НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ/INORGANIC CHEMISTRY

DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1

ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ СЕРИИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ (A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}) И (Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}) 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

Впервые представлен способ расчета формул гомологических серий химических соединений трехкомпонентных систем (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}) и (Zn^{2+} – Ge^{4+} – P^{3-}) в обобщенном виде. Расчет подтвержден литературными экспериментально полученными соединениями: тринадцатью соединениями системы (Na^{+} – Ti^{4+} – O^{2-}), семью – системы (Li^{+} – Ti^{4+} – O^{2-}), пятью – системы (K^{+} – V^{5+} – O^{2-}), восемью – системы (Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}). Формулы Гомологических серий в обобщенном виде для системы (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}) имеют следующий вид:

$A_{\{t-k\cdot r+(n-1)r\}bc}B_{rac}C_{\{t-k\cdot r+r\cdot n\}ab}$ и $A_{tbc}B_{\{r-k\cdot t+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\cdot t+t\cdot n\}ab}$. В системе ($Zn^{2+}$ – Ge^{4+} – P^{3-}) для m-группы формулы гомологических серий в обобщенном виде имеют следующий вид: $Zn_{6t}Ge_{(6r-6kt+6n-6t)}P_{(8r-8kt+8n)}$ и для αm-гомологической серии, которая развивается в сторону Ge_3P_4, имеет вид $Zn_6Ge_{3n}P_{4(n+1)}$. Вторым гомологом αm-гомологической серии является хорошо известное оптически анизотропное соединение $ZnGeP_2$, Способ расчета формул гомологических серий химических соединений в обобщенном виде может быть использован для любых трехкомпонентных систем ионов химических элементов.

Ключевые слова: гомологические серии, химические соединения, заряженные кластеры, способ расчета, трехкомпонентные системы.

HOMOLOGICAL SERIES OF CHEMICAL COMPOUNDS IN THREE-COMPONENT SYSTEMS (A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}) AND (Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}) 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 method of calculation of formulae of homological series of chemical compounds of three-component systems (A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}) and (Zn^{2+} - Ge^{4+} - P^{3-}) in generalized form is presented for the first time. The calculation is confirmed by literature experimentally obtained compounds: thirteen compounds of the system (Na^{+} - $Ti4^{+}$ - O^{2-}), seven compounds of the system (Li^{+} - Ti^{4+} - O^{2-}), five compounds of the system (K^{+} - V^{5+} - O^{2-}), eight compounds of the system (B^{a2}+ - Cu^{2+} - O^{2-}). Homological series in generalized form for the system (A^{a+} - B^{b+} - C^{c-}) have the following form:

$A_{\{t-k\text{-}r+(n-1)r\}bc}B_{rac}C_{\{t-k\text{-}r+r\text{-}n\}ab}$ and $A_{tbc}B_{\{r-k\text{-}t+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\text{-}t+t\text{-}n\}ab}$. In the system ($Zn^{2+}$ - Ge^{4+} - P^{3-}) for the m-group, the formulae of the homological series in generalized form are as follows: $Z_{n6t}Ge_{(6r-6kt+6n-6t)}P_{(8r-8kt+8n)}$ and for the αm-homology series, which evolves towards Ge_3P_4, has the form $Zn_6Ge_{3n}P_{4(n+1)}$. The second homologue of the αm-homologous series is the well-known optically anisotropic compound $ZnGeP_2$, The method of calculation of formulae of homologous series of chemical compounds in generalized form can be used for any three-component systems of ions of chemical elements.

Keywords: homological series, chemical compounds, charged clusters, calculation method, three-component systems.

Введение

Поиск новых химических соединений (ХС) в многокомпонентных системах химических элементов (ХЭ) представляет трудно решаемую задачу. Большое разнообразие свойств множества трехкомпонентных химических соединений (ТХС) представляет большой интерес при решении ряда научных и прикладных исследований. В литературе известны работы, использующие математический аппарат для прогнозирования фаз в многокомпонентных системах. Так, для расчета формул гипотетических многокомпонентных ХС используют полуэмпирические квантово-химические методы, например, методы Хартри-Фока-Рутаана (Hartree-Fock-Rutaan) и Хартри-Фока-Слейтера (Hartree-Fock-Slater) [1], [2], [3]. При использовании этих методов для описания химической системы необходим учет множества физических и химических явлений. Точное решение основных законов приводит к слишком сложным расчетам. Поэтому для практически всех систем ХЭ решение соответствующих электронных уравнений, используемых в квантово-химических расчетах, возможно только приближенно. Известные квантово–химические методы расчета, позволяющие рассчитать формулу какого-либо ХС, достаточно сложны и требуют специальных знаний в области математического программирования. Согласно работам [4], [5], [6], [7] в процесс поиска новых ХС может быть включено знание законов формирования гомологических серий (ГС) химических соединений. В работах [4], [5], [6], [7] разработан способ расчета формул ГС химических соединений трехкомпонентных систем ионов ХЭ.

Известно [8], [9], что многокомпонентные системы ХЭ включают ХС, которые объединяются в различные ГС. По мере развития ГС фундаментальные свойства ее членов изменяются закономерно, что определяется закономерным изменением кристаллической структуры гомологов [8], [9]. В свою очередь, закономерное изменение кристаллической

структуры гомологов определяется закономерным изменением их состава, что способствует поиску новых ХС в [4], [5], [6], [7]. В работах [8], [9] подробно рассматривается структурная гомология неорганических ХС различных систем ХЭ.

До сих пор, судя по литературе, известны формулы ГС, которые получались *только эмпирическим путем.*

В литературе известны ГС систем с одним набором химических элементов: $Ba_mCu^{2+}{}_{m+n}O$ [10]; или $La_nNi_nO_{3n-1}$ [11]; $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$, n = 1-5 [12]; $La_{n+1}Ni_nO_{3n-1}$, n = 7, 9, 13 и 30 [13]; $La_{2n-4}Ni_2O_{4n-5}$, n = 5-8 [14]; или $Fe^{2+}{}_nFe^{3+}{}_{2m}O_{n+3m}$ [15] или $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ [16]. Так, в системе (Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}) гомологическая серия ХС описывается формулой

$Ba_mCu_{m+n}O_{3n-1}$, где 2m = 2n – 1 [10], а в работе [15] сообщается, что получили ряд ХС, принадлежащих ГС, которая авторами описывается формулой $nFeO{\cdot}mFe_2O_3 \equiv Fe^{2+}{}_nFe^{3+}{}_{2m}O^{2-}{}_{n+3m}$.

Кроме этого, в литературе известны экспериментально полученные неорганические ХС, описываемые формулами, которым свойственно закономерное изменение состава. Однако, в случае «фаз Магнели» в системах (M – O), где M ≡ Mo, W, V, Ti, [17], [18], [19] и в системе (La – – Ni – O) [11], [12], [13], [14] все эти формулы без учета существования в них разновалентного одноименного атома металла, на наш взгляд, не могут считаться правильными. Следуя электронейтральности формул ХС, во всех кристаллических решетках ХС, которые относятся к «фазам Магнели», описываемых формулами из [17], [18], [19], должны присутствовать два одноименных разновалентных иона металла: например, M^{5+} и M^{6+} в Me_nO_{3n-1} или в W_nO_{3n-2} (M ≡ Mo, W), или M^{3+} и M^{4+} в M_nO_{2n-1} (M ≡ Ti, V), а в формулах, описываемых в [11], [12], [13], [14] должны присутствовать два разновалентных иона Ni^{2+} и Ni^{3+} как равноправные химические индивиды, которые определяют существование кристаллической решетки ХС. По этой причине формулы из [17], [18], [19], по нашему мнению, можно было бы записать так: $Me_nO_{3n-1} \equiv Me^{5+}{}_2Me^{6+}{}_{n-2}O_{3n-1}$, где (Me ≡ Mo, W) и n = 8–12, 14 [17]; или $Me_nO_{2n-1} \equiv Me^{3+}{}_2Me^{4+}{}_{n-2}O_{2n-1}$, где (Me ≡ Ti, V) и n = 4-10 [18], [19]; или $W_nO_{3n-2} \equiv$

$W^{5+}{}_4W^{6+}{}_{n-4}O_{3n-2}$, где n = 20, 38-40 [19], а формулы из [11], [12], [13], [14] предлагается записывать так: $La_nNi_nO_{3n-1}$ [11] $\equiv La_nNi^{2+}{}_2Ni^{3+}{}_{n-2}O_{3n-1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ [12] $\equiv La_{n+1}Ni^{2+}Ni^{3+}{}_{n-1}O_{3n+1}$, $La_{n+1}Ni_nO_{3n-1}$ [13] $\equiv La_{n+1}Ni^{2+}Ni^{3+}{}_{n-1}O_{3n-1}$ и $La_{2n-4}Ni_nO_{4n-5}$ [14] $\equiv La_{2n-4}Ni^{2+}{}_{n-2}Ni^{3+}{}_2O_{4n-5}$.

В литературе для системы (M^+ – Ti^{4+} – O^{2-}), где $M^+ \equiv Li^+$, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, известна серия формул *экспериментально* полученных ТХС, которые для n = 1-9 обобщены в виде формулы $M^+{}_4Ti^{4+}{}_nO_{2(n+1)}$ [20].

Цель работы: используя геометрические особенности треугольника, представляющего систему ионов химических элементов, разработать способ расчета формул гомологических серий трехкомпонентных систем химических элементов в обобщенном виде.

Обоснование способа расчета гомологических серий химических соединений

Разработанный в работах [4], [5], [6], [7] способ расчета ГС трехкомпонентных систем позволяет, на наш взгляд, решить задачу определения формул ГС в обобщенном виде. Такое заключение следует из работ [6], [7] в которых приведены многочисленные подтверждения достоверности способа расчета ГС ряда трехкомпонентных систем экспериментальными результатами, взятыми из литературы. При этом следует заметить, что законы образования отдельно взятого ХС и законы формирования ГС различны. До появления работ [4], [5], [6], [7] в литературе отсутствовала какая-либо возможность предсказать схему формирования ГС. Правда, в работах [11], [12], [13], [20] *только экспериментально* для некоторых систем определены формулы ГС. На основании работ [4], [5], [6], [7] способ расчета ГС в обобщенном виде можно характеризовать следующим образом:

1) Правило (или схему) формирования ГС химических соединений, на наш взгляд, можно сформулировать, если рассмотреть все возможные направления химического взаимодействия компонент системы, какие позволяет сочетание количества валентных электронов ХЭ и состава сложных атомных кластеров системы. Реально в химическое взаимодействие вступают только ионы элементарных веществ, а также «некоторые промежуточные конфигурации» атомов, являющиеся «критическими для данной реакции» [22]. В нашем случае – это активированные ХС и заряженные кластеры (ЗК). Ясно, что определить формулу ГС представляется возможным, если среди множества предполагаемых направлений химического взаимодействия компонент системы ХЭ можно выбрать те, которые отвечают за формирование ГС. Следовательно, вначале для решения этой задачи систему ХЭ необходимо представить их ионами, т.к. только они могут химически взаимодействовать друг с другом производя промежуточные более сложные по составу ЗК и активированные многокомпонентные ХС. Для этого система представляется треугольником (рис. 1-3), в углах которого помещены ионы ХЭ.

2) Как выяснилось, *геометрические особенности треугольника*, представляющего систему ионов ХЭ, заключаются в отображении реакции взаимодействия любой пары реагирующих компонент системы отрезком прямой, когда каждая пара реагентов и продукт их взаимодействия находятся на одном, принадлежащим только им, отрезке прямой. В том случае, когда отрезки прямых, связывающих различные пары химически взаимодействующих компонент системы, пересекаются в одной точке, то в этой точке должен находиться общий для всех этих пар продукт взаимодействия, ЗК или активированное ХС. Эта особенность объясняется различием законов взаимодействия различных пар реагентов, которые обусловлены разным сочетанием валентности ионов ХЭ и состава взаимодействующих пар реагентов, отображаемых разными отрезками: в точке пересечения этих отрезков не могут существовать одновременно разные законы химического взаимодействия разных пар химических индивидов.

Таким образом, расчет формул ГС, т.е. поиск новых ХС-гомологов основан на том, что гомологи располагаются в треугольнике на пересечении отрезков, которые связывают различные пары химически взаимодействующих компонент системы, ионов, ХС и ЗК.

3) Далее будем считать, что гомологи, которые по мере развития ГС обогащаются двухкомпонентным ХС (ДХС), например, кластером A_cC_a, ГС принадлежат *p*-группам, а гомологи, которые обогащаются кластером B_cC_b, относятся к *m*-группам ГС – рис. 1-3. Гомологические серии ХС формируются с помощью цепи последовательно протекающих взаимодействий $ТХС_n$ с катионом A^{a+} – направление развития *p*-групп ГС – A_cC_a. При взаимодействии $ТХС_n$ с катионом

B^{b+} – формируются *m*-группы ГС, которые развиваются в сторону B_cC_b. В формировании ГС также принимают участие трехкомпонентных ЗК ($ТЗК_n$) путем их взаимодействия с анионом C^{c-} (рис. 1-3).

Сказанное описывается следующей схемой формирования ГС:

$$\begin{aligned}
&ТЗK_{n=1} + C^{c}- \rightarrow ТХС_{n=1},\\
&ТХС_{n=1} + A^{a+} \left(\text{или } B^{b+}\right) \rightarrow ТЗ\ K_{n=2}\\
&ТЗ\ K_{n=2} + C^{c} \rightarrow ТХС_{n=2}\\
&ТХС_{n=2} + A^{a+} \left(\text{или } B^{b}\right) \rightarrow ТЗ\ K_n = 3,\\
&ТЗ\ K_{n=3} + C^{c-} \rightarrow ТХС_{n=3} \text{ и т.д.}
\end{aligned} \tag{1}$$

Значение **n** определяется экспериментально, где **n** – положение гомолога в ГС, ($1 \leq n$). В тексте определяемые формулы ХС и ЗК как реагентов, так и продуктов их взаимодействия, выделяются жирным шрифтом.

4) Активированные $ТХС_n$ находятся на отрезках (A_cC_a – B_cC_b) – рис. 1-3. В работах [4], [5], [6], [7] описан характер связи любого одного и того же $ТХС_n$, который одновременно принадлежит как *p*-группе ГС, так и *m*-группе ГС. Следуя принятому в пункте 3 условию принадлежности ТХС к *p*- и к *m*-группам ГС можно заключить, что в случае *p*-группы ГС ее первые гомологи $ТХС_{n=1}$ располагаются на отрезке (т. 2 – B_cC_b) исключая B_cC_b, а кластеры $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – A_cC_a) исключая т. 2 и A_cC_a – рис. 1, 2. В тексте и на рис. 1-3 принимаются следующие обозначения: т. 1 ≡ точка 1, т. 2 ≡ точка ≡ 2, т. 3 ≡ точка 3 и т.д.

В том случае, когда тот же кластер $ТХС_n$ принадлежит *m*-группе ГС, то ее первые гомологи $ТХС_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 2 – A_cC_a) исключая A_cC_a, а кластеры $ТХС_{n>1}$ – на отрезке (т. 2 – B_cC_b) исключая т. 2 и B_cC_b — рис. 1. 3.

5) Кластеры $ТЗК_{n=1}$, принадлежащие *p*-группе ГС, располагаются на отрезке (т. 1 – B^{b+}), исключая B^{b+}, а кластеры $ТЗК_{n=1}$ находятся на отрезке (т. 1 – A_cC_a) исключая т. 1 и A_cC_a. В том случае, когда кластер $ТЗК_n$ принадлежит *m*-группе ГС, то ее первые гомологи $ТЗК_{n=1}$ находятся на отрезке, а кластеры $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (т. 1 – A^{a+}) исключая A^{a+}, а кластеры $ТЗК_{n>1}$ – на отрезке (т. 1 – B_cC_b) исключая т. 1 и B_cC_b – рис. 1, 3.

6) $ТХС_n$ и $ТЗК_n$, занимающие одно и то же положение в одной и той же ГС, связаны реакцией:

$$ТЗK_n + C^{c-} \rightarrow ТХС_n \tag{2}$$

7) Любое известное ТХС обязательно является членом каких-либо ГС.

8) Любая ГС состоит из ветви ХС и ветви ЗК, члены которых связаны реакцией (2). Каждая ветвь одной и той же ГС развивается в сторону обогащения только одним ДХС, или A_cC_a, или B_cC_b.

9) Геометрические особенности треугольника, если следовать схеме (1), обеспечивают закономерное и периодичное изменение состава гомологов в ГС.

10) Различие составов, $\Delta_{m(p)}$, любых *ближайших* гомологов одной и той же ГС неизменно:

$$\Delta_{m(p)} = ТХС_{n+1} - ТХС_n = ТЗK_{n+1} - ТЗK_n \tag{3}$$

11) Заряды всех ТЗК в одной и той же ГС одинаковы.

12) В том случае, когда определяются формулы ГС, которым принадлежит какое-либо известное (базовое) $ТХС_{n(bas)}$, расчет формул ГС производится так: сначала согласно зависимости (2) рассчитывается формула $ТЗК_{n(bas)}$, затем определяются формулы $ТЗК_{n(bas)+1}$, $ТХС_{n(bas)+1}$, $\Delta_{m(p)}$ и первых членов, $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$, рассматриваемой ГС. Формулы $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ рассчитываются путем вычитания *максимального* количества раз формулы $\Delta_{m(p)}$ из формул базовых кластеров при сохранении в их составе *минимального* количества того катиона, который содержится в формуле $\Delta_{m(p)}$:

$$ТХС_n - k \cdot \Delta_{m(p)} = ТХС_{n=1} \tag{4}$$

$$ТЗ\ K_n - k \cdot \Delta_{m(p)} = ТЗ\ K_n = 1 \tag{5}$$

13) Формула любого гомолога включая $ТЗК_{n(bas)+1}$ и $ТХС_{n(bas)+1}$ в одной и той же ГС определяются так: *ветвь ХС*:

$$ТХС_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta_{m(\rho)} = ТХС_n \tag{6}$$

ветвь ЗК:

$$ТЗK_{n=1} + (n-1) \cdot \Delta_{m(p)} = ТЗK_n \tag{7}$$

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

14) При расчете ГС следует учитывать вариант, когда один из ХЭ может обладать разной валентностью, являясь в кристаллической решетке ТХС не легирующим компонентом, а одним из основных ХЭ кристаллической решетки. В основном, с целью определения формул новых неизвестных ХС-гомологов на практике исследователям требуется рассчитать формулы ГС, которым принадлежит какое-то уже известное (базовое) $ТХС_{n(bas)}$.

Расчет гомологических серий системы (Aa+ – Bb+ – Cc–)

Рассмотрим химические реакции, последовательно протекающие в трехкомпонентной системе. Формирование ГС происходит по схеме (1). Система (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}) находится в таком *исходном* состоянии, когда сначала происходит взаимодействие положительно заряженного иона с анионом с образованием *активированных* ДХС, A_cC_a и B_cC_b – рис. 1:

$$cA^{a+} + aC^{c-} = A_cC_a \quad (8)$$

$$cB^{b+} + bC^{c-} = B_cC_b \quad (9)$$

Химическое взаимодействие простых и сложных химических компонент системы характеризуется пересечением отрезков, которые им соответствуют. Так, появление кластеров $ТЗК_n$ характеризуется пересечением сегментов (A_cC_a – B^{b+}) и (B_cC_b – A^{a+}), а появление кластера $ТХС_n$ характеризуется пересечением отрезков ($ТЗК_n$ – C^{c-}) и (A_cC_a – B_cC_b) – рис. 1.

После образования ДХС в соответствии с (8) и (9) активированные ДХС, A_cC_aи B_cC_b, могут взаимодействовать друг с другом с образованием $ТХС_n$, состав которых определяется соотношением ионов A^{a+}, B^{b+} и C^{c-} в кластере $ТЗК_n$, связанного с $ТХС_n$ реакцией (2):

$$t \cdot A_cC_a + r \cdot B_cC_b = \left(A_{tc}B_{rc}C_{(t+r)ab} = ТСС_n\right) \quad (10)$$

где ($0 < t, r$).

Кроме этого, в соответствии с исходным соотношением ионов в $ТХС_n$ и $ТЗК_n$ взаимодействие *положительно заряженных ионов ХЭ друг с другом* приводит к образованию двухкомпонентных заряженных кластеров ($ДЗК_n$), которые связаны с $ТХС_n$ и $ТЗК_n$ реакцией (2):

$$t \cdot A^{a+} + r \cdot B^{b+} = \left([A_{t\ b}B_{ra}]^{(t+r)ab+} = ДЗ\ K_n\right) \quad (11)$$

Совокупное взаимодействие кластеров ($ТЗК_{n=1}$ = т. 1) и $ДЗК_{n=1}$ с анионом C^- согласно (2), а также активированных A_cC_a и B_cC_b друг с другом приводит к образованию кластера

($ТХС_{n=1}$ = т. 2) – рис. 1. Таким образом, кластеры ($ТЗК_{n=1}$ = т. 1), ($ДЗК_{n=1}$ = т. 3) и ($ТХС_{n=1}$ = т. 2) оказываются основателями двух групп ГС, *αm*-группы и *αp*-группы, так как ($ТЗК_{n=1}$ = т. 1) и ($ТХС_{n=1}$ = т. 2) могут взаимодействовать как с B^{b+}, так и с A^{a+}, соответственно – рис. 1:

$$bA_cC_a + acB^{b+} = aB_cC_b + bA^{a+} = \left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗК_{n=1} = Т.\ 1\right) \quad (12)$$

$$\begin{aligned}&([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]_{abc+} = ТЗ\ K_{n=1} = т.\ 1) + abC^{c-} = \\ &= \Big\{bcA^{a+} + acB^{b+} = \Big([A_{bc}B_{ac}]^{2abc+} = ДЗ\ K_{n=1} = \\ &= т.\ 3\Big) + 2abC^{c-} = bA_cC_a + aB_cC_b = \\ &= (Abc_{bc}C_2ab = ТХС_{n=1} = Т.\ 2\ )\end{aligned} \quad (13)$$

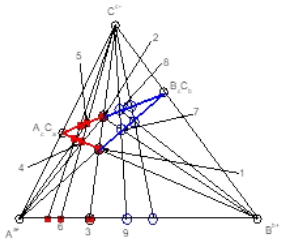

Рисунок 1 - Система (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}): αp-ГС (направление A_cC_a) и αm-ГС (направление B_cC_b)
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1.1

Примечание: αp-ГС: (т. 1 = $ТЗК_{n(bas)=1}$= $[A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+}$), (т. 2 = $ТХС_{n(bas)=1}$ = $A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$), (т. 3 = $ДЗК_{n(bas)=1}$ = $[A_{bc}B_{ac}]^{2abc+}$), (т. 4 = $ТЗК_{n=2}$ = $[A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]^{abc+}$), (т. 5 = $ТХС_{n=2}$ = $A_{2bc}B_{ac}C_{3ab}$, (т. 6 = $ДЗК_{n=2}$ = $[A_{2bc}B_{ac}]^{3abc+}$).

αm-ГС: (т. 1 = $ТЗК_{n(bas)=1}$ = $[A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+}$), (т. 2 = $ТХС_{n(bas)=1}$ = $A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$), (т. 3 =$ДЗК_{n(bas)=1}$ = $[A_{bc}B_{ac}]^{2abc+}$), (т. 7 = $ТЗК_{n=2}$ = $[A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+}$), (т. 8 = $ТХС_{n=2}$ = $A_{bc}B_{2ac}C_{3ab}$, (т. 9 = $ДЗК_{n=2}$ = $[A_{bc}B_{2ac}]^{3abc+}$)

3.1. Расчет формулы *αp*-ГС, которая развивается в сторону A_cC_a

Непрерывный характер химического взаимодействия компонент системы (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}) при формировании ГС подразумевает, что образование *p*-групп ГС описывается взаимодействием $ТХС_n$ с A^{a+}, а также $ТЗК_n$ и $ДЗК_n$ с C^{c-} и характеризуется пересечением отрезков ($ТХС_n$ – A^{a+}) и (B^{b+} – A_cC_a) в точке, соответствующей $ТЗК_{n+1}$, включая пересечение отрезков ($ТЗК_{n+1}$ – C^{c-}) и ($ДЗК_{n+1}$ – C^{c-}) с отрезком (A_cC_a – B_cC_b) в точке, соответствующей $ТХС_{n+1}$ – рис. 1. Так, кластер ($A_{bc}B_{ac}C_{2ab}$= $ТХС_{n=1}$ = т. 2) может взаимодействовать с A^{a+} образуя кластер ($ТЗК_{n+1}$ = т. 4), а кластеры ($ДЗК_{n+1}$ = т. 6) и ($ТЗК_{n+1}$ = т. 4) взаимодействуя с анионом образуют кластер ($ТХС_{n+1}$ = т. 5) – рис. 1. Эти

взаимодействия начинают формировать *αp*-ГС, члены которой по мере развития этой ГС обогащаются компонентом A_cC_a, что для *αp*-ГС описывается уравнением реакций – рис. 1:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = \text{ Т. 2}) + bcA^{a+} = acB^{b+} + 2bA_cC_a = \left([A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]^{abc+} = TЗK_{n=2} = \text{ Т. 4}\right) \quad (14)$$

Пересечение отрезков {($ТЗК_{n=2}$ = т. 4) – C^{c-}}, {($ДЗК_{n=2}$ = т. 6) – C^{c-}} и (A_cC_a – B_cC_b) в (т. 5 = $ТХС_{n=2}$) характеризует реакцию образования кластера ($ТХС_{n=2}$ = т. 5) – рис. 1:

$$\begin{aligned}&\left([A_{2bc}B_{2ac}C_{2ab}]_m^{abc+} = ТЗ\ K_{n=2} = Т.4\right) + abC^{c-} = \\ &= 2bA_cC_a + aB_cC_b = \left\{2bcA^{a+} + acB^{b+} = \right. \\ &= \left.\left(ДЗK_{n=2} = [A_{2bc}B_{ac}]^{3abc+} = Т.6\right)\right\} + 3abC^{c-} = \\ &= (A_{2bc}B_{ac}C_{3ab} = ТХС_{n=2} = \text{ Т. 5 })\end{aligned} \quad (15)$$

В соответствии с (3), (6) и (7) формулы $\Delta_{\alpha p}$, $ТХС_n$ и $ТЗК_n$ для *αp*-ГС определятся так:

$$\begin{aligned}&\Delta_{ap} = (A_{2bc}B_{ac}C_{3ab} = ТХС_{n=2} = Т.5) - \\ &- (A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = \text{ т. 2}) = \\ &= \left([A_{2bc}B_{ac}C_{2ab}]_{abc+}^{abc} = ТЗ\ K_{n=2} = \text{ Т. 4}\right) \\ &- \left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]_{man}^{abc+} = Т^2\ K_{n=1} = \text{ Т. 1}\right) = A_{bc}C_{ab}\end{aligned} \quad (16)$$

ветвь ХС в αp-ГС:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = T.2) + (n-1)A_{bc}C_{ab} = A_{nbc}B_{ac}C_{(n+1)ab} \quad (17)$$

ветвь ЗК в αp-ГС:

$$\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = TЗK_{n=1} = \text{ Т. 1 }\right) + (n-1)A_{bc}C_{ab} = [A_{nbc}B_{ac}C_{nab}]^{abc+} \quad (18)$$

Формулы обеих ветвей ГС других *p*-групп ГС определятся в соответствии с зависимостями (4)-(7).

3.2. Расчет формулы *αm*-ГС, которая развивается в сторону B_cC_b

В то же время, кластер ($ТХС_{n=1}$ = т. 2) может взаимодействовать с катионом B^{b+} с образованием кластера ($ТЗК_{n=2}$ = т. 7) начиная таким образом формировать α*m*-группу ГС, что характеризуется пересечением отрезков {($ТХС_{n=1}$ = т. 2) – B^{b+}}и (A^{a+} – B_cC_b) в точке ($ТЗК_{n=2}$ = т. 7) – рис. 1:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = TXC_{n=1} = \text{ Т. 2 }) + acB^{b+} = bcA^{a+} + 2aB_cC_b = \left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = TЗK_{n=2} = T.7\right) \quad (19)$$

Пересечение отрезков {($ТЗК_{n=2}$ = т. 7) – C^{c-}}, {($ДЗК_{n=2}$ = т. 9) – C^{c-}} и (A_cC_a – B_cC_b) в (т. 8 = $ТХС_{n=2}$) описывает реакцию образования кластера ($ТХС_{n=2}$ = т. 8) – рис. 1:

$$\begin{aligned}&\left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = ТЗ\ K_{n=2} = Т.7\right) + abC^{c-} = \\ &= bA_cC_a + 2aB_cC_b = \left\{bcA^{a+} + 2acB^{b+} = \right. \\ &= \left.\left(\text{ ДЗ } K_{n=2} = [A_{bc}B_{2ac}]^{3abc+} = \text{ Т. 9}\right)\right\} + 3abC^{c-} = \\ &= (A_{bc}B_2ac_{ac}C_{ab} = ТХС_{n=2} = \text{ Т. 8})\end{aligned} \quad (20)$$

В соответствии с (3), (6) и (7) формулы $\Delta_{\alpha m}$, $ТХС_n$ и $ТЗК_n$ для *αm*-ГС определятся так:

$$\begin{aligned}&\Delta_{am} = (A_{bc}B_{2ac}C_{3ab} = ТХС_{n=2} = \text{ т. 8}) - \\ &- (A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = Т.2) = \\ &= \left([A_{bc}B_{2ac}C_{2ab}]^{abc+} = ТЗ\ K_{n=2} = Т.7\right) \\ &\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗ\ K_{n=1} = Т.1\right) = B_{ac}C_{ab}\end{aligned} \quad (21)$$

ветвь ХС в αm-ГС:

$$(A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = ТХС_{n=1} = Т.2) + (n-1)B_{ac}C_{ab} = A_{bc}B_{nac}C_{(n+1)ab} \quad (22)$$

ветвь ЗК в αm-ГС:

$$\left([A_{bc}B_{ac}C_{ab}]^{abc+} = ТЗ\ K_{n=1} = Т.1\right) + (n-1)B_{ac}C_{ab} = [A_{bc}B_{nac}C_{nab}]^{abc+} \quad (23)$$

3.3. Расчет в обобщенном виде формулы гомологических серий, которой принадлежит известное (базовое) $ТХС_{n(bas)}$

В том случае, когда состав ТХС, используемого в каком-либо приборе известен, перед исследователем нередко встает задача определить формулу другого ТХС, который бы обладал более подходящими свойствами по сравнению с используемым. В ситуации, когда состав ТХС, используемого в каком-либо приборе известен, будем его считать *базовым*, $ТХС_{n(bas)}$. Из работ [8], [9] известно, что в ГС фундаментальные свойства гомологов изменяются периодически и закономерно. Следовательно, проблему поиска новых $ТХС_{n \neq n(bas)}$ можно решить, если определить формулы ГС, которым принадлежит базовый кластер $ТХС_{n(bas)}$. Для того, чтобы определить закономерность формирования ГС в *обобщенном* виде, необходимо формулу $ТХС_{n(bas)}$ также представить в *обобщенном* виде согласно (10).

3.3.1. Расчет в обобщенном виде формулы *p*-группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) ($ТХС_{n(bas)} = A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$)

В соответствии с пунктами 3-5 базовый кластер, формула которого в обобщенном виде представлена в виде ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$= $ТХС_{n(bas)}$), взаимодействуя с A^{a+} участвует в формировании *p*-группы ГС. При этом, формула $ТЗК_{n(bas)}$, связанного с $ТХС_{n(bas)}$ реакцией (2), определяются пересечением отрезков {($ДЗК_{n(bas)}$ = т. 12) – C^{c+}}, {($ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) – A^{a+}} и ($B^{b+} – A_cC_a$), что описывается уравнением реакции (рис. 2):

$$\begin{aligned}&\Big(tbcA^{a+} + racB^{b+} = [A_{tbc}B_{rac}]^{(t+r)abc^+} = \\ &= ДЗ\ K_{n(bas)} = т.\ 12\ ) + (t + \underline{r})abC^{c-} = \Big(racBB^{b+} + tbA_cC_a = \\ &= [A_{tbc}B_{rac}C_{tab}]^{rabct+} = ТЗ\ K_{n(\ bas\ )} = T.11\Big) + rabC^{c-} = \\ &= \big(A_{tbc}\ B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(\ bas\ )} = T.10\big)\end{aligned} \tag{24}$$

Начало формирования *p*-группы ГС на базе ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$= $ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) также характеризуется пересечением отрезков {($ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) – A^{a+})} и ($B^{b+} – A_cC_a$) в точке, соответствующей ($ТЗК_{n(bas)+1}$ = т. 13), а также пересечением отрезков {($ТЗК_{n(bas)+1}$ = т. 13) – C^{c-}} и {($ДЗК_{n(bas)+1}$ = т. 12) – C^{c-}} с отрезком ($A_cC_a – B_cC_b$) в точке, соответствующей ($ТХС_{n(bas)+1}$ = т. 14), что описывается уравнениями реакций – рис. 2.

Начало формирования *p*-группы ГС на базе ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$= $ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) также характеризуется пересечением отрезков {($ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) – A^{a+})} и ($B^{b+} – A_cC_a$) в точке, соответствующей ($ТЗК_{n(bas)+1}$ = т. 13), а также пересечением отрезков {($ТЗК_{n(bas)+1}$ = т. 13) – C^{c-}} и {($ДЗК_{n(bas)+1}$ = т. 12) – C^{c-}} с отрезком ($A_cC_a – B_cC_b$) в точке, соответствующей ($ТХС_{n(bas)+1}$ = т. 14), что описывается уравнениями реакций – рис. 2:

$$\begin{aligned}&\big(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)} = T.10\big) + rbcA^{a+} = \\ &= racB^{b+} + (t + \underline{r})bA_cC_a \\ &= \Big(\big[A_{(t+r)bc}B_{rac}C_{(t+r)ab}\big]^{rabc+} = ТЗК_{n(bas)+1} = T.13\Big)\end{aligned} \tag{25}$$

$$\begin{aligned}&\Big(\big[A_{(t+r)}bc_cB_{rac}C_{(t+r)ab}\big]^{rabc+} = ТЗ\ K_{n(bas)+1} = T.13\Big) + rabC^{c-} = \\ &= (t + r)bA_cC_a + raB_cC_b = (t + r)bcA^{a+} + racB^{b+} = \\ &= \Big(\big[A_{(t+r)b_c}B_{rac}\big]^{(t+2r)abc^+} = ДЗ\ K_{n(bas)+1} = T.15\Big) + (t + 2r)abC^{c-} = \\ &= \big(A_{(t\ +\ r)}\ bcB_{rac}C_{(t+2r)ab} = ТХС_{n(\ bas\ )+1} = T.14\big)\end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned}&\Delta_p = \big(A_{(t+r)bc}\big)\ B_{rac}C_{(t+2r)ab} = ТХС_{n(bas)+1} = \\ &= T.14) - \big(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = \\ &= ТХС_{n(bas)} = T.10\big) = \big(A_{(t+r)bc}\big)\ B_{rac}C_{(t+r)ab}\big]^{rabc+} \\ &= ТЗ\ K_{n(bas)+1} = T.13\big) - \Big([A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+} = \\ &= ТЗ\ K_{n(bas)} = T.11\big) = A_{rbc}C_{rab}\end{aligned} \tag{27}$$

Формулы Δ_p, $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ для *p*-группы ГС определятся согласно (3), (4), (5), (24), (25) и (26):

$$ТХС_{n=1} = \big(A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)} = т.10\big) - k \cdot A_{rbc}C_{rab} = A_{(t-k\cdot r)bc}B_{rac}C_{(t+r-k\cdot r))ab} \tag{28}$$

$$ТЗК_{n=1} = \Big([A_{tbc}\ B_{rac}C_{tab}]^{rabc+} = ТЗ\ K_{n(bas)} = T.11\Big) - k \cdot A_{rbc}C_{rab} = \big[A_{(t-k\cdot r)bc}B_{rac}C_{(t-k\cdot r)ab}\big]^{rabc+} \tag{29}$$

где ($0 \le k$) и k характеризует расположение $ТХС_{n(bas)}$ в ГС. Для *αp*-ГС {n(bas) = 1} и (k = 0).

Как видно, согласно выражениям (27), (28), (29) определение состава первых гомологов и формул обеих ветвей искомой *p*-группы ГС зависит от соотношения величин t и $k{\cdot}r$. При этом возможны два варианта:

1) неравенство ($t \le k{\cdot}r$) при (t, r, $k > 0$) *не позволяет* согласно (28) и (29) получить формулы $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ *путем вычитания* произведения ($k{\cdot}\Delta_p \equiv k{\cdot}A_{rbc}C_{rab}$) из формул ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$ = $ТХС_{n(bas)}$ = т. 10) и ($[A_{tbc}B_{rac}C_{tab}]^{rabc+}$ = $ТЗК_{n(bas)}$ = т. 11). Из этого следует, что (k = 0) и n(bas) = 1. Следовательно, любой гомолог или обе ветви искомой *p*-группы ГС определятся согласно (6), (7) и (27):

ветвь ХС р-группы ГС –

$$\left(\mathrm{A}_{tbc}\ \mathrm{B}_{rac}\mathrm{C}_{(t+r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)=1}} = \text{ т. } 10\right)\ (\mathrm{n}-1)\mathrm{A}_{\mathrm{rbc}}\mathrm{C}_{\mathrm{rab}} = \mathrm{A}_{\{t+r(\mathrm{n}-1)\}\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{\{t+r\mathrm{n}\}\mathrm{ab}} \tag{30}$$

ветвь ЗК р-группы ГС –

$$\left(\left[\mathrm{A}_{tbc}\ \mathrm{B}_{rac}\mathrm{C}_{tab}\right]^{\mathrm{rabc+}} = \mathrm{ТЗ}\ \mathrm{K}_{\mathrm{n(bas)=1}} = \mathrm{T.11}\right) + (\mathrm{n}-1\ \mathrm{A}_{rbc}\mathrm{C}_{rab} = \left[\mathrm{A}_{\{t+r(_{\mathrm{n}-1})\}\mathrm{b}c}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t-k*r+(\mathrm{n}-1)*r)\mathrm{ab}}\right]^{r\mathrm{abc+}} \tag{31}$$

2) в случае, когда имеет место неравенство ($k{\cdot}r < t$), для определения состава первых гомологов *вычитать* произведение ($k{\cdot}\Delta_p \equiv k{\cdot}\mathrm{A}_{\mathrm{rbc}}\mathrm{C}_{\mathrm{rab}}$) из формул базовых кластеров ($\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +\ r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т. 10) и ($[\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{t\mathrm{ab}}]^{\mathrm{rabc+}} = \mathrm{ТЗК}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т. 11) *можно*, т.е. ($0 < k$) . Тогда первые члены $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n}\ =\ 1}$ и $\mathrm{ТЗК}_{\mathrm{n}\ =\ 1}$ искомой *р*-группы ГС определятся выражениями (28) и (29). Любой гомолог или обе ветви искомой *р*-группы ГС в *обобщенном* виде определятся согласно (6), (7), (27), (28) и (29):

ветвь ХС р-группы ГС –

$$\begin{aligned}&(\mathrm{A}(t-k\cdot r)\mathrm{bc_c}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}(t+r-k\cdot r))\ \mathrm{ab} = \\ &= \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n=1}}) + \\ &+ (\mathrm{n}-1)\mathrm{A}_{r\mathrm{bc}}\mathrm{C}_{r\mathrm{ab}} = \\ &= \mathrm{A}_{\{t-k}\cdot r + (\mathrm{n}-1)r\}\}\ \mathrm{bc}\mathrm{B}_{rac}\mathrm{C}_{\{t-k\cdot r+n}r\}\ \mathrm{ab}\end{aligned} \tag{32}$$

ветвь ЗК р-группы ГС –

$$\begin{aligned}&\left(\left[\mathrm{A}_{(t}-kr\right)\mathrm{bc}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(\mathrm{t}-k\cdot r)\mathrm{ab}}\right]^{\mathrm{rabc+}} = \\ &= \mathrm{ТЗ}\ \mathrm{K}_{\mathrm{n=1}}) + (\mathrm{n}-1)\mathrm{A}_{\mathrm{rbc}}\mathrm{C}_{\mathrm{rab}} = \\ &= \left[\mathrm{A}\ \{t-k^{*}r + (\mathrm{n}-1)r\}\ \mathrm{bc}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{\{t-k^{*}r}\ + (\mathrm{n}-1)r\}\ \mathrm{ab}\right]^{r\mathrm{abc+}}\end{aligned} \tag{33}$$

Следует иметь в виду, что согласно пункту 4 для *р*-групп ГС, при ($t \le k{\cdot}r$) кластер $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n}\ =\ 1}$ должен находиться в т. 2, а при ($k{\cdot}r < t$) кластер $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n}\ =\ 1}$ должен находиться на отрезке (т. 2 – $\mathrm{B_cC_b}$) исключая т. 2 и $\mathrm{B_cC_b}$.

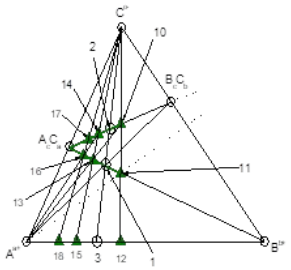

Рисунок 2 - Система ($\mathrm{A}^{a+} – \mathrm{B}^{b+} – \mathrm{C}^{c-}$): р-группа ГС (направление $\mathrm{A_cC_a}$)
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1.2

Примечание: ($т.\ 10 = ТХС_{n(bas)\ =\ 1} = A_{tbc}B_{rac}C_{(t\ +\ r)ab}$), ($т.\ 11 = ТЗК_{n(bas)\ =\ 1} = [A_{tbc}B_{rac}C_{t\ ab}]^{rabc+}$), ($т.\ 12 = ДЗК_{n(bas)\ =\ 1} = [A_{tbc}B_{rac}]^{(t\ +\ r)abc+}$), ($т.\ 13 = ТЗК_{n\ =\ 2} = [A_{(t\ +\ r)bc}B_{rac}C_{(t\ +\ r)ab}]^{rabc+}$), ($т.\ 14 = ТХС_{n\ =\ 2} = A_{(t\ +\ r)bc}B_{rac}C_{(t\ +\ 2r)ab}$, ($т.\ 15 = ДЗК_{n\ =\ 2} = [A_{(t\ +\ r)bc}B_{rac}]^{(t\ +\ 2r)abc+}$), ($т.\ 16 = ТЗК_{n\ =\ 3} = [A_{(t\ +\ 2r)bc}B_{rac}C_{(t\ +2\ r)ab}]^{rabc+}$), ($т.\ 17 = ТХС_{n\ =\ 3} = A_{(t\ +\ 2r)bc}B_{rac}C_{(t\ +\ 3r)ab}$), ($т.\ 18 = ДЗК_{n\ =\ 3} = [A_{(t\ +\ 2r)bc}B_{rac}]^{(t\ +\ 3r)abc+}$)

Сравнивая концентрационные коэффициенты при A^{a+} в формуле базового кластера ($\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +\ r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т.10) и в формуле гомолога в *р*-групп ГС в обобщенном виде $\mathrm{A}_{\{t\ -\ k\cdot r\ +\ (\mathrm{n}\ -\ 1)r\}\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{\{t\ -\ k\cdot r\ +\ \mathrm{n}r\}\mathrm{ab}}$ из (33), можно заметить, что имеет место равенство$\{r{\cdot}\mathrm{n(bas)} - r - k{\cdot}r\} = 0$. Тогда при ($r \ne 0$) получим:

$$k = \{n\ (\mathrm{bas})\ - 1\} \tag{34}$$

Значение *k* определяется в процессе расчета *р*-группы ГС в соответствии с возможностью вычитания произведения ($k{\cdot}\Delta_p \equiv k{\cdot}\mathrm{A}_{r\mathrm{bc}}\mathrm{C}_{r\mathrm{ab}}$) из формулы ($\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +\ r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$): сравниваются $k{\cdot}t$ и *r*. Величины *t*, *r* определяются формулой $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$. Задав величину n можно в соответствии с формулами ($\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +\ r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т.10), (32) и (34) рассчитать формулу любого гомолога $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n}}$, принадлежащего *р*-группе ГС.

3.3.2. Расчет в обобщенном виде формулы *m*-группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) ($\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}} = \mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +\ r)\mathrm{ab}}$)

Пусть кластер $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$, формула которого в обобщенном виде представлена в виде ($\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t\ +r)\mathrm{ab}} = \mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т. 19), взаимодействуя с B^{b+} начинает формировать ГС, которая в этом случае будет принадлежать *m*-группе ГС. При этом, формулы ($\mathrm{ТЗК}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т. 20) и ($\mathrm{ДЗК}_{\mathrm{n(bas)}}$ = т. 21), связанные с $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$ реакцией (2), определяются составом базового кластера $\mathrm{ТХС}_{\mathrm{n(bas)}}$, что описывается следующим уравнением реакции – рис. 3:

$$\begin{aligned}
&\{t\mathrm{bcA}^{a+} + r\mathrm{acB}^{b+} = \\
&= \left([\mathrm{AtbcB}_{\mathrm{rac}}]^{(t+r)\mathrm{abc}+} = \right. \\
&= \text{ ДЗК } \mathrm{K}_{\mathrm{n\ bas}}) = \text{ т. } 21)\ \} + \\
&+ (t+r)\mathrm{abC}^{c-} = \\
&= \{t\mathrm{bcA}^{a+} + r\mathrm{aB_cC_b} = \\
&= \left([\mathrm{A_{tbc}B_{rac}C_{rab}}]^{\mathrm{tabc}+} = \right. \\
&= \mathrm{T}K_{\mathrm{n(\ bas)}} = \mathrm{T}\cdot 20)\} + \mathrm{tabC}^{c-} = \\
&= (\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t+r)\mathrm{ab}} = \\
&= \mathrm{TXC}_{\mathrm{n(\ bas)}} = \mathrm{T}.19)
\end{aligned} \tag{35}$$

Начало формирования *m*-группы ГС на базе ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t\ +r)ab}$= $TXC_{n(bas)}$ = т. 19) характеризуется пересечением отрезков ($TXC_{n(bas)}$ – B^{b+}) и (A^{a+} – B_cC_b) в точке, соответствующей ($T3K_{n(bas)\ +\ 1}$ = т. 22), а также пересечением отрезков {($T3K_{n(bas)\ +\ 1}$ = т. 22) – C^{c-}} и {($ДЗK_{n(bas)\ +\ 1}$ = т. 24)– C^{c-}} с отрезком (A_cC_a – B_cC_b) в точке, соответствующей ($TXC_{n(bas)\ +\ 1}$ = т. 23) – рис.3, что описывается уравнениями реакций – рис. 3:

$$\begin{aligned}
&(\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{r\mathrm{ac}}\mathrm{C}_{(t+r)\mathrm{ab}} = \mathrm{TXC}_{\mathrm{n(bas)=1}} = \\
&= \text{ т. } 19) + t\mathrm{acB}^{b+} = \\
&= t\mathrm{bcA}^{a+} + (t+\underline{r})\mathrm{aB_cC_b} = \\
&= \left([\mathrm{A}t\mathrm{bcB}_{(t+r)}\mathrm{acC}_{(t+r)\mathrm{ab}}]^{t\mathrm{abc}+} = \right. \\
&= \mathrm{T3}K_{n(bas)} + 1 = 2 = \text{ Т. } 22)
\end{aligned} \tag{36}$$

$$\begin{aligned}
&\left([\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{(t+r)}\mathrm{acC}_{(t+r)\mathrm{ab}}]^{t\mathrm{abc}+} = \right. \\
&= \mathrm{T3\ K}_{\mathrm{n(\ bas\ )}} + 1 = 2 = \mathrm{T}.22) + t\mathrm{abC}^{c-} = \\
&= t\mathrm{bA_cC_a} + (t+r)\mathrm{aB_cC_b} = \\
&= \{t\mathrm{bcA}^{a+} + (t+r)\mathrm{acB}^{b+} = \\
&= (\text{ ДЗK n (bas) } + 1 = 2 = \\
&= [\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{(t+r)\mathrm{ac}}]^{(2t+r)\mathrm{abc}+} = \\
&= \text{ т. } 24)\ \} + (t+r)\mathrm{abC}^{c} = \\
&= (\mathrm{A}_{t\mathrm{bc}}\mathrm{B}_{(t+r)}\mathrm{acC}_{(2t+r)}\ \mathrm{ab} = \\
&= \mathrm{TXC}_{n(\ \mathrm{bas}\ )} + 1 = 2 = \text{ Т. } 23).
\end{aligned} \tag{37}$$

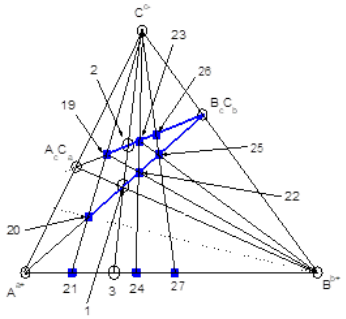

Рисунок 3 - Система (A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}): m-группа ГС (направление B_cC_b)
DOI: https://doi.org/10.18454/CHEM.2024.1.1.3

Примечание: (т. 19 = $TXC_{n(bas)\ =\ 1}$ = $A_{tbc}B_{rac}C_{(t\ +\ r)ab}$), (т. 20 = $T3K_{n(bas)\ =\ 1}$ = $[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+}$), (т. 21 = $ДЗK_{n(bas)\ =\ 1}$ = $[A_{tbc}B_{rac}]^{(t\ +\ r)abc+}$), (т. 22 = $T3K_{n\ =\ 2}$ = $[A_{tbc}B_{(t\ +\ r)ac}C_{(t\ +\ r)ab}]^{tabc+}$), (т. 23 = $TXC_{n\ =\ 2}$ = $A_{tbc}B_{(t\ +\ r)ac}C_{(2t\ +\ r)ab}$, (т. 24 = $ДЗK_{n\ =\ 2}$ = $[A_{tbc}B_{(t\ +\ r)ac}]^{(2t\ +}$

$^{r)abc+}$), (т. 25 = $ТЗК_{n=3}$ = $[A_{tbc}B_{(2t+r)ac}C_{(2t+r)ab}]^{tabc+}$), (т. 26 = $ТХС_{n=3}$ = $A_{tbc}B_{(2t+r)ac}C_{(3t+r)ab}$, (т. 27 = $ДЗК_{n=3}$ = $[A_{tbc}B_{(2t+r)ac}]^{(3t+r)abc+}$)

Формулы Δ_m, $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ для *m*-группы ГС определятся согласно (3), (4), (5), (35), (36) и (37):

$$\begin{aligned}\Delta_m &= \left(A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(2t+r)ab} = \right.\\ &= ТХС_{n\,(bas)+1} = \\ &= \text{т. } 23) - \left(A_{tbc}\ B_{rac}C_{(t+r)ab} = \right.\\ &= ТХС_{n(\,bas\,)} = \text{Т.}19) = \\ &= \left(\left[A_{tbc}B_{(t+r)ac}C_{(t+r)ab}\right]^{tabc+} = \right.\\ &= ТЗ\ K_{n(\,bas\,)+1} = \text{ т. } 22) - \\ &- \left(\left[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}\right]_{tabc+} = \right.\\ &= Т\ K_{n\,(bas)} = \text{ т. } 20) = B_{tac}C_{tab}.\end{aligned} \tag{38}$$

$$ТХС_{n=1} = \left(A_{tbc}\ B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)} = \text{Т.}19\right) - k \cdot B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{(r-k\cdot t)ac}C_{(t+r-k\cdot t)ab} \tag{39}$$

$$ТЗК_{n=1} = \left(\left[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}\right]^{tabc+} = ТЗ\ K_{nbas}\right) = \text{т.}20\right) - k \cdot B_{tac}C_{tab} = \left[A_{tbc}B_{(r-k\cdot t)ac}C_{(r-k\cdot t)ab}\right]^{tabc+} \tag{40}$$

Как видно из выражений (39), (40), (6) и (7) определение состава первых гомологов и формул обеих ветвей искомой *m*-группы ГС зависит от соотношения величин *r* и *k·t*. При этом возможны два варианта:

1) неравенство ($r \le k\cdot t$) при $\{0 < t, r, k\}$ *не позволяет* согласно (4) и (5) получить составы $ТХС_{n=1}$ и $ТЗК_{n=1}$ *путем вычитания* формулы ($\Delta_m \equiv B_{tac}C_{tab}$) из формул ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$ = $ТХС_{n(bas)}$ = т. 19) и ($[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+}$ = $ТЗК_{nbas)}$ = т. 20). Это обстоятельство говорит о том, что (k = 0) и (n(bas) = 1).

Следовательно, обе ветви *m*-группы ГС определятся согласно (6), (7) и (39): *ветвь ХС m-группы ГС* –

$$\left(A_{tbc}\ B_{rac}C_{(t+r)ab} = ТХС_{n(bas)=1} = \text{ т. } 19\right) + (n-1)B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{\{r+t(n-1)\}}ac\ C_{\{r+tn\}ab} \tag{41}$$

ветвь ЗК m-группы ГС –

$$\left(\left[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}\right]^{tabc+} = ТЗ\ K_{n(bas)=1} = \text{Т.}20\right) + (n-1)\ B_{tac}C_{tab} = \left[A_{tbc}B_{\{r+t(n-1)\}ac}C_{\{r+t(n-1)\}ab}\right]^{tabc+} \tag{42}$$

2) в случае, когда имеет место неравенство ($k\cdot t < r$), для определения формул первых гомологов вычитать произведение ($k\cdot\Delta_m \equiv k\cdot B_{tac}C_{tab}$) из состава базовых кластеров ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$ = $ТХС_{n(bas)}$ = т. 19) и ($[A_{tbc}B_{rac}C_{rab}]^{tabc+}$ = $ТЗК_{n(bas)=1}$ = т. 20) можно, т.е. ($0 < k$). Тогда первые члены искомой *m*-группы ГС, определятся выражениями (40) и (41). Обе ветви *m*-группы ГС определятся согласно (6), (7), (39), (40) и(41):

ветвь ХС m-группы ГС –

$$\left(A_{tbc}B_{\{r-k\cdot t\}ac}C_{\{t+r-k\cdot t\}ab} = ТХС_{n=1}\right) + (n-1)B_{tac}C_{tab} = A_{tbc}B_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\cdot t+nt\}ab} \tag{43}$$

ветвь ЗК m-группы ГС –

$$\left(\left[A_{tbc}B_{(r-k\cdot t)ac}C_{(r-k\cdot t)ab}\right]^{tabc+} = ТЗ\ K_{n=1}\right) + (n-1)B_{tac}C_{tab} = \left[A_{tbc}B_{\{r-k\cdot t+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\cdot t+(n-1)t\}ab}\right]^{tabc+} \tag{44}$$

В соответствии с пунктом 4 для *m*-групп ГС, при ($r \le k\cdot t$) кластер $ТХС_{n=1}$, принадлежащий *αm*-ГС, должен находиться в т. 2, а при ($k\cdot t < r$) кластер $ТХС_{n=1}$ должен находиться на отрезке (т. 2 – A_cC_a) исключая т. 2 и A_cC_a.

Сравнивая концентрационные коэффициенты при B^{b+} в ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$ = $ТХС_{n(bas)}$) и в $A_{tbc}B_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\cdot t+nt\}ab}$ из (43) можно заметить, что имеет место равенство $\{t\cdot n(bas) - t - k\cdot t\} = 0$. Тогда при ($t \ne 0$) получим

$$k = \{n(\ bas\ ) - 1\} \tag{45}$$

Значение *k* определяется в процессе расчета ГС в соответствии с возможностью вычитания произведения ($k\cdot\Delta_m \equiv k\cdot B_{tac}C_{tab}$) из формулы ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$= $ТХС_{n(bas)}$): сравниваются *k·t* и *r*. Величины *t*, *r* определяются формулой $ТХС_{n(bas)}$. Задав величину **n** можно в соответствии с формулами ($A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$ = $ТХС_{n(bas)}$ = т.10), (44) и (46) рассчитать формулу любого гомолога $ТХС_n$, принадлежащего *m*-группе ГС.

Расчет m-группы ГС системы (Zn2+ – Ge4+ – P3-) на базе ZnGeP2)

В качестве примера применения на практике полученных выше формул ГС в обобщенном виде рассчитаем формулу *m*-группы ГС, которой принадлежит известное (базовое) ($ТХС_{n(bas)}$ = $ZnGeP_2 \equiv A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$). Внимание к системе ($Zn^{2+}$ – Ge^{4+} – P^{3-}) и, в частности, к $ZnGeP_2$ вызвано тем, что соединение $ZnGeP_2$ обладая кристаллической структурой халькопирита имеет высокоэффективные нелинейно-оптические характеристики, которые используются для параметрического преобразования излучения среднего и дальнего ИК-диапазона, а также для терагерцового излучения [22], [23]. Рассчитанная формула ГС на базе ($ТХС_{n(bas)}$ = $ZnGeP_2$) позволит определить формулы других неизвестных ТХТ-гомологов, которые могут быть потенциальными заменителями соединения $ZnGeP_2$.

При решении поставленной задачи условимся, что гомологи, которые по мере развития *m*-ГС, обогащаются кластером ($Ge_3P_4 \equiv B_cC_b$).

Итак, для ($TXC_{n(bas)} = ZnGeP_2 \equiv A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab}$) получим: $A^{a+} \equiv Zn^{2+}$, $B^{b+} \equiv Ge^{4+}$, $C^{c-} \equiv P^{3-}$, bc = 12, ac = 6, ab = 8, abc = 24, *t*bc = 1, *t* = 1/12, *r*ac = 1, *r* = 1/6, (*t* + *r*)ab = 2, (*t* + *r*) = 2/8. Тогда справедливо следующее:

$$\left(TXC_{n(bas)} = A_{tbc}B_{rac}C_{(t+r)ab} \equiv ZnGeP_2 \equiv Zn_{12/12}Ge_{6/6}P_{16/8}\right) \quad (46)$$

Для того чтобы определить положение базового кластера в *m*-группе ГС, необходимо в соответствии с (38) определить формулу Δ_m (направление Ge_3P_4):

$$\Delta_m = B_{tac}C_{tab} = Ge_6tP_{8t} \equiv Ge_{6/12}P_{8/12} \quad (47)$$

Для определения значения *k* необходимо сравнить формулу ($\Delta_m = Ge_{6/12}P_{8/12}$) с формулой кластера ($TXC_{n(bas)} = Zn_{12/12}Ge_{6/6}P_{16/8}$) из (46): при сравнении можно увидеть, что (*r* = 1/6) > (*t* = 1/12). Следовательно, формулу {$\Delta_m = Ge_{6/12}P_{8/12}$} из формулы ($TXC_{n(bas)} = Zn_{12/12}Ge_{6/6}P_{16/8}$) вычитать можно только один раз. В этом случае (*k* = 1) и {n(bas) = 2}. Тогда формулу $TXC_{n=1}$ получим согласно (39):

$$\left(TXC_{n=1} = A_{tbc}B_{(r-k\cdot t)ac}C_{(t+r-k\cdot t))ab} = Zn_{12/12}Ge_{6/12}P_{16/12} \equiv Zn_6Ge_3P_8\right) \quad (48)$$

Ветвь ХС *m*-группы ГС, которой принадлежит $ZnGeP_2$, можно представить так:

ветвь ХС m-группы ГС –

$$\begin{aligned} &A_{tbc}B_{\{r-kt+(n-1)t\}ac}C_{\{r-k\cdot t+nt\}ab} \equiv \\ &\equiv Zn_{12t}Ge_{3(nt-t+r-t\cdot k)}P_{8\{(nt+r-t\cdot k\}} \equiv \\ &\equiv Zn_{12/12}Ge_{(3n+3-3k)/12}P_{(8n+16-8k)/12} \equiv \\ &\equiv Zn_6Ge_{3n}P_{(n+1)}. \end{aligned} \quad (49)$$

Так как экспериментально полученное в [22] и [23] соединение ($TXC_{n=2} = ZnGeP_2$) в искомой *m*-группе ГС оказалось вторым членом, то учитывая непрерывность ГС кластер ($Zn_6Ge_3P_8 = TXC_{n=1}$) должен существовать. Как видно, в кластере ($TXC_{n=1} = Zn_6Ge_3P_8$) относительное содержание германия меньше, чем в кластере ($TXC_{n=2} = ZnGeP_2$), что при синтезе $Zn_6Ge_3P_8$ может дать некоторые преимущества по сравнению с $ZnGeP_2$ сохраняя основные нелинейные оптические характеристики материала. Согласно (19) формула первого гомолога ($TXC_{n=1}$ = т. 2 = $A_{bc}B_{ac}C_{2ab} = Zn_{12}Ge_6P_{16}$) в *αm*-ГС и формула ($TXC_{n=1} = A_{tbc}B_{(r-k\cdot t)ac}C_{(t+r-k\cdot t))ab} = Zn_{12/12}Ge_{6/12}P_{16/12} \equiv Zn_{12}Ge_6P_{16} \equiv Zn_6Ge_3P_8$) совпадают, что говорит о принадлежности формулы (50) к ветви ХС *αm*-ГС, а базового кластера ($ZnGeP_2 = TXC_{n(bas)=2}$) – к *αm*-ГС.

Сравнение экспериментов (известных из литературы) с результатами расчета ГС

Работоспособность представленного здесь и в [4], [5], [6], [7] способа расчета ГС химических соединений *подтверждено многочисленными экспериментами, взятыми из литературы* [10]: так, если в формуле (24), $A_{bc}B_{nac}C_{(n+1)ab}$, произвести замену $A^{a+} \equiv Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ и т.д., $B^{b+} \equiv Ti^{4+}$, $C^{c-} \equiv O^{2-}$, то для систем ($Na^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$) и ($Li^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$) можно получить следующее:

1) *тринадцать* экспериментально полученных соединений системы ($Na^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$): *n = 1-5* [19], [20], *n = 6* [19], *n = 7, 9* [25], *n = 8, 12, 14, 16* [26], *n = 18* [27].

2) *семь* соединений системы ($Li^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$) подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – TiO_2) – $Li_4Ti^{4+}{}_nO_{2(n+1)}$: *n = 1, 3, 5, 6, 8, 12* [29], *n = 2* [28], *n = 4, 7* [30].

На основе расчетов систем ($Li^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$) и ($Na^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$) можно записать формулу (22) применительно для системы ($M^+ – Ti^{4+} – O^{2-}$), где $M^+ \equiv Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$, так: $M^+{}_4Ti^{4+}{}_nO_{2(n+1)}$ (50)

Полученная здесь формула (50) полностью совпадает с формулой, полученной в работе [20] только на основе эксперимента.

3) при замене $A^{a+} \equiv K^+$, $B^{b+} \equiv V^{5+}$ и $C^{c-} \equiv O^{2-}$ *пять* соединений системы ($K^+ – V^{5+} – O^{2-}$) подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – V_2O_5): $K_{10}V^{5+}{}_{2n}O_{5(n+1)}$: *n = 3, 5, 15, 20, 25* [31], [32], [33];

4) при замене $A^{a+} \equiv Ba^{2+}$, $B^{b+} \equiv Cu^{2+}$ и $C^{c-} \equiv O^{2-}$ *пять* соединений системы ($Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}$) подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития ГС – CuO) – $BaCu^{2+}{}_nO_{n+1}$: *n = 1* [10], [34], [35], [36], *n = 2* [36]; *n = 3, 7* [37]; *n = 4* [10];

5) при замене $A^{a+} \equiv Ba^{2+}$, $B^{b+} \equiv Cu^{2+}$ и $C^{c-} \equiv O^{2-}$ *три* соединения системы ($Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}$) подчиняются рассчитанной формуле (17) (направление развития ГС – BaO) – $Ba_nCu^{2+}O_{n+1}$: *n = 1* [10], [34], [36], 2 [14], [37], **3** [36].

6) при замене $A^{a+} \equiv Fe^{2+}$, $B^{b+} \equiv Fe^{3+}$ и $C^{c-} \equiv O^{2-}$ *пять* соединений системы ($Fe^{2+} – Fe^{3+} – O^{2-}$) подчиняются рассчитанной формуле (22) (направление развития – Fe_2O_3) – $Fe^{2+}{}_3Fe^{3+}{}_{2n}O_{3(n+1)}$: *n = 1-4, 6* [15].

Заключение

До появления работ [4], [5], [6], [7] схемы формирования ГС, которая позволяла бы определять формулы гомологов не проводя экспериментов, не существовало. В настоящей работе на примере системы ($A^{a+} – B^{b+} – C^{c-}$) *впервые в обобщенном виде* показано, что формирование ГС происходит за счет протекания цепи чередующихся химических взаимодействий ХС с положительно заряженными ионами и ЗК с анионом. Как выяснилось, геометрические особенности треугольника, представляющего систему ионов ХЭ, отражают периодическое и закономерное изменение состава ХС и ЗК, что описывается формулой ГС. В основе способа расчета лежит следующее: гомологи, ХС и ЗК, в таком треугольнике находятся на пересечении отрезков, которые связывают различные пары химически взаимодействующих компонент системы, ионов, ХС и ЗК.

Впервые разработанный здесь способ расчета в обобщенном виде *упрощает* процесс получения формул ГС, членом которых является известное (базовое) $TXC_{n(bas)}$. Это продемонстрировано на примере известного кластера $ZnGeP_2$, который применяется в нелинейной оптике.

Для реально существующих химических соединений $ТХС_{n(bas)}$ при замене ионов A^{a+}, B^{b+} и C^{c-} в формулах $\{\Delta_{m(p)} = (ТХС_{n+1} – ТХС_n) = (ТЗК_{n+1} – ТЗК_n)\}$, а также в формулах ветвей ХС и ЗК, которым принадлежит это $ТХС_{n(bas)}$, можно определить формулы до этого неизвестных

ТХС-гомологов с целью получения более подходящих свойств материала по сравнению с $ТХС_{n(bas)}$.

Способ расчета ГС подтвержден многочисленные экспериментально полученные формулами ТХС систем (Na^+ – Ti^{4+} – O^{2-}), (Li^+ – Ti^{4+} – O^{2-}), (K^+ – V^{5+} – O^{2-}) и (Ba^{2+} – Cu^{2+} – O^{2-}).

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. Фок В.А. Начала квантовой механики / В.А. Фок. — М.: Наука, 1976
2. 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.
3. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — V. 81. — N. 3. — P. 385-390. — DOI: 10.1103/PhysRev81.385
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Ундалов Ю. К. Гомологические серии химических соединений: трех компонентные системы (Li^+– $Ti4^+$– O^{2-}), (Na^+– $Ti4^+$– O^{2-}), (K^+– $V5^+$– O^{2-}), (Ba^{2+}– Cu^{2+}– O^{2-}) и четырех компонентная система {Li^+– Fe^{2+}– $(PO_4)^{3-}$} / Ю. К. Ундалов, Е. И. Теруков, Д.В. Агафонов, А. В. Бобыль // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2021. — № 59(85). — С. 26-36. — DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36
8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. — М.: Высшая школа, 1976.
9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. — М.: МГУ, 1987.
10. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология / Л.М. Ковба. — М.: Знание, 1988.
11. Butlerov A. On the Chemical Structure of Substances / A. Butlerov // Scientific Notes of Kazan University (Dep.: Physical, Mathematical and Medical Sciences). — 1862. — Iss. 1. Depart. 1. — P. 1.
12. Goodman C.H.L. A New Group of Compounds with Diamond Type (Chalcopyrite) Structure / C.H.L. Goodman // Nature. — 1957. — V. 179. — N. 16. — P. 828. — DOI: 10.1038/179828b0
13. Полупроводники А11 В1VCV2 / Под общей редакцией Горюновой Н.А. и Валова Ю.А. — М.: Советское Радио, 1974. — 376 с.
14. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н.А. Горюнова. — 1968. — М.: Советское Радио, 1968.
15. Klinkova L.A. On the Existence of a Homologous Series of BamCum+nOy Oxides with the Cubic Structure of the BaCuO2 Oxide / L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2010. — V. 470. — P. 206. —DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013
16. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion Deficiend LaNiO3 / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsh. A. — 1975. — V. B30. — N.18. — P. 1092-1093.
17. 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 Matereals. — 2020. — V. 8. — P. 091112. — DOI: 10.1063/5.0018934
18. 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
19. Савченко В.Ф. Синтез и электрические свойства двойного оксида лантана и никеля / В.Ф. Савченко, И.Я. Любкина // Неорг. матер. — 1986. — Т. 22. — № 9. — С. 1483 -1486.
20. Bykova T. Structural Complexity of Simple Fe2O3 at High Pressures and Temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia [et al.] // Nature Communication. — 2016. — V. 7. — P. 10661. — DOI: 10.1038/neomms10661
21. Ruddbesden S.N. The Compound Sr3Ti2O7and Its Structure / S.N. Ruddbesden, P. Popper // Acta Crystallogr. — 1958. — V. 11. — N. 1. — P. 54-55. — DOI: 10.1107/S0365110X58000128
22. Magneli A. Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series MenO3n – 1 / A. Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlborg [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1955. — V.9. — N. 8. — P.1382-1390. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382
23. Andersson S. Phase Analysis Studies on the Titanium-oxygen System / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1957. — V.11. — N. 10. — P. 1641-1652. —DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641

24. Andersson S. Studies on Vanadium Oxides / S. Andersson // Acta Chem. Scand. — 1954. — V. 8. — N. 9. — P. 1599-1606. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599

25. Gado P. Wolfram Tantalum and Wolfram Niobium Oxides of the MnO3n – 2 (ReO3) Series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // Acta Chem. Scand. — 1965. — V. 19. — N. 8. — P. 2010-2011. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010

26. Du M.-H. Zero-dimensional Metal Oxide Li4TiO4 / M.-H. Du // J. Materials Chemistry C. — 2019. — V. 7. — N. 19. — P. 5710-5715. — DOI: 10.1039/C9TC00197B

27. Beznosikov V.V. Crystal Chemistry and Prediction of New Compounds ABX6 / V.V. Beznosikov // J. Structural Chem. — 1991. — V. 32. — P. 3.

28. West R. Solid State Chemistry and Its Application / R. West. — 2nd ed. — New York.

29. Rao R.P. Preparation, Temperature Depend on Structural, Molecular Dynamics Simulations Studies and Electrochemical Properties of LiFePO4 / R.P. Rao, M.V. Reddy, S. Adams [et al.] // Mater. Res. Bulletin. — 2015. — V. 66. — P. 71 – 75. — DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.019

30. El-Naggar I.M. Synthesis and Sorption Behavior of Some Radioactive Nuclides on Sodium Titanate as Cation Exchanger / I.M. El-Naggar, E. Mowafy // Adsorption. — 2002. — V. 87. — N. 3. — P. 225-234. — DOI: 10.1023/A:1021212617839

31. Clearfield A. Preparation, Structure, and Ion-exchange Properties of Na4Ti9O20 / A. Clearfield, J. Lehto // J. Solid State Chem. — 1988. — V. 73. — P. 98-106.

32. Dion M. The Tetratitanates M2Ti4O9 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag) / M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux // J. Inorg. Nucl.Chem. — 1978. — V. 140. — P. 917-918.

33. Wadsley A.D. The Crystal Structure of Na2Ti7O15an Ordered Intergrowth of Na2Ti6O13 and 'Na2Ti8O17' / A.D. Wadsley, W.G. Mumme // Acta. Cryst. — 1968. — V. B24. — P. 392-396. —DOI: 10.1107/S0567740868002426

34. Bando Y. Combination of Convergent-beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imagin in a Structure Determination of Na2Ti9O19 / Y. Bando // Acta. Cryst. — 1982. — V. A38. — P. 211-214.

35. Kataoka K. Crystal Growth and Structure Refinement of Monoclinic Li2TiO3 / K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2009. — V. 44. — N. 1. — P. 168-172. —DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.03.015

36. Лучинский Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. — М.: Химия, 1971. — 472 с.

37. Ting–Feng Yi. Recent Advances of Li4Ti5O12 as Promising Next Generation Anode Material for High Power Lithium-ion Batteries / Ting–Feng Yi, Zhuang-Yuan Yang and Ying Xie // J. Mater. Chem. A. — 2015. — V. 3. — P. 5750-5777. — DOI: 10.1039/c4ta06882c.

38. Фотиев А.А. Ванадаты / А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. — М.: Наука, 1988. — 267 с.

39. An J.N. Surfactant-free Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-crystal K2V8O21 Nanobelts / J.N. An, Y. Xu, L. Zhen [et al.] // Ceram. International. — 2010. — V. 36. — N. 6. — P.1825-1829.

40. Hawthorne F.C. The Crystal Chemistry of the M+VO3 (M+ = Li, Na, K, NH4, Tl, Rb and Cs) Pyroxenes / F.C. Hawthorne, C. Calvo // J. Solid State Chem. — 1977. — V. 22. — N. 1. — P. 157-170.

41. Poulus E.F. The Crystal Structure of BaCuO2 / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // J. Solid State Chem. — 1991. — V. 90. — N. 1. — P. 17-26. — DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F

42. Jiang X.P. The Crystal Growth of Y – Ba – Cu – O by Laser Floating Zone Melting / X.P. Jiang, J.G. Huang, Y. Yu [et al.] // Supercond. Sci. Technol. — 1988. — V. 1. — N. 2. — P. 102-106. — DOI: 10.1088/0953-2048/1/2/012

43. Maeda M. The Phase Diagram of the YO1.5 – BaO – CuO Ternary System and Growth of YBa2Cu3O7 Single Crystals / M. Maeda, M. Kadoi, T. Ikeda // Jpn. J. Appl. Phys. — 1989. — V. 28. — N. 8. — P. 1417-1420. — DOI: 10.1143/JJAP.28.1417

44. Shun-Ru Zhang. Electronic Structure, Chemical Bonding and Optical Properties of the Nonlinear Optical Crystal ZnGeP2 by First-principles Calculations / Shun-Ru Zhang, L.H. Xie, S.D. Ouyang [et al.] // Phys. Scr. — 2016. — V. 91. — P. 015801 (6pp). — DOI: 10.1088/0031-8949/91/1/015801

45. Zandbergen H.W. The Structure of BaCu3O4 Particles Occurring on Thin HoBa2Cu3O7 Films Prepared by MOCVD / H.W. Zandbergen, J. Jansen, V.L. Svetchnikov [et al.] // Physica C: Superconductivity and Its Applications. — 1999. — V. 328. — N. 3-4. — P. 211. — DOI: 10.1016/S021-4534(99)00537-7

Список литературы на английском языке / References in English

1. Fok V.A. Nachala kvantovoj mekhaniki [The Beginnings of Quantum Mechanics] / V.A. Fok. — M.: Nauka, 1976 [in Russian]

2. 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.

3. Slater J.C. A Simplification of the Hartree-Fock Method / J.C. Slater // Phys. Rev. — 1951. — V. 81. — N. 3. — P. 385-390. — DOI: 10.1103/PhysRev81.385

4. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, formirovanie gomologicheskih serij soedinenij [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Formation of Homologous Series of Compounds] / YU. K. Undalov // ZHNH. — 1998. — V. 43. — № 9. — P. 1561-1564 [in Russian].

5. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, raschet formul gomologicheskih serij [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component Systems, Calculation of Formulas of Homological Series] / YU. K. Undalov // ZHNH. — 1999. — V. 44. — № 8. — P. 1389-1392 [in Russian].

6. Undalov YU. K. Prognozirovanie formul mnogokomponentnyh himicheskih soedinenij: trekhkomponentnye sistemy, sravnenie rascheta s eksperimentom [Prediction of Formulas of Multicomponent Chemical Compounds: Three-component

Systems, Experimental Calculation Comparisons] / YU. K. Undalov // ZHNH. —1999. — V. 44. — № 9. — P. 1557-1560 [in Russian].

7. Undalov YU. K. Gomologicheskie serii himicheskih soedinenij: trekh komponentnye sistemy (Li^{+}– $Ti4^{+}$– O^{2-}), (Na^{+}– $Ti4^{+}$– O^{2-}), (K^{+}– $V5^{+}$– O^{2-}), (Ba^{2+}– Cu^{2+}– O^{2-}) i chetyrekh komponentnaya sistema {Li^{+}– Fe^{2+}– $(PO_4)^{3-}$} [Homologous Compounds: Three–component Systems (Li^{+}– $Ti4^{+}$– O^{2-}), (Na^{+}– $Ti4^{+}$– O^{2-}), (K^{+}– $V5^{+}$– O^{2-}), (Ba^{2+}– Cu^{2+}– O^{2-}) and a Four–component System {Li^{+}– Fe^{2+}– $(PO_4)^{3-}$}] / YU. K. Undalov, E. I . Terukov, D.V. Agafonov, A. V. Bobyl' // Izvestiya SPbGTI (TU) [Proceedings of SPbSTI (TU)]. — 2021. — № 59(85). — P. 26-36. — DOI: 10.36807/1998-9849-2021-59-85-26-36 [in Russian]

8. Eremin E.N. Osnovy himicheskoj kinetiki [Fundamentals of Chemical Kinetics] / E.N. Eremin. — M.: Higher education, 1976 [in Russian].

9. Urusov V.S. Teoreticheskaya kristallohimiya [Theoretical Crystal Chemistry] / V.S. Urusov. — M.: MSU, 1987 [in Russian].

10. Kovba L.M. Stekhiometriya, defekty v kristallah i strukturnaya gomologiya [Stoichiometry, Defects in Crystals and Structural Homology] / L.M. Kovba. — M.: Znanie, 1988 [in Russian].

11. Butlerov A. On the Chemical Structure of Substances / A. Butlerov // Scientific Notes of Kazan University (Dep.: Physical, Mathematical and Medical Sciences). — 1862. — Iss. 1. Depart. 1. — P. 1.

12. Goodman C.H.L. A New Group of Compounds with Diamond Type (Chalcopyrite) Structure / C.H.L. Goodman // Nature. — 1957. — V. 179. — N. 16. — P. 828. — DOI: 10.1038/179828b0

13. Poluprovodniki [Semiconductors] A11 B1VCV2 / ed. by Goryunova N.A. and Valov YU.A. — M.: Sovetskoe Radio, 1974. — 376 p. [in Russian]

14. Goryunova N.A. Slozhnye almazopodobnye poluprovodniki [Complex Diamond-like Semiconductors] / N.A. Goryunova. — 1968. — M.: Sovetskoe Radio, 1968 [in Russian].

15. Klinkova L.A. On the Existence of a Homologous Series of BamCum+nOy Oxides with the Cubic Structure of the BaCuO2 Oxide / L.A. Klinkova, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2010. — V. 470. — P. 206. —DOI: 10.1016/j.physc.2010.09.013

16. Gay P.L. Vacancy Ordering in Anion Deficiend LaNiO3 / P.L. Gay, C.N.R. Rao // Z. Naturforsh. A. — 1975. — V. B30. — N.18. — P. 1092-1093.

17. 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 Matereals. — 2020. — V. 8. — P. 091112. — DOI: 10.1063/5.0018934

18. 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

19. Savchenko V.F. Sintez i elektricheskie svojstva dvojnogo oksida lantana i nikelya [Synthesis and Electrical Properties of Double Lanthanum and Nickel Oxide] / V.F. Savchenko, I.YA. Lyubkina // Neorg. mater. [Non-organic Materials] — 1986. — V. 22. — № 9. — P. 1483 -1486 [in Russian].

20. Bykova T. Structural Complexity of Simple Fe2O3 at High Pressures and Temperatures / T. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia [et al.] // Nature Communication. — 2016. — V. 7. — P. 10661. — DOI: 10.1038/neomms10661

21. Ruddbesden S.N. The Compound Sr3Ti2O7and Its Structure / S.N. Ruddbesden, P. Popper // Acta Crystallogr. — 1958. — V. 11. — N. 1. — P. 54-55. — DOI: 10.1107/S0365110X58000128

22. Magneli A. Studies on Molybdenum and Molybdenum Wolfram Oxides of the Homologous Series MenO3n – 1 / A. Magneli, B. Blomberg, H.L. Kihlborg [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1955. — V.9. — N. 8. — P.1382-1390. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.09-1382

23. Andersson S. Phase Analysis Studies on the Titanium-oxygen System / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna [et al.] // Acta Chem. Scand. — 1957. — V.11. — N. 10. — P. 1641-1652. —DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641

24. Andersson S. Studies on Vanadium Oxides / S. Andersson // Acta Chem. Scand. — 1954. — V. 8. — N. 9. — P. 1599-1606. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-1599

25. Gado P. Wolfram Tantalum and Wolfram Niobium Oxides of the MnO3n – 2 (ReO3) Series / P. Gado, B. Holmberg, A. Magneli // Acta Chem. Scand. — 1965. — V. 19. — N. 8. — P. 2010-2011. — DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010

26. Du M.-H. Zero-dimensional Metal Oxide Li4TiO4 / M.-H. Du // J. Materials Chemistry C. — 2019. — V. 7. — N. 19. — P. 5710-5715. — DOI: 10.1039/C9TC00197B

27. Beznosikov V.V. Crystal Chemistry and Prediction of New Compounds ABX6 / V.V. Beznosikov // J. Structural Chem. — 1991. — V. 32. — P. 3.

28. West R. Solid State Chemistry and Its Application / R. West. — 2nd ed. — New York.

29. Rao R.P. Preparation, Temperature Depend on Structural, Molecular Dynamics Simulations Studies and Electrochemical Properties of LiFePO4 / R.P. Rao, M.V. Reddy, S. Adams [et al.] // Mater. Res. Bulletin. — 2015. — V. 66. — P. 71 – 75. — DOI: 10.1016/J.MATERRESBULL.2015.02.019

30. El-Naggar I.M. Synthesis and Sorption Behavior of Some Radioactive Nuclides on Sodium Titanate as Cation Exchanger / I.M. El-Naggar, E. Mowafy // Adsorption. — 2002. — V. 87. — N. 3. — P. 225-234. — DOI: 10.1023/A:1021212617839

31. Clearfield A. Preparation, Structure, and Ion-exchange Properties of Na4Ti9O20 / A. Clearfield, J. Lehto // J. Solid State Chem. — 1988. — V. 73. — P. 98-106.

32. Dion M. The Tetratitanates M2Ti4O9 (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag) / M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux // J. Inorg. Nucl.Chem. — 1978. — V. 140. — P. 917-918.

33. Wadsley A.D. The Crystal Structure of Na2Ti7O15an Ordered Intergrowth of Na2Ti6O13 and ‘Na2Ti8O17’ / A.D. Wadsley, W.G. Mumme // Acta. Cryst. — 1968. — V. B24. — P. 392-396. —DOI: 10.1107/S0567740868002426

34. Bando Y. Combination of Convergent-beam Electron Diffraction and 1 MeV Structure Imagin in a Structure Determination of Na2Ti9O19 / Y. Bando // Acta. Cryst. — 1982. — V. A38. — P. 211-214.

35. Kataoka K. Crystal Growth and Structure Refinement of Monoclinic Li2TiO3 / K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2009. — V. 44. — N. 1. — P. 168-172. —DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.03.015

36. Luchinskij G.P. Himiya titana [Chemistry of Titanium] / G.P. Luchinskij. — M.: Himiya, 1971. — 472 p. [in Russian]

37. Ting–Feng Yi. Recent Advances of Li4Ti5O12 as Promising Next Generation Anode Material for High Power Lithium-ion Batteries / Ting–Feng Yi, Zhuang-Yuan Yang and Ying Xie // J. Mater. Chem. A. — 2015. — V. 3. — P. 5750-5777. — DOI: 10.1039/c4ta06882c.

38. Fotiev A.A. Vanadaty [Vanadates] / A.A. Fotiev, B.V. Slobodin, M.YA. Hodos. — M.: Nauka, 1988. — 267 p. [in Russian]

39. An J.N. Surfactant-free Hydrothermal Synthesis and Characterization of Single-crystal K2V8O21 Nanobelts / J.N. An, Y. Xu, L. Zhen [et al.] // Ceram. International. — 2010. — V. 36. — N. 6. — P.1825-1829.

40. Hawthorne F.C. The Crystal Chemistry of the M+VO3 (M+ = Li, Na, K, NH4, Tl, Rb and Cs) Pyroxenes / F.C. Hawthorne, C. Calvo // J. Solid State Chem. — 1977. — V. 22. — N. 1. — P. 157-170.

41. Poulus E.F. The Crystal Structure of BaCuO2 / E.F. Poulus, G. Miehe, H. Fuess [et al.] // J. Solid State Chem. — 1991. — V. 90. — N. 1. — P. 17-26. — DOI: 10.1016/0022-4596(91)90166-F

42. Jiang X.P. The Crystal Growth of Y – Ba – Cu – O by Laser Floating Zone Melting / X.P. Jiang, J.G. Huang, Y. Yu [et al.] // Supercond. Sci. Technol. — 1988. — V. 1. — N. 2. — P. 102-106. — DOI: 10.1088/0953-2048/1/2/012

43. Maeda M. The Phase Diagram of the YO1.5 – BaO – CuO Ternary System and Growth of YBa2Cu3O7 Single Crystals / M. Maeda, M. Kadoi, T. Ikeda // Jpn. J. Appl. Phys. — 1989. — V. 28. — N. 8. — P. 1417-1420. — DOI: 10.1143/JJAP.28.1417

44. Shun-Ru Zhang. Electronic Structure, Chemical Bonding and Optical Properties of the Nonlinear Optical Crystal ZnGeP2 by First-principles Calculations / Shun-Ru Zhang, L.H. Xie, S.D. Ouyang [et al.] // Phys. Scr. — 2016. — V. 91. — P. 015801 (6pp). — DOI: 10.1088/0031-8949/91/1/015801

45. Zandbergen H.W. The Structure of BaCu3O4 Particles Occurring on Thin HoBa2Cu3O7 Films Prepared by MOCVD / H.W. Zandbergen, J. Jansen, V.L. Svetchnikov [et al.] // Physica C: Superconductivity and Its Applications. — 1999. — V. 328. — N. 3-4. — P. 211. — DOI: 10.1016/S021-4534(99)00537-7