26) - A^{a+} - C^{c-}\}$, $\{(\text{ДЗК} = \text{т. } 27) - B^{b+} - C^{c-}\}$ и $\{(\text{ДЗК} = \text{т. } 28) - D^{d+} - C^{c-}\}$ (рис. 3) содержат все кластеры **ЧХС_n**, **ЧЗК_n** и **ТЗК_n**, которые относятся к ГС, развивающихся в сторону **A_cC_a**, **V_cC_b** и **D_cC_d**.

7. В частности, **ЧЗК_n**-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **A_cC_a**, располагаются на отрезке $\{A_cC_a - (\text{ДЗК}_n = \text{т. } 26)\}$, где **ДЗК_n** принадлежит системе ($B^{b+} - D^{d+}$). В то же время, **ЧЗК_n**-гомологи, принадлежащие ГС, которая развивается в сторону **V_cC_b**, располагаются на отрезке $\{V_cC_b - (\text{ДЗК}_n = \text{т. } 27)\}$, 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 $\{D_cC_d - (\text{ДЗК}_n = \text{т. } 28)\}$, 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 **V_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:



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:

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

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

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

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

$$\text{ветвь XC} : XC_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = XC_n \quad (6)$$

$$\text{ветвь ЗК} : 3K_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta = 3K_n \quad (7)$$

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) $ЧХС_{n(\text{bas})}$. В формировании этих ГС могут принимать участие сочетание любых XC_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 $am(p)$ -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 $am(p)$ -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:

$$tbA_cC_a + raB_cC_b = A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} \quad (8)$$

$$tdA_cC_a + waD_cC_d = A_{tdc}D_{wac}C_{(t+r)ad} \quad (9)$$

$$rdB_cC_b + wbD_cC_d = B_{rbc}D_{wac}C_{(r+w)bd} \quad (10)$$

где $(0 < t, r, w)$ и при $(t = r = w)$ образуются $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ и $am(p)$ -ГС.

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

$$\begin{aligned} tbA_cC_a + racB^{b+} &= raB_cC_b + tbA^{a+} = ([A_{tbc}B_{rac}C_{tbb}]^{rabc+} = \\ &= ([A_{tcc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+} = [A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗК_{n=1} = Т. 1) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} tdA_cC_a + wacD^{d+} &= waD_cC_d + tdA^{a+} = ([A_{tdc}D_{wac}C_{tab}]^{wadc+} = \\ &= ([A_{tbc}D_{wac}C_{wab}]^{tabc+} = ([A_{dc}D_{ac}C_{ad}]^{adc+} = \dots ТЗК_{n=1} = Т. 7) \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} r dB_cC_b + wbcD^{d+} &= waD_cC_d + r dB^{b+} = [B_{rbc}D_{wbc}C_{wbd}]^{rabc+} = \\ &= ([B_{ddc}D_{wbc}C_{rab}]^{wabc+} = ([B_{dc}D_{bc}C_{bd}]^{bdc+} = ТЗК_{n=1} = Т. 4) \end{aligned} \quad (13)$$

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 $(t = r = w)$ и относятся к $am(p)$ -ГС [3], [5], [8], [10] – рисунок 1.

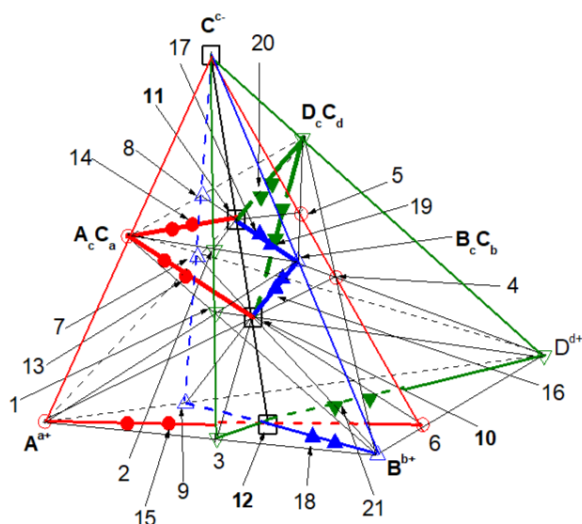


Рисунок 1 - Система ($A^{a+} - B^{b+} - D^{d+} - C^{c-}$)
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.1>

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} a (B_{dc} D_{bc} C_{2bd} = \text{ТХС}_{n=1} = \text{т. 5}) + b d A_c C_a &= b (A_{dc} D_{ac} C_{2ad} = \text{ТХС}_{n=1} = \text{т. 8}) + a d B_c C_b = \\ &= d (A_{bc} B_{ac} C_{2ab} = \text{ТХС}_{n=1} = \text{т. 2}) + a b D_c C_d = (A_{bdc} B_{adc} D_{abc} C_{3abd} = \text{ЧХС}_{n=1} = \text{т. 11}) \end{aligned} \quad (14)$$

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

$$\begin{aligned} \left\{ \left(d [A_{bc} B_{ac} C_{ab}]^{abc+} = \text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 1} \right) + a b c D^{d+} \right\} &= \left\{ \left(a [B_{dc} D_{bc} C_{bd}]^{bdc+} = \text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 4} \right) + b d c A^{a+} \right\} = \\ &= \left\{ \left(b [A_{dc} D_{ac} C_{ad}]^{adc+} = \text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 7} \right) + a d c B^{b+} \right\} = \left([A_{bdc} B_{adc} D_{abc} C_{abd}]^{2abcd+} = \text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 10} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

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

$$\begin{aligned} \left(d [A_{bc} B_{ac}]^{2abc+} = \text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. 3} \right) + a b c D^{d+} &= \left(a [B_{dc} D_{bc}]^{2bdc+} = \text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. 6} \right) + b d c A^{a+} = \\ &= \left(b [A_{dc} D_{ac}]^{2adc+} = \text{ДЗК}_{n=1} = \text{т. 9} \right) + a d c B^{b+} = \left([A_{bdc} B_{adc} D_{abc}]^{3abdc+} = \text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 12} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Кластеры ($\text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 12}$) и ($\text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 10}$) связаны с ($\text{ЧХС}_{n=1} = \text{т. 11}$) реакцией (2):

$$\begin{aligned} \left([A_{bdc} B_{adc} D_{abc}]^{3abdc+} = \text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 12} \right) + 3 a b d C^{c-} &= \\ = \left([A_{bdc} B_{adc} D_{abc} C_{abd}]^{2abdc} = \text{ЧХС}_{n=1} = \text{т. 10} \right) + 2 a b d C^{c-} &= (A_{bdc} B_{adc} D_{abc} C_{3abd} = \text{ЧХС}_{n=1} = \text{т. 11}) \end{aligned} \quad (17)$$

Согласно рисунку 1 в четырехкомпонентной системе ГС-1 развивается в сторону $A_c C_a$, ГС-2 – в сторону $B_c C_b$, и ГС-3 – в сторону $D_c C_d$. Гомологи обогащаются соответствующими ДХС, $A_c C_a$, $B_c C_b$ и $D_c C_d$. Как оказалось, из-за

одинаковых геометрических особенностей треугольника и треугольной пирамиды, представляющих систему ионов ХЭ, **гомологи** ($\text{ЧХС}_n = \text{т. 11}$), ($\text{ЧЗК}_n = \text{т. 10}$) и ($\text{ТЗК}_n = \text{т. 12}$) для всех трех треугольников ($\text{т. 6} - \text{A}^{a+} - \text{C}^c$), ($\text{т. 9} - \text{B}^{b+} - \text{C}^c$) и ($\text{т. 3} - \text{D}^{d+} - \text{C}^c$), 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 ($\text{т. 6} - \text{A}^{a+}$), ($\text{т. 9} - \text{B}^{b+}$) и ($\text{т. 3} - \text{D}^{d+}$); а в **т. 10** пересекаются отрезки ($\text{т. 6} - \text{A}_c\text{C}_a$), ($\text{т. 9} - \text{B}_c\text{C}_b$) и ($\text{т. 3} - \text{D}_c\text{C}_d$), а в **т. 11** пересекаются отрезки ($\text{т. 4} - \text{A}^{a+}$), ($\text{т. 7} - \text{B}^{b+}$), ($\text{т. 1} - \text{D}^{d+}$) и ($\text{т. 12} - \text{C}^c$).

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 ($\text{т. 6} - \text{A}^{a+} - \text{C}^c$) – рисунок 1, рисунок 2. Пересечение отрезков ($\text{т. 11} - \text{A}^{a+}$) и ($\text{т. 6} - \text{A}_c\text{C}_a$) определяет расположение и формулу кластера ЧЗК_{n+1} в виде т. 13 , а пересечение отрезков ($\text{т. 13} - \text{C}^c$) и ($\text{т. 5} - \text{A}_c\text{C}_a$) определяет расположение и формулу кластера ($\text{ЧХС}_{n+1} = \text{т. 14}$). Кластер ($\text{ДЗК}_{n+1} = \text{т. 15}$) находится на пересечении продолжения отрезка ($\text{C}^c - \text{т. 14}$) с отрезком ($\text{т. 6} - \text{A}^{a+}$), что описывается следующими уравнениями (рис. 1, рис. 2):

$$\begin{aligned} & (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = \text{ЧХС}_n = \text{т. 11}) + 2bdcA^{a+} = (c [B_{ad}D_{ab}]^{2abd+} = \text{ДЗК}_n = \text{т. 6}) + 3bbdcC_a = \\ & = ([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n+1} = \text{т. 13}) \end{aligned} \tag{18}$$

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

Формула Δ определится в соответствии с выражением (3):

$$\begin{aligned} \Delta &= (A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{5abd} = \text{ЧХС}_{n+1} = \text{т. 14}) - (A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd} = \text{т. 11}) = \\ &= ([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n+1} = \text{т. 13}) - ([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+} = \text{т. 10}) = A_{2bdc}C_{2abd} \end{aligned} \tag{20}$$

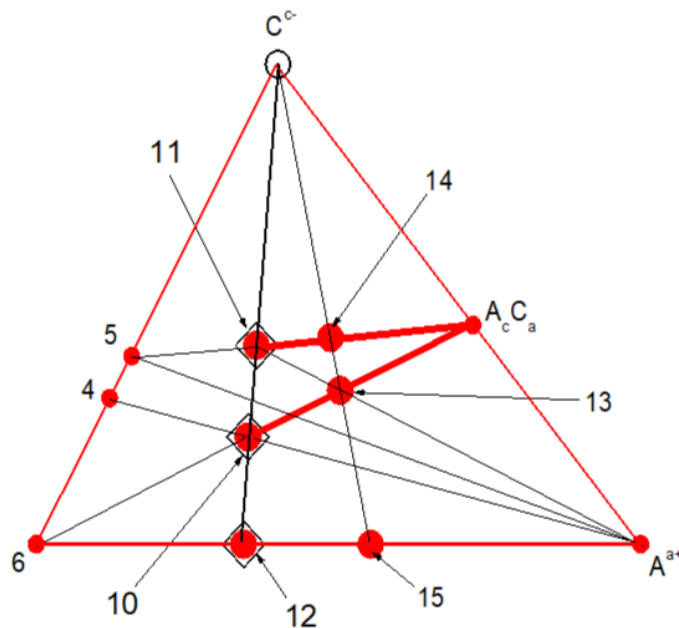


Рисунок 2 - Система ($\text{т. 6} - \text{A}^{a+} - \text{C}^c$)
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.2>

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{ветвь ЗК ГС-1} - ([A_{bdc}B_{adc}D_{abc}C_{abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 10}) + \\ + (n-1)A_{2bdc}C_{2abd} = [A_{(2n-1)bdc}B_{adc}D_{abc}C_{(2n-1)abd}]^{2abdc+} \end{aligned} \quad (22)$$

2.1.2. Расчет формулы ГС-2 и ГС-3, которые развиваются в сторону V_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 V_cC_b , происходит в треугольнике (т. 9 – $V^{b+}C^-$). Кластеры в виде $(\text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 10})$, $(\text{ЧХС}_{n=1} = \text{т. 11})$, $(\text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 12})$, $([A_{bd}B_{3ad}D_{ab}]^{5abd+} = \text{ТЗК}_{n=2} = \text{т. 18})$, $([A_{3bdc}B_{adc}D_{abc}C_{3abd}]^{2abdc+} = \text{ЧЗК}_{n=2} = \text{т. 16})$ и $(A_{bdc}B_{3adc}D_{abc}C_{5abd} = \text{ЧХС}_{n=2} = \text{т. 17})$ принадлежат ГС-2 (рис. 1). Приведем окончательные результаты расчета:

$$\Delta = B_{2adc}C_{2abd} \quad (23)$$

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

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

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

$$\Delta = D_{2abc}C_{2abd} \quad (26)$$

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

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

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) $\text{ЧХС}_{n(\text{bas})}$

6. 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 $\text{ЧХС}_{n(\text{bas})}$ представить соответствующим образом. Так, формулу любого ЧХС включая $\text{ЧХС}_{n(\text{bas})}$ можно выразить в **обобщенном** виде следующим образом:

$$t A_c C_a + r V_c C_b + w D_c C_d = A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd} \quad (29)$$

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

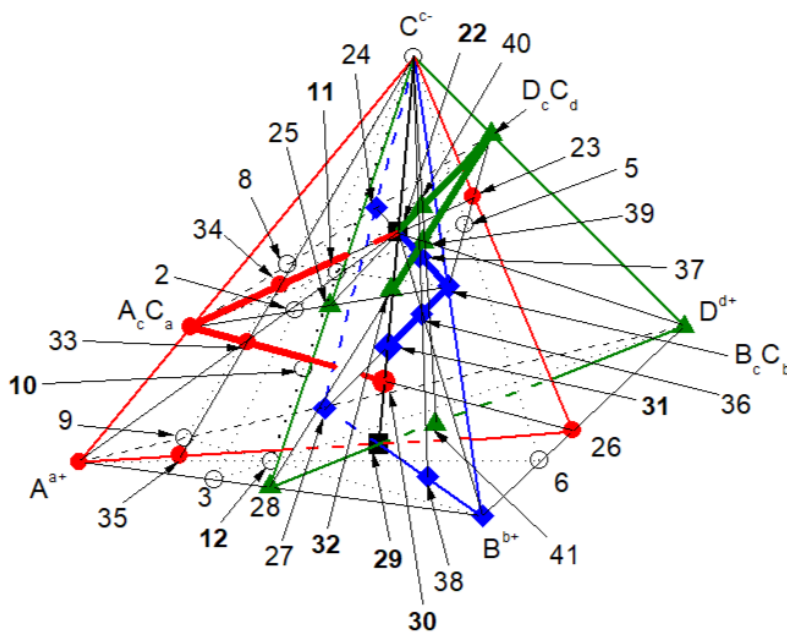


Рисунок 3 - Система ($A^{a+} - B^{b+} - D^{d+} - C^{c-}$)
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.3>

($\text{ЧХС}_{n(\text{bas})=1} = \text{т. 22} = A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{(t+r+w)\text{abd}}$), ($\text{ТЗК}_{n=1} = \text{т. 29} = [(A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wab}}]^{(t+r+w)\text{abd}^+}$).
ГС-4: ($\text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 30} = [(A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{\text{rabd}}]^{(r+w)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧЗК}_{n=2} = \text{т. 33} = [(A_{(t+r+w)\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{(t+r+w)\text{abd}}]^{(r+w)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧХС}_{n=2} = \text{т. 34} = A_{(t+r+w)\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{(t+2(r+w))\text{abd}}$), ($\text{т. 35} = [(A_{(t+r+w)\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}]^{(t+r)\text{abdc}^+}$);
ГС-5: ($\text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 31} = [(A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{\text{rabd}}]^{(t+w)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧЗК}_{n=2} = \text{т. 36} = [A_{t\text{bdc}}B_{(t+r+w)\text{adc}}D_{\text{wabc}}C_{(t+r+w)\text{abd}}]^{(t+w)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧХС}_{n=2} = \text{т. 37} = A_{t\text{bdc}}B_{(t+r+w)\text{adc}}D_{\text{wabc}}C_{(r+2(t+w))\text{abd}}$), ($\text{т. 38} = [A_{t\text{bdc}}B_{(t+r+w)\text{adc}}D_{\text{wabc}}]^{(r+2(t+w))\text{abdc}^+}$);
ГС-6: ($\text{ЧЗК}_{n=1} = \text{т. 32} = [(A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{\text{wabd}}]^{(t+r)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧЗК}_{n=2} = \text{т. 39} = [A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{(t+r+w)\text{abc}}C_{(t+r+w)\text{abd}}]^{(t+r)\text{abdc}^+}$), ($\text{ЧХС}_{n=2} = \text{т. 40} = A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{(t+r+w)\text{abc}}C_{(w+2(t+r))\text{abd}}$), ($\text{т. 41} = [A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{(t+r+w)\text{abc}}]^{(w+2(t+r))\text{abdc}^+}$).
 ($\text{т. 23} = B_{\text{rdc}}D_{\text{wbc}}C_{(r+w)\text{bd}}$), ($\text{т. 24} = A_{t\text{dc}}D_{\text{wac}}C_{(t+w)\text{ad}}$), ($\text{т. 25} = A_{t\text{bc}}B_{\text{rac}}C_{(t+r)\text{ab}}$), ($\text{т. 26} = [B_{\text{rd}}D_{\text{wb}}]^{(r+w)\text{bd}^+}$),
 ($\text{т. 27} = [A_{t\text{d}}D_{\text{wa}}]^{(t+w)\text{ad}^+}$), ($\text{т. 28} = [A_{t\text{b}}B_{\text{ra}}]^{(t+r)\text{ab}^+}$). 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 – $A_c C_a$), (т. 24 – $B_c C_b$) и (т. 25 – $D_c C_d$) в точке ($\text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = \text{т. 22} = A_{t\text{bdc}}B_{\text{radc}}D_{\text{wabc}}C_{(t+r+w)\text{abd}}$) определит расположение и формулы кластеров в виде т. 23, т. 24 и т. 25 в соответствии со следующим уравнением (рис. 3):

$$\begin{aligned} & (\text{rad}B_c C_b + \text{wab}DD_c C_d = aB_{\text{rdc}}D_{\text{wbc}}C_{(r+w)\text{bd}} = \text{ТХС}_n = \text{Т.23}) + \text{tbd}A_c C_a = \\ & = (\text{tbd}A_c C_a + \text{wab}DD_c = bA_{t\text{dc}}D_{\text{wac}}C_{(t+w)\text{ad}} = \text{ТХС}_n = \text{Т.24}) + \text{rad}B_c C_b = \\ & = (\text{tbd}A_c C_a + \text{rad}B_c C_b = dA_{t\text{bc}}B_{\text{rac}}C_{(t+r)\text{ab}} = \text{ТХС}_n = \text{Т.25}) + \text{wab}D_c C_d = \\ & = (A_{t\text{bdc}} B_{\text{radc}} D_{\text{wabc}} C_{(t+r+w)\text{abd}} = \text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = \text{Т.22}) \end{aligned} \quad (30)$$

где $n \geq 1$ включая $n(\text{bas})$.

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):

$$c \left(r \text{ dB}^{b+} + \text{wb}D^{d+} = [B_{\text{rd}}D_{\text{wb}}]^{(r+w)\text{bd}^+} = \text{Т.26} \right) + (r+w)\text{bd}C^{c-} = (B_{\text{rdc}}D_{\text{wbc}}C_{(r+w)\text{bd}} = \text{т. 23}) \quad (31)$$

$$c \left(\text{td}A^{a+} + \text{wa}D^{d+} = [A_{t\text{d}}D_{\text{wa}}]^{(t+w)\text{ad}^+} = \text{Т.27} \right) + (t+w)\text{ad}C^{c-} = (A_{t\text{dc}}D_{\text{wac}}C_{(t+w)\text{ad}} = \text{Т.24}) \quad (32)$$

$$c \left(\text{tb}A^{a+} + \text{ra}B^{b+} = [A_{t\text{b}}B_{\text{ra}}]^{(t+r)\text{ab}^+} = \text{т. 28} \right) + (t+r)\text{ab}C^{c-} = (A_{t\text{bc}}B_{\text{rac}}C_{(t+r)\text{ab}} = \text{т. 25}) \quad (33)$$

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

$$\begin{aligned} & \{(c[B_r \text{ } _dD_{ww}]^{(r+w)bd+} = \text{T.26}) + tbdca^{+} = (c[A_t \text{ } _dD_{wa}]^{(t+w)ad+} = \text{T.27}) + radcB^{b+} = \\ & = (c[A_{tb} \text{ } B_{ra}]^{(t+r)ab+} = \text{T.28}) + wabcD^{d+} = (c[(A_{td}B_{rad}D_{wab})^{(t+r+w)abd+} = \\ & = \text{T3}K_{n(\text{bas})} = \text{T.29})\} + (t+r+w)abdCC^{c-} = (A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} = \text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = \text{T.22}) \end{aligned} \quad (34)$$

Зная формулу ($\text{T3}K_{n(\text{bas})} = \text{т. 29}$), можно определить расположение и формулы кластеров $\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})}$, которые связаны с ($\text{ЧХС}_{n(\text{bas})} = \text{т. 22}$) реакцией (2) и которые принадлежат ГС-4, ГС-5 и ГС-6. Во всех случаях при ($t \neq r \neq w$) формулы $\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})}$ 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 ($\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 30}$) на рисунке 3:

$$\begin{aligned} & \left(c \left[(A_{tb}B_{rad}D_{wab})^{(t+r+w)abd+} = \text{T3} K_{n(\text{bas})} = \text{T.29} \right] + tbdCC^{c-} = \left(ac [B_r \text{ } _dD_{wb}]^{(r+w)bd+} = \text{T.26} \right) + tbdA_cC_a = \right. \\ & = \left. \left((A_{tbdc} B_{rad} D_{wabc} C_{tabd})^{(r+w) abdc+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{T. 30} \right) \right. \end{aligned} \quad (35)$$

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 ($\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 31}$) на рисунке 3 и рисунке 4:

$$\begin{aligned} & \left(c \left[(A_{tb}B_{rad}D_{wab})^{(t+r+w)abd+} = \text{T3} K_{n(\text{bas})} = \text{T.29} \right] + rabdC^{c-} = \left(bc [A_t \text{ } _dD_{wa}]^{(t+w)ad+} = \text{T.27} \right) + radB_cC_b = \right. \\ & = \left. \left((A_{tbdc}B_{radc}D_{wabc}C_{rabd})^{(t+w)abdc+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{T.31} \right) \right. \end{aligned} \quad (36)$$

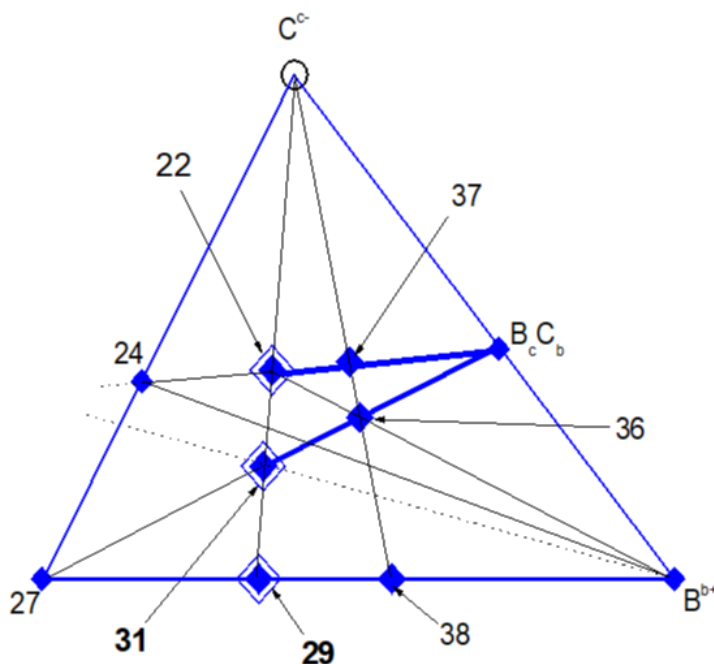


Рисунок 4 - Система $\{(т. 27 - B^{b+} - C^{c-})\}$
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.4>

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

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 ($\text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{т. 31}$) на рисунке 3:

$$\begin{aligned} & \left(c \left[(A_{td}B_{rad}D_{wab})^{(t+r+w)abd+} = \text{T}^2 K_{n(\text{bas})} = \text{T.29} \right] + wabdC^{c-} = \left(dc [A_{tb} \text{ } B_{ra}]^{(t+r)ab+} = \text{T.28} \right) + wabDD_cC_d = \right. \\ & = \left. \left((A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{wabd})^{(t+r) abdc+} = \text{ЧЗК}_{n(\text{bas})} = \text{T. 32} \right) \right. \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
 & \left(c \left[(A_{tbdd} B_{rad} D_{wab})^{(t+r+w)abd+} = T3K_{n(bas)} = T.29 \right] + (t+r+w)abdC^{c-} = \right. \\
 & = \left(\left[(A_{tbdc} B_{adc} D_{wabc} C_{tabd})^{(r+w)abdc+} = \check{C}3 K_{n(bas)} = T.30 \right] + (r+w)abdC^{c-} = \right. \\
 & = \left(\left[(A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{rabd})^{(t+w)abdc+} = 3 K_{n(bas)} = T.31 \right] + \right. \\
 & + (t+w)abdC^{c-} = \left(\left[(A_{tbdc} B_{radc} D_{waabc} C_{wabd})^{(t+r)abdc+} = 3 K_{n(bas)} = T.32 \right] + (t+r)abdC^{c-} = \right. \\
 & = (A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd} = \check{C}XC_{n(bas)} = T.22)
 \end{aligned} \tag{38}$$

2.2.1. Расчет формулы гомологической серии ГС-4, которой принадлежит известное (базовое) ЧХС_{n(bas)}

Базовый кластер в виде т. 22, взаимодействуя с A^{a+}, начинает формировать ГС-4. Пересечение отрезков (т. 22 – A^{a+}) и (т. 26 – A_cC_a) в точке (т. 33 = ЧЗК_{n(bas)+1}), пересечение отрезков (т. 33 – C^{c-}) и (т. 23 – A_cC_a) в точке (т. 34 = ЧХС_{n(bas)+1}), а также пересечение продолжения отрезка (C^{c-} – т. 33) с отрезком (т. 26 – A^{a+}) в точке (т. 35 = ТЗК_{n(bas)+1}) определяют расположение и формулы кластеров (т. 33 = ЧЗК_{n(bas)+1}), (т. 35 = ТЗК_{n(bas)+1}) и (т. 34 = ЧХС_{n(bas)+1}) – рис. 3, что описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}
 & (A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd} = \check{C}XC_{n(bas)} = T.22) + (r+w)A^{a+} = \left(ac [B_{rad} D_{wab}]^{(r+w)bd+} = T.26 \right) + \\
 & + (t+r+w)bdA_c C_a = \left(\left[(A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd})^{(r+w)abdc+} = \check{C}3K_{n(bas)+1} = T.33 \right] \right)
 \end{aligned} \tag{39}$$

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \left(ac [B_{rad} D_{wab}]^{(r+w)bd+} = T.26 \right) + (t+r+w)bdA^{a+} = \left(\left[(A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{wabc})^{(t+r)abdc+} = T3K_{n(bas)+1} = \right. \right. \right. \\
 & = T.35 \left. \left. \left. \right) \right\} + \{t+2(r+w)\}abdC^{c-} = \left(\left[(A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd})^{(r+w)abdc+} = T.33 \right] + \right. \\
 & + (r+w)abdC^{c-} = a (B_{radc} D_{wbc} C_{(r+w)bd} = T.23) + (t+r+w)bdA_c C_a = \\
 & = (A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{t+2(r+w)\}abd} = \check{C}XC_{n(bas)+1} = T.34)
 \end{aligned} \tag{40}$$

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

$$\begin{aligned}
 \Delta = & \left\{ (A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{waabc} C_{\{t+2(r+w)\}abd} = \check{C}XC_{n(bas)+1} = T.34) - (A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd} = \right. \\
 & = \check{C}XC_{n(bas)} = T.22) \left. \right\} = \left\{ \left(\left[(A_{(t+r+w)bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd})^{(r+w)abdc+} = 3K_{n(bas)+1} = T.33 \right] - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \left(\left[(A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{tabd})^{(r+w)abdc+} = \check{C}3K_{n(bas)} = T.30 \right] \right) \right\} = A_{(r+w)bdc} C_{(r+w)abd}
 \end{aligned} \tag{41}$$

Выражения (4), (5), (35) и (41) определяют формулы ЧХС_{n=1} и ЧЗК_{n=1}:

$$\begin{aligned}
 & (A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{(t+r+w)abd} = \check{C}XC_{n(bas)} = T.22) - k A_{(r+w)bdc} C_{(r+w)abd} = \\
 & = (n=1 = A_{\{t-k(r+w)\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{t+(1-k)(r+w)\}abd})
 \end{aligned} \tag{42}$$

$$\begin{aligned}
 & \left(\left[(A_{tbdc} B_{radc} D_{wabc} C_{tabd})^{(r+w)abdc+} = \check{C}3 K_{n(bas)} = T.30 \right] - k A_{(r+w)bdc} C_{(r+w)abd} = \right. \\
 & = \left(\check{C}3K_{n=1} = \left[A_{\{t-k(r+w)\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{t-k(r+w)\}abd} \right]^{(r+w)abdc++} \right)
 \end{aligned} \tag{43}$$

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

$$\begin{aligned}
 \text{ветвь ХС ГС-4} - & (A_{\{t-k(r+w)\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{t+(1-k)(r+w)\}abd} = \check{C}XC_{n=1}) + \\
 & + (n-1)A_{(r+w)bdc} C_{(r+w)abd} = \\
 & = A_{\{(r+w)(n-1-k)+t\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{(r+w)(n-k)+t\}abd}
 \end{aligned} \tag{44}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ветвь ЗК ГС-4} - & (A_{\{t-k(r+w)\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{t-k(r+w)\}abd})^{(r+w)abdc+} = \check{C}3K_{n=1}) + \\
 & + (n-1)A_{(r+w)bdc} C_{(r+w)abd} = \\
 & = \left[A_{\{(r+w)(n-1-k)+t\}bdc} B_{radc} D_{wabc} C_{\{(r+w)(n-1-k)+t\}abd} \right]^{(r+w)abdc+}
 \end{aligned} \tag{45}$$

Судя по выражениям (44) и (45) при условии сохранения ГС-4 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда {t ≤ (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_{n(bas)}

Расчет формулы ГС-5

Формирование ГС-5, которая развивается в сторону В_cС_b, происходит в треугольнике (т. 27 – – В^{b+} – С^{c-}) на рисунке 3 и рисунке 4.

Расчет формул кластеров (ЧХС_{n(bas)+1} = т. 37 = A_{tbdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{r+2(t+w)abd}), (ЧЗК_{n(bas)+1} = т. 36 =

$([A_{tfdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+w)abdc^+})$, $(ТЗК_{n(bas)+1} = т. 38 = [A_{tfdc}B_{(t+r+w)adc}D_{wabc}]^{(r+2(t+w)abdc^+)})$ 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:

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

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

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

Судя по выражениям (47) и (48) при условии сохранения ГС-5 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда $\{r \leq (t+w)\}$, 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 $D_c C_d$, 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 $(ЧЗК_{n(bas)} = т. 32)$, $(ЧХС_{n=1} = т. 22)$, $(ТЗК_{n(bas)} = т. 29)$, $(ЧХС_{n(bas)+1} = т. 40 = A_{tfdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{\{w+2(t+r)\}abd})$, $(ЧЗК_{n(bas)+1} = т. 39 = [A_{tfdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}C_{(t+r+w)abd}]^{(t+r)abdc^+})$ и $(ТЗК_{n(bas)+1} = т. 41 = [A_{tfdc}B_{radc}D_{(t+r+w)abc}]^{\{w+2(t+r)\}abdc^+})$ принадлежат ГС-6. Приведем окончательные результаты расчета ГС-6:

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

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

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

Судя по выражениям (50) и (51) при условии сохранения ГС-6 четырехкомпонентной, как это сказано в главе 2 пункт 10, возможны два варианта решения задачи: во-первых, когда $\{w \leq (t+r)\}$, 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 $(t \neq r \neq w)$.

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 Риддлсдена–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 Риддлсдена–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 Риддлсдена–Поппера, $(La_3Ni_2O_7 [15] \equiv La_6Ni^{2+}_2Ni^{3+}_2O_{14})$ и $(La_4Ni_3O_{10} [15] \equiv La_4Ni^{2+}Ni^{3+}_2O_{10})$, под давлением в диапазоне 17.8 ГПа – 31.5 ГПа, обнаружена сверхпроводимость при $T_c \approx 80$ К [27]. Учитывая все перечисленные особенности монокристаллов системы $(La^{3+} - Ni^{2+} - Ni^{3+} - O^{2-})$, относящихся к фазам Риддлсдена–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 $(ТХС_{n=2} = La_3Ni_2O_7 \equiv La_6Ni^{2+}_2Ni^{3+}_2O_{14})$, $(ТХС_{n=3} = La_4Ni_3O_{10} \equiv La_4Ni^{2+}Ni^{3+}_2O_{10})$, $(ТХС_{n=4} = La_5Ni_4O_{13} \equiv La_{10}Ni^{2+}_2Ni^{3+}_6O_{26})$ и $(ТХС_{n=5} = La_6Ni_5O_{16} \equiv La_6Ni^{2+}Ni^{3+}_4O_{16})$, 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**: $(ЧХС_{n(bas)} = A_{tfdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{tfdc}Ni^{2+}_{radc}Ni^{3+}_{wabc}O_{(t+r+w)abd})$. В этом случае, ниже будут использоваться следующие зависимости: $A^+ \equiv La^{3+}$, $B^+ \equiv Ni^{2+}$, $D^+ \equiv Ni^{3+}$, $C^- \equiv O^{2-}$, $a = 3$, $b = 2$, $d = 3$, $c = 2$, $bdc = 12$, $adc = 12$, $abd = 18$. Тогда формулы базовых кластеров в обобщенном варианте будут выглядеть в несколько ином виде:

$$(ЧХС_{n(bas)} = A_{tfdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{12t}Ni^{2+}_{18r}Ni^{3+}_{12w}O_{18(t+r+w)}) \quad (52)$$

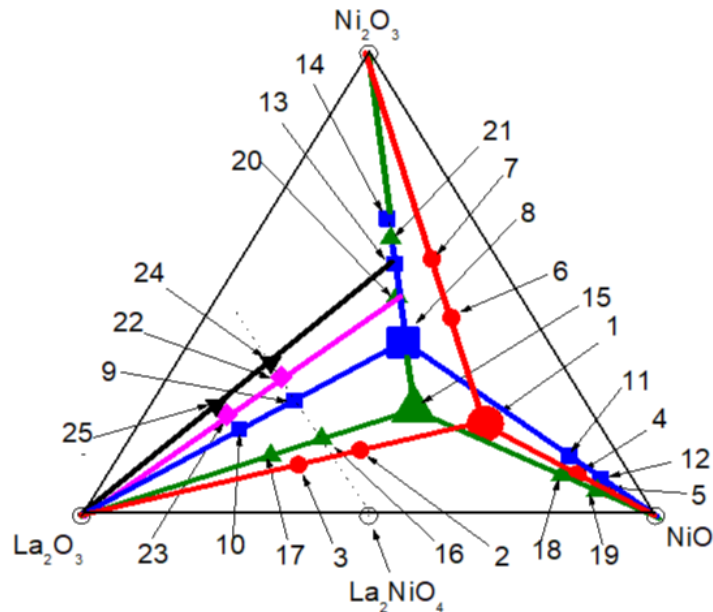


Рисунок 5 - Система (La₂O₃ – NiO – Ni₂O₃)
DOI: <https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.2.5>

ГС-7 (направление La₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 1 = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉), (т. 2 = ЧХС_{n = 2} = La₆Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₁₅), (т. 3 = ЧХС_{n = 3} = La₁₀Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₂₁);

ГС-8 (направление – NiO) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 1 = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉), (т. 4 = ЧХС_{n = 2} = La₂Ni²⁺₉Ni³⁺₂O₁₅), (т. 5 = ЧХС_{n = 3} = La₂Ni²⁺₁₅Ni³⁺₂O₂₁);

ГС-9 (направление – Ni₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 1 = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉), (т. 6 = ЧХС_{n = 2} = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₁₅), (т. 7 = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₁₀O₂₁);

ГС-10 (направление La₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 8 = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₁₈), (т. 9 = ЧХС_{n = 2} = La₁₂Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₃₀ = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₁₀ ≡ La₄Ni₃O₁₀ = RP_{n=3} [16]), (т. 10 = ЧХС_{n = 3} = La₂₀Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₄₂);

ГС-11 (направление – NiO) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 15 = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₁₈), (т. 18 = ЧХС_{n = 2} = La₄Ni²⁺₁₈Ni³⁺₆O₃₃), (т. 19 = ЧХС_{n = 3} = La₄Ni²⁺₃₃Ni³⁺₆O₄₈);

ГС-12 (направление – Ni₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 15 = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₆O₁₈), (т. 20 = ЧХС_{n = 2} = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₁₂O₂₇), (т. 21 = ЧХС_{n = 3} = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₁₈O₃₆);

ГС-13 (направление La₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 15 = La₈Ni²⁺₆Ni³⁺₆O₂₇) (т. 16 = ЧХС_{n = 2} = La₁₈Ni²⁺₆Ni³⁺₆O₄₂ = La₆Ni²⁺₂Ni³⁺₂O₁₄ ≡ La₃Ni₂O₇ = RP_{n=2} [16]), (т. 17 = ЧХС_{n = 3} = La₂₈Ni²⁺₆Ni³⁺₆O₅₇);

ГС-14 (направление – NiO) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 15 = La₈Ni²⁺₆Ni³⁺₆O₂₇), (т. 16 = ЧХС_{n = 2} = La₈Ni²⁺₂₇Ni³⁺₆O₄₈) (т. 17 = ЧХС_{n = 3} = La₈Ni²⁺₄₈Ni³⁺₆O₆₉);

ГС-15 (направление – Ni₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 15 = La₈Ni²⁺₆Ni³⁺₆O₂₇), (т. 20 = ЧХС_{n = 2} = La₈Ni²⁺₆Ni³⁺₁₈O₄₅), (т. 21 = ЧХС_{n = 3} = La₈Ni²⁺₆Ni³⁺₃₀O₆₃);

ГС-16 (направление – La₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 20 = La₆Ni²⁺₆Ni³⁺₁₈O₄₅), (т. 22 = ЧХС_{n = 2} = La₃₀Ni²⁺₆Ni³⁺₁₈O₇₈ = La₅Ni²⁺₃Ni³⁺₃O₂₆ = La₅Ni₄O₂₆ = RP_{n=4} [16]), (т. 23 = ЧХС_{n = 3} = La₅₂Ni²⁺₆Ni³⁺₁₈O₁₁₁);

ГС-17 (направление – La₂O₃) – (ЧХС_{n(bas)} = 1 = т. 13 = La₄Ni²⁺₃Ni³⁺₁₂O₂₇), (т. 24 = ЧХС_{n = 2} = La₁₈Ni²⁺₃Ni³⁺₁₂O₄₈ = La₆Ni²⁺₃Ni³⁺₄O₁₆ = La₆Ni₅O₁₆ = RP_{n=5} [16]), (т. 25 = ЧХС_{n = 3} = La₃₂Ni²⁺₃Ni³⁺₁₂O₆₉), где (La₄Ni₃O₁₀ = RP_{n=3} = т. 9), (La₃Ni₂O₇ = RP_{n=2} = т. 16) и (La₅Ni₄O₂₆ = RP_{n=4} = т. 22), (La₆Ni₅O₁₆ = 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 La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉, в формировании которых принимают участие ТХС_{n=1} = La₂Ni²⁺₃O₆, La₂Ni³⁺₂O₆ и Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₆ – ат(p)-ГС

Соединение (La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉ = 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 = La₂Ni²⁺₃Ni³⁺₂O₉ ≡ A_{tfdc}B_{radc}D_{wabc}C_{(t+r+w)abd} ≡ La_{12t}Ni²⁺_{18r}Ni³⁺_{12w}O_{18(t+r+w)}) можно записать следующее (рис. 5): tfdc = 2, t = 2/12, radc = 3, r = 3/18, wabc = 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}Ni²⁺_{18r}Ni³⁺_{12w}O_{18(t+r+w)} ≡ La_{12/12}Ni²⁺_{18/18}Ni³⁺_{12/12}O_{324/36} ≡ La_{36/36}Ni²⁺_{36/36}Ni³⁺_{36/36}O_{324/36}).

Расчет ГС-7 (направление La₂O₃)

Для того, чтобы рассчитать формулы ЧХС_{n = 1} и ГС-7 {направление – (La₂O₃ ≡ 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 ($ЧХС_{n(bas)} = A_{t bdc}B_{r adc}D_{w abc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6 \cdot bdc/36}Ni^{2+}_{6 \cdot adc/36}Ni^{3+}_{6 \cdot abc/36}O_{18 \cdot abd/36}$). 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 ($NiO \equiv B_c C_b$), 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 ($ЧХС_{n(bas)} = A_{t bdc}B_{r adc}D_{w abc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6 \cdot bdc/36}Ni^{2+}_{6 \cdot adc/36}Ni^{3+}_{6 \cdot abc/36}O_{18 \cdot abd/36}$). 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 ($Ni_2O_3 \equiv D_c C_a$) 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 ($ЧХС_{n(bas)} = A_{t bdc}B_{r adc}D_{w abc}C_{(t+r+w)abd} \equiv La_{6 \cdot bdc/36}Ni^{2+}_{6 \cdot adc/36}Ni^{3+}_{6 \cdot abc/36}O_{18 \cdot abd/36}$). 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 $am(p)$ -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 ($A^{a+} - B^{b+} - D^{d+} - C^{-}$) 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 $A_c C_a$, или $B_c C_b$, или $D_c C_d$. 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^{-} 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 искомым 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 ($\text{La}^{3+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{3+} - \text{O}^{2-}$). 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 Руддлсдена–Поппера. Расчеты показали, что монокристаллы, полученные в [16] и относящиеся к фазам Руддлсдена–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 ($\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - \text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}$) / 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 ($\text{Y}^{3+} - \text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+} - \text{O}^{2-}$) / 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: трехкомпонентные системы ($\text{Li}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{Na}^+ - \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{K}^+ - \text{V}^{5+} - \text{O}^{2-}$), ($\text{Ba}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$) и четырехкомпонентная система $\{\text{Li}^+ - \text{Fe}^{2+} - (\text{PO}_4)^{3-}\}$ / 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 ($\text{Li}^+ - \text{Ni}^{3+} - \text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-}$) / 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/PhysRev.81.385
13. Babel D. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe_2X_6 : Der RbNiCrF_6 -Typ / D. Babel, G. Pausewang, W. Z. Viebahn // Zeitschrift für Naturforschung. — 1967. — V. 22. — P. 1219–1220. <https://doi.org/10.1515/znb-1967-1126>
14. Gay P. L. Vacancy Ordering in Anion-deficient LaNiO_3 / P. L. Gay, C. N. R. Rao // Z. Naturforsch. — 1975. — V. 30a. — N. 8. — P. 1092. DOI: 10.1515/znb-1975-0831
15. Li Z. Epitaxial Growth and Electronic Structure of Ruddlesden-Popper nickelates $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, $n=1-5$ / 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 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 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 $\text{La}_n + 1\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 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 of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ / 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 $\text{La} - \text{Cu} - \text{O}$ System / A. H. Davies, R. J. D. Tilley // Nature. — 1987. — V. 326. — N. 6116. — P. 859–861.

22. Raveau B. Oxygen Nonstoichiometry and Superconductivity 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 $Y_2Ba_4Cu_6 + nO_{14} + n$ 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 $Y_2Ba_4Cu_6 + nO_{14} + n$ 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 Cu^{3+}/Cu^{2+} Ratio in the Superconductor $YBa_2Cu_3O_{8-x}$ / 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 $La_3Ni_2O_7$ and $La_4Ni_3O_{10}$ / 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 kristallogimija [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 himicheskikh soedinenij: trehkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskikh serij soedinenij [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Formation of Homologous Series of Compounds] / Yu. K. Undalov // *ZHMKH*. — 1998. — Vol. 43. — No. 9. — P. 1561–1564. [in Russian]
4. Undalov Yu. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskikh soedinenij: trehkomponentnye sistemy, raschet formul gomologicheskikh serij [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Calculation of Formulas of Homologous Series] / Yu. K. Undalov // *ZHMKH*. — 1999. — Vol. 44. — No. 8. — P. 1389–1392. [in Russian]
5. Undalov Yu. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskikh soedinenij: trehkomponentnye sistemy, sravnenie rascheta s jeksperimentom [Forecasting Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Comparison of Calculation with Experiment] / Yu. K. Undalov // *ZHMKH*. — 1999. — Vol. 44. — No. 9. — P. 1557–1560. [in Russian]
6. Undalov Yu. K. Gomologicheskie serii himicheskikh soedinenij sistemy ($Li^+ - Fe^{2+} - P^{5+} - O^{2-}$) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System ($Li^+ - Fe^{2+} - P^{5+} - O^{2-}$)] / 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 himicheskikh soedinenij v sisteme ($Y^{3+} - Ba^{2+} - Cu^{2+} - Cu^{3+} - O^{2-}$) [Homologous Series of Chemical Compounds in the System ($Y^{3+} - Ba^{2+} - Cu^{2+} - Cu^{3+} - O^{2-}$)] / 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 himicheskikh soedinenij: treh komponentnye sistemy ($Li^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), ($Na^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), ($K^+ - V^{5+} - O^{2-}$), ($Ba^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$) i chetyreh komponentnaja sistema $\{Li^+ - Fe^{2+} - (PO_4)_3^-\}$ [Homologous Series of Chemical Compounds: Three-component Systems ($Li^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), ($Na^+ - Ti^{4+} - O^{2-}$), ($K^+ - V^{5+} - O^{2-}$), ($Ba^{2+} - Cu^{2+} - O^{2-}$) and a Four-component System $\{Li^+ - Fe^{2+} - (PO_4)_3^-\}$] / 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 himicheskikh soedinenij sistemy ($Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-}$) [Homologous Series of Chemical Compounds of the System ($Li^+ - Ni^{3+} - Mn^{3+} - O^{2-}$)] / 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/PhysRev.81.385
13. Babel D. Die Struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe_2X_6 : Der $RbNiCrF_6$ -Typ [The Structure of Some Fluorides, Oxides and Oxide Fluorides AMe_2X_6 : The $RbNiCrF_6$ Type] / D. Babel, G. Pausewang, W. Z. Viebahn // *Zeitschrift für 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 $LaNiO_3$ / 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 Ruddlesden-Popper nickelates $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, $n=1-5$ / 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 $Sr_3Ti_2O_7$ 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 // *Neorganicheskaia materija [Inorganic Matter]*. — 1986. — Vol. 22. — No. 9. — P. 1483. [in Russian]
19. Mohan Ram R. A. Evolution of Three-dimensional Character across the $\text{La}_n + 1\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 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 of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ / 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 Superconductivity 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 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ 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 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6 + n\text{O}_{14} + n$ 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 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ Ratio in the Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ / 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 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ / 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