

## СТРУКТУРНЫЕ КЛАССЫ С ЕДИНСТВЕННЫМ ОПОРНЫМ КОНТАКТОМ ЦЕПОЧЕЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

© 2023 г. Д. А. Банару<sup>1,\*</sup>, С. М. Аксенов<sup>2</sup>, А. М. Банару<sup>2,3</sup>, К. А. Потехин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр” РАН, Апатиты, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup>Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия

\*E-mail: banaru@geokhi.ru

Поступила в редакцию 17.02.2023 г.

После доработки 24.04.2023 г.

Принята к публикации 28.04.2023 г.

Выведены структурные классы кристаллических структур, состоящих из параллельных друг другу цепочечных структурных единиц (полимеров) и построенных за счет единственного опорного контакта между полимерными цепочками. Всего найдено 43 структурных класса. Сети опорных контактов в них относятся к топологическим типам **sql**, **hxl**, **hcb**, **kgm**, **kgd**, **2,4L2** и к иным типам сетей с двухкоординированными вершинами. Приводятся примеры кристаллических структур неорганических и органических полимеров.

DOI: 10.31857/S0023476123600246, EDN: GIFULX

### ВВЕДЕНИЕ

Сложность какого-либо объекта имеет три разновидности [1]: i) сложность описания (сложность по Шэннону, Реньи, Лемпелю–Зиву и т.д.); ii) сложность создания (временная сложность алгоритма, вычислительная сложность, глубина сложности по Беннетту и др.); iii) степень организации (стохастическая сложность, иерархическая сложность, топологический размер машинного эпсилон и др.). Применительно к кристаллической структуре к сложности разновидности (i) относится комбинаторная сложность по С.В. Кривовичеву [2], разные варианты ее модификации и дополнения [3–5]. Алгоритмическая сложность кристаллических структур пока изучена только для отдельных групп минералов [6] на основе их сходства с клеточными автоматами [7]. К сложности разновидности (ii) можно также отнести число *опорных, структурообразующих* контактов [8], образованных структурными единицами кристалла и сохраняющихся при некоторых фазовых переходах. Будем считать термины “опорный” и “структурообразующий” синонимами, хотя на этот счет могут существовать другие мнения.

Наиболее детально структурообразующие контакты изучены в молекулярных кристаллах [9–11], где для их выявления применяли подход, основанный на анализе межатомных взаимодействий методом атом-атомных потенциалов [12].

Минимальный набор структурообразующих контактов можно задать в виде нечеткого подмножества всех контактов, реализованных в структуре [13]. Верхняя граница числа контактов в наборе обеспечивается существованием радиуса правильности кристалла, рассматриваемого как система точек Делоне [14]. Известно, что всякая система точек Делоне становится правильной ([15] и ссылки в ней), если все точки этой системы равно окружены в пределах некоторого радиуса, называемого радиусом правильности. Согласно локальным теоремам, для трехмерных систем Делоне радиус правильности в наиболее общем случае составляет  $10R$  [16], а при условии локальной центросимметричности окружения –  $2R$  [17], где  $R$  – верхний предел расстояния от любой точки пространства до ближайшей точки системы.

В строгом и не вполне химическом смысле под контактом понимается пара соседних структурных единиц кристалла. Соседство пары параллельных слоев всегда очевидно, соседство цепочечных либо островных строительных единиц, таких как молекулы, очевидно далеко не всегда. В трудных случаях его можно установить по наличию общей граничной поверхности полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [18] у соседних структурных единиц, что реализовано в алгоритмах программного комплекса ToposPro [19, 20]. Анализ телесных углов, отвечающих граням ПВД,

**Таблица 1.** Значения  $|U(G_2^2)|$  для плоских групп [51]

$ U(G_2^2) $	$G_2^2$
2	$p1, pg, cm, p2gg, p4, p4gm, p3, p31m, p6, p6mm$
3	$p2, pm, p2mg, c2mm, p4mm, p3m1$
4	$p2mm$

позволяет также выявлять в кристаллической структуре опорные контакты [21–25], хотя утверждение о том, что чем больше телесный угол, тем больше энергия взаимодействия, хорошо подходит для органических структур только в отсутствие специфических взаимодействий, например для кристаллических углеводов [26].

Химические связи внутри структурных единиц не могут быть более слабыми, чем между структурными единицами. Строительный блок, состоящий из структурной единицы и ее контактов, в модульном подходе [27, 28] считается модулем, однако математическое определение модуля отсутствует как в минералогии [6], так и в математической кристаллографии [29]. Рассматривают также выделение строительных блоков в структурах, допускающих отображение в объединение спиральных упаковок тетраэдров. Таким блоком является тетраблок, определяемый минимальной конечной проективной плоскостью и представляющий собой семивершинное объединение четырех тетраэдров с общими гранями [30–32].

В молекулярных кристаллах минимально необходимое число симметрически независимых контактов, обеспечивающих трехмерный каркас межмолекулярных взаимодействий при заданных  $Z'$  и  $Z''$  ( $Z''$  – число занятых молекулами орбит [33],  $Z'$  – число молекул в симметрически независимой части ячейки), зависит только от пространственной группы кристалла [34] и является инвариантом его структурного класса (СК) по Бельскому–Зоркому [35]. В общем случае любую систему контактов между структурными единицами можно описать обобщенным СК вида  $G_m^n$ ,  $Z = k\left(\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n\right)$ , где  $G_m^n$  –  $n$ -мерная группа симметрии, периодическая в  $m \leq n$  измерениях,  $G_{0,i}^n$  –  $n$ -мерная точечная группа симметрии (стабилизатор) позиции молекул, занимающих  $i$ -ю орбиту. При  $m = 0$  исходная группа симметрии вырождается в точечную группу, однако структурный класс не теряет свой первоначальный смысл. Система всех контактов в молекулярном кристалле описывается группой  $G_3^3$ .

Операции симметрии, входящие во множество  $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$ , порождают некоторую группу  $\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle$ , которая может быть как точечной, так и периодической не более чем в  $m$  измерениях. Например, у одномерной группы симметрии  $G_1^1$  с отражением в точке  $p1m$  есть три позиции Уайкова со стабилизаторами  $G_0^1$ :  $c$  (стабилизатор 1),  $b$  и  $a$  (стабилизаторы  $m$ ). Очевидно, что  $\langle m_a, 1 \rangle = m_a$ ,  $\langle m_b, 1 \rangle = m_b$ , однако  $\langle m_a, m_b \rangle = p1m$ . Пусть  $\left| U\left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle\right) \right|$  – мощность минимального порождающего подмножества группы  $\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle$ ,  $|U(G_m^n)|$  – мощность минимального порождающего подмножества исходной группы. Если существует  $U(G_m^n)$ :  $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \subset U(G_m^n)$ , наименьшее возможное число порождающих СК операций симметрии равно

$$\inf(CN'_{\text{crit}}) = |U(G_m^n)| + Z'' - 1 - \left| U\left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle\right) \right|. \quad (1)$$

За каждую порождающую СК операцию симметрии отвечает некоторый опорный контакт. Реальное число опорных контактов в молекулярных кристаллах более чем в половине случаев совпадает с точной нижней границей, задаваемой (1), а в остальных случаях превышает ее на 1 или 2 [36]. Особый интерес представляют структуры (не только молекулярные), у которых  $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$ , т.е. которые могут быть построены за счет единственного опорного контакта. Для групп  $G_3^3$  существуют 160 моносистемных ( $Z'' = 1$ ) и 244 бисистемных ( $Z'' = 2$ ) СК данного типа [37]. Система контактов между параллельными слоями описывается группами  $G_1^1$ , для которых согласно (1)  $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$  реализуется только в трех СК:  $p1, Z = 1(m)$ ;  $p1m, Z = 1(m)$  и  $p1m, Z = 2(m^2)$ . В настоящей работе осуществлен вывод всех СК при  $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$  для групп  $G_2^2$ . Такими группами, в частности, описываются колончатые мезофазы [38–40], некоторые из которых, например  $\text{Col}_{\text{hex}}$  и  $\text{Col}_{\text{squ}}$ , вне зависимости от химического состава построены за счет ровно одного опорного контакта. Группы  $G_2^2$  довольно давно привлекают внимание специалистов, занимающихся исследованием самоподобного роста периодических графов, в частности В.Г. Журавлева [41, 42], А.В. Шутова [43–45] и других [46, 47], а также исследованием самоподобного роста тайлингов, в том числе полимино [48–50]. В [51] были найдены точные значения  $|U(G_2^2)|$  (табл. 1).

### КОНТАКТЫ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЦЕПОЧЕК

Если кристалл состоит из цепочечных структурных единиц, параллельных друг другу и идущих по направлению  $[hkl]$ , то проекция кристаллической структуры вдоль этого направления представляет собой двумерный кристалл, задаваемый группой  $G_2^2$ . В качестве примера рассмотрим орторомбическую структуру  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> [52], кристаллизующуюся в пр. гр.  $Pnmm$  и состоящую из цепочек, параллельных  $[001]$  (рис. 1а). В [52] обсуждались изменения кристаллической структуры при изменении температуры монокристаллического образца в широком интервале температур и установлено, что геометрические параметры цепочки при этом изменяются незначительно. Даже при переходе  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> в  $\delta$ -фазу при 504°C цепочки сохраняются, а изменяется только их взаимное расположение.

В структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> все атомы Pd занимают одну позицию  $a$  со стабилизатором  $2/m$ , все атомы Cl – одну позицию  $g$  со стабилизатором. Таким образом, если в качестве структурных единиц выбирать атомы, то структура относится к СК  $Pnmm$ ,  $Z = 6(2/m; m)$ . Слабо связанные друг с другом параллельные цепочки сохраняют ту поступательную степень свободы вдоль своего направления, реализация которой никак не препятствует формированию эквивалентных межцепочечных контактов. Подстройка цепочек друг под друга в вертикальном направлении для минимизации потенциальной энергии взаимодействия не меняет матрицу вращения (собственного либо несобственного), но влияет на величину сдвига в составе операции симметрии, преобразующей цепочки друг в друга. При построении двумерной проекции все вертикальные сдвиги исчезают, но сдвиги в горизонтальном направлении сохраняются. Таким образом, в структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> плоскости  $n$  при проецировании превращаются в плоскости скользящего отражения с горизонтальным сдвигом (рис. 1б).

В отличие от  $G_3^3$  группа  $G_2^2$  не должна содержать операций симметрии, ревертирующих цепочку (аналоги  $\rho$ -операций в слоистых структурах [53]), поэтому соответствующие им несобственные вращения в  $G_2^2$  могут заменяться на собственные, и наоборот. Так, центр инверсии всегда заменяется на вертикальную поворотную ось 2, горизонтально расположенная ось 2 – на вертикальную плоскость  $m$ , и т.д. В результате таких преобразований в структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> двумерный СК  $p2gg$ ,  $Z = 2(2)$ , в котором стабилизатор 2 отвечает позиции проекций цепочек. Очевидно, что классы эквивалентности контактов между цепочками в группах  $G_3^3$  и  $G_2^2$  совпадают. Проекции контакти-

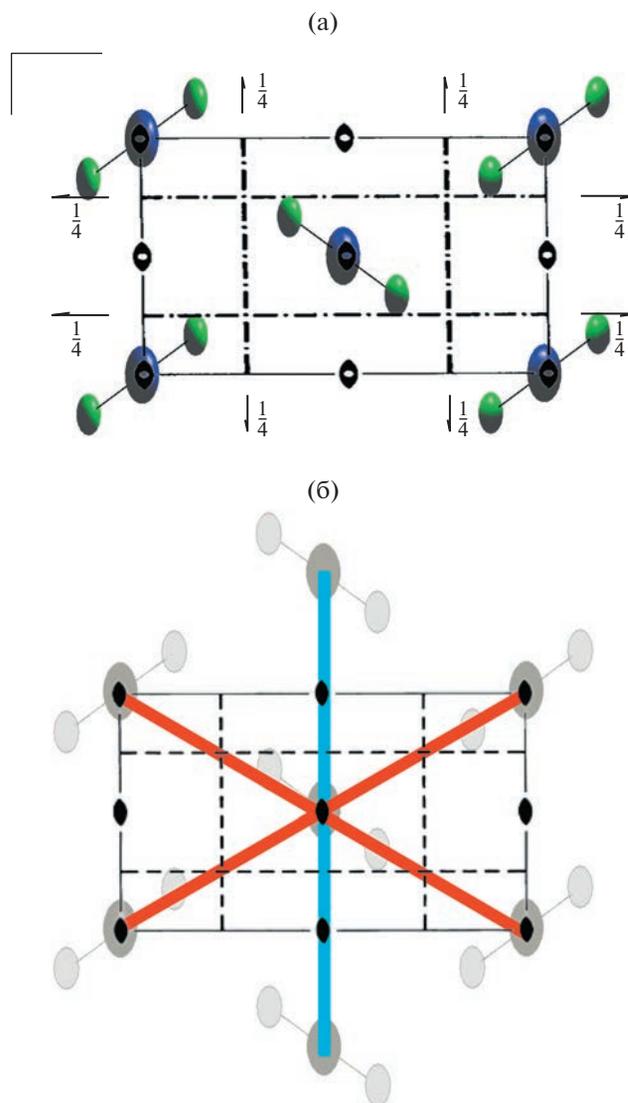


Рис. 1. Кристаллическая структура PdCl<sub>2</sub>. Схема проекции вдоль  $[001]$  (а) и группа симметрии контактов цепочек PdCl<sub>2</sub> (б). Атомы Pd показаны синим цветом, атомы Cl – зеленым.

рующих цепочек можно соединить ребрами и получить сеть определенного топологического типа. Число классов эквивалентности ребер сети определяется числом орбит группы  $G_2^2$ , занятых серединами ребер. В структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> таких классов эквивалентности два (рис. 1б), несмотря на то что идеализированная сеть того же типа  $hxl$  [54] (плотнейший шаровой слой) имеет всего один сорт ребер. Согласно формуле (1) и табл. 1, в структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>  $\text{inf}(CN'_{\text{crit}}) = 2 + 1 - 1 - 1 = 1$ , т.е. цепочки можно соединить в односвязную сеть посредством лишь одного симметрически уникального контакта (на рис. 1б этот контакт соответствует действию плоскости  $g$ , и такая сеть от-

**Таблица 2.** Атомы, имеющие общую грань ПВД с исходным атомом Cl (координаты 0.3434 0.6306 0.5000) в структуре  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$d, \text{Å}$	$\Omega, \%$
Pd1	0.5000	0.5000	0.0000	2.3250	19.86
Pd1	0.5000	0.5000	1.0000	2.3250	19.86
Cl1	0.6566	0.3694	0.5000	3.2758	0.16
Cl1	0.3434	0.6306	-0.5000	3.3002	6.09
Cl1	0.3434	0.6306	1.5000	3.3002	6.09
Cl1	0.8434	0.8694	0.0000	3.7896	7.34
Cl1	0.8434	0.8694	1.0000	3.7896	7.34
Cl1	-0.1566	0.8694	0.0000	3.7896	7.34
Cl1	-0.1566	0.8694	1.0000	3.7896	7.34
Cl1	1.3434	0.6306	0.5000	3.9855	4.54
Cl1	-0.6566	0.6306	0.5000	3.9855	4.54
Pd1	-0.5	0.5000	0.0000	4.0392	3.36
Pd1	-0.5	0.5000	1.0000	4.0392	3.36
Cl1	-0.3434	0.3694	0.5000	4.0823	2.32
Pd1	0.0000	1.0000	0.5000	4.4966	0.46

носится к типу **sql** (плотный шаровой слой). Следовательно, СК  $p2gg, Z = 2(2)$ , является одним из СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек. У ПВД атома хлора телесный угол, отвечающий контакту Cl–Cl в составе данного опорного контакта ( $\Omega = 7.34\%$  от  $4\pi$  ср), является вторым по значению после координационной связи Pd–Cl внутри цепочек ( $\Omega = 19.86\%$ ) (табл. 2).

Рассмотрим другой пример – кристаллическую структуру орторомбической модификации полиэтилена [55], в которой расположение атомов отвечает СК  $Pnma, Z = 12(m^3)$  (атомы H занимают две позиции  $c$ , атомы C – одну позицию  $c$  со стабилизатором  $m$ ) (рис. 2а). Цепочки, идущие вдоль [010], проецируются в тот же самый СК  $p2gg, Z = 2(2)$ , с единственным опорным контактом (рис. 2б). Как показал расчет нелокальной корреляционной энергии методом vdW-DF, пара сегментов цепочек полиэтилена, чьи проекции связаны действием плоскостей  $g$ , имеет  $E_c^{nl} = 60$  мэВ, в то время как пара таких же по длине сегментов ближайших молекул, связанных трансляцией, всего 34 мэВ [56], что косвенно свидетельствует об обоснованности выделения опорного контакта в структуре.

## ПОИСК СТРУКТУРНЫХ КЛАССОВ

Аналогично трехмерному случаю [37] СК с единственным опорным контактом могут отвечать только топологические типы реберно-транзитивных сетей (все они перечислены в RCSR [54] и имеют один или два сорта вершин) (рис. 3). Этими типами описываются такие известные структурным химикам объекты, как плотный шаровой слой (**sql**), плотнейший шаровой слой (**hxl**), графитовый слой (**hcb**), сеть Кагоме (**kgm**) и дуальная ей сеть (**kgd**). Все сети, кроме последней, при наивысшей возможной симметрии имеют один сорт вершин. Помимо перечисленных топологических типов в искомым СК возможны производные типы, полученные добавлением в исходные сети двухкоординированных мостиковых вершин. Автоматизированный перебор СК по алгоритму, реализованному ранее [37] для трехмерных групп, для плоских групп гораздо труднее реализовать с помощью ToposPro, поскольку этот программный пакет не предназначен для работы непосредственно с двумерными кристаллами и всегда добавляет к кристаллической структуре третье измерение. В связи с этим поиск искомым СК в настоящей работе выполнен вручную. Результаты представлены в табл. 3. Комбинаторно-различимые наборы позиций Уайкова (WP), за-

нимаемых центрами проекций цепей и середины ребер, записаны в соответствии с нотацией, используемой в Международных таблицах по кристаллографии и представленной на Кристаллографическом сервере Бильбао [57].

Из формулы (1) и табл. 1 следует, что при  $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$  вершины плоской сети не могут находиться в общей позиции. Следовательно, в группах  $p1$  и  $pg$ , вообще не имеющих частных позиций, СК искомого типа быть не может. Если сорт вершин сети единственный ( $Z' = 1$ ), то необходимо, чтобы  $|U(G_2^2) - U(G_0^2)| = 1$ . Если сеть имеет вершины двух сортов, они должны занимать разные позиции Уайкова так, чтобы  $|U(\langle \bigcup_{i=1}^2 G_{0,i}^2 \rangle)|$  увеличилось и скомпенсировало увеличение  $Z'$  на единицу. Разумеется, далеко не всякие сочетания частных позиций в общем случае удовлетворяют этому требованию. Так, в группах  $p2$ ,  $pm$  и  $p2mg$ , у которых  $|U(G_2^2)| = 3$ , невозможно  $\inf(CN'_{\text{crit}}) = 1$  при любых сочетаниях занятых частных позиций, несмотря на их наличие. СК искомого типа появляются, начиная только с группы  $cm$ , у которой  $|U(G_2^2)| = 3$  и в которой имеется одна частная позиция Уайкова.

Частные позиции различаются числом степеней свободы (ЧСС), сохраняющих симметрию позиции при поступательном движении структурной единицы или ее вращении. Исследовавший строение молекулярных кристаллов А.И. Китайгородский писал [58]: – “занятие в решетке положения с определенной симметрией тем легче примиряется с требованием минимизации свободного пространства, чем больше степеней свободы сохраняет молекула”, т.е. если молекула занимает положение с симметрией  $m$ , то сохраняет одну вращательную и две поступательные степени свободы, положение с симметрией  $2$  – одну вращательную и одну поступательную,  $mm2$  – одну поступательную степень свободы и т.д. Двумерные “молекулы”, в отличие от трехмерных, в общей позиции имеют не  $3 + 3$  степеней свободы, а всего две поступательных и одну вращательную. Следовательно, в частной позиции плоская “молекула” имеет максимум одну степень свободы (на зеркальной плоскости – поступательную, на поворотной оси – вращательную, в остальных частных позициях ЧСС = 0). Как было сказано выше, у цепочечных структурных единиц поступательная степень свободы вдоль направления цепочек есть всегда, и единственное различие в ЧСС может быть только у двумерных проекций цепочек, которые и являются двумерными “молекулами”. Китайгородский считал, что при прочих равных условиях реализация структуры с

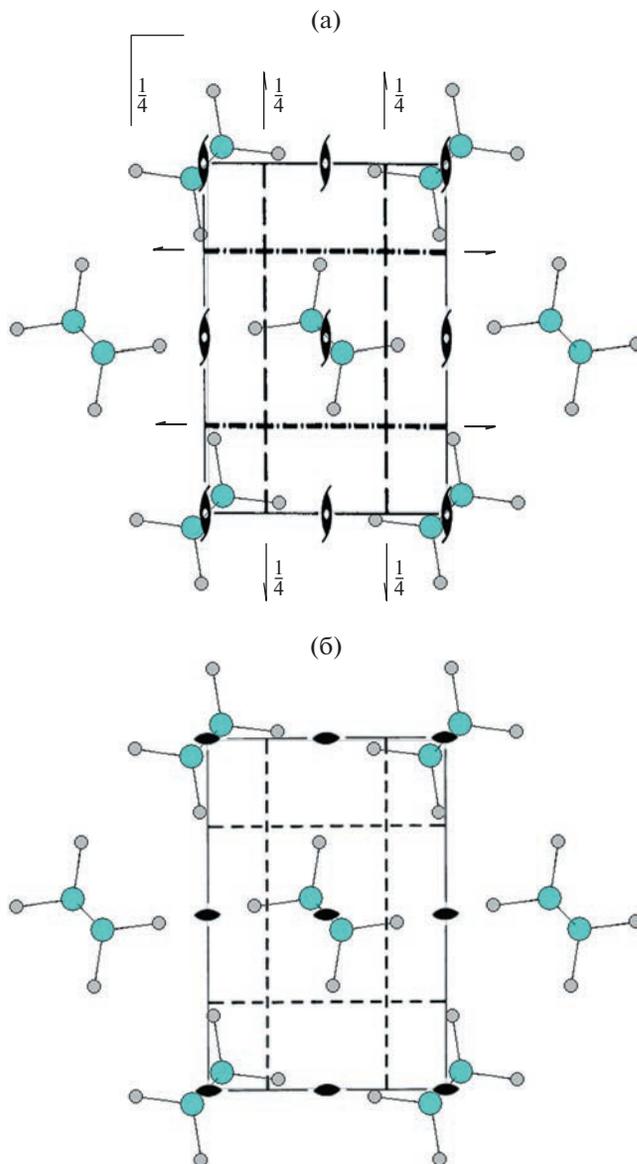


Рис. 2. Кристаллическая структура полиэтилена (орторомбическая модификация), проекция вдоль  $[010]$  (а) и группа симметрии контактов цепочек  $(\text{CH}_2)_\infty$  (б).

большим ЧСС более вероятна. По-видимому, определенное значение должны иметь степени свободы не только молекул, но и межмолекулярных контактов как таковых. Например, в СК  $p2mm$ ,  $Z = 2(2mm^2)$  (№ 2 в табл. 3) взаимное расположение цепочек симметрии  $2mm$  может изменяться по двум независимым направлениям без изменения СК, влияя лишь на окончательную длину трансляций  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . В то же время в классе  $p4mm$ ,  $Z = 2(4mm^2)$  (№ 11) произвольно меняться без изменения СК может только один параметр – расстояние между цепочками при условии, что

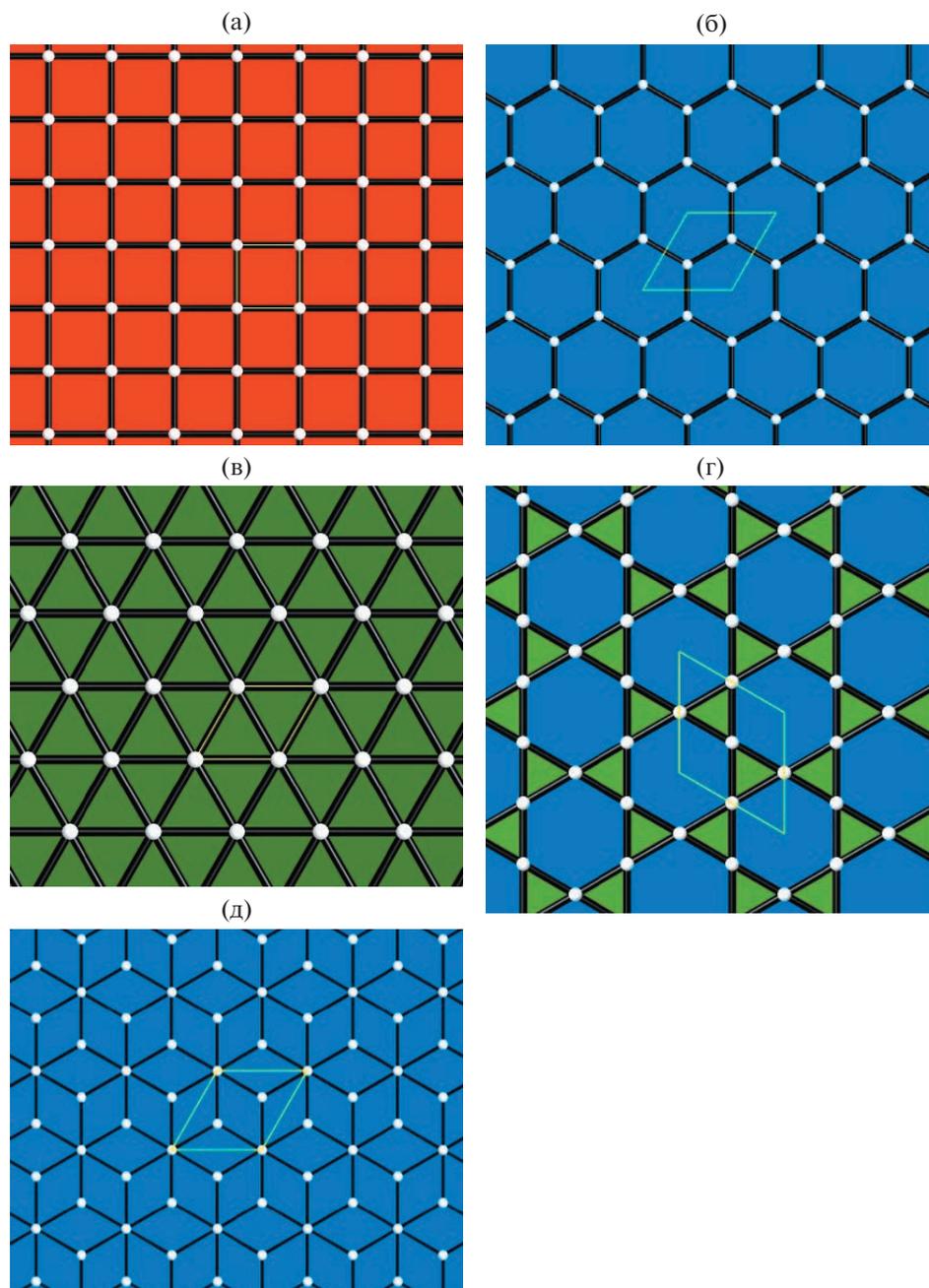


Рис. 3. Сети sqI (а), hcb (б), hxl (в), kgm (г), kgd (д) в RCSR [54].

ЧСС у позиций цепочек в этих СК одинаковое (0). В соответствии с числом независимых параметров элементарной ячейки найденные СК делятся на двух- (прямоугольные) и однопараметрические (квадратные и гексагональные). Как можно понять из табл. 3, наибольшее значение суммарного ЧСС с учетом независимых параметров ячейки равно трем (СК №№ 1, 3, 5, 7, 8, 18, 20, 27, 32–34). По-видимому, эти СК и будут самыми

распространенными среди цепочечных кристаллических структур с единственным опорным контактом.

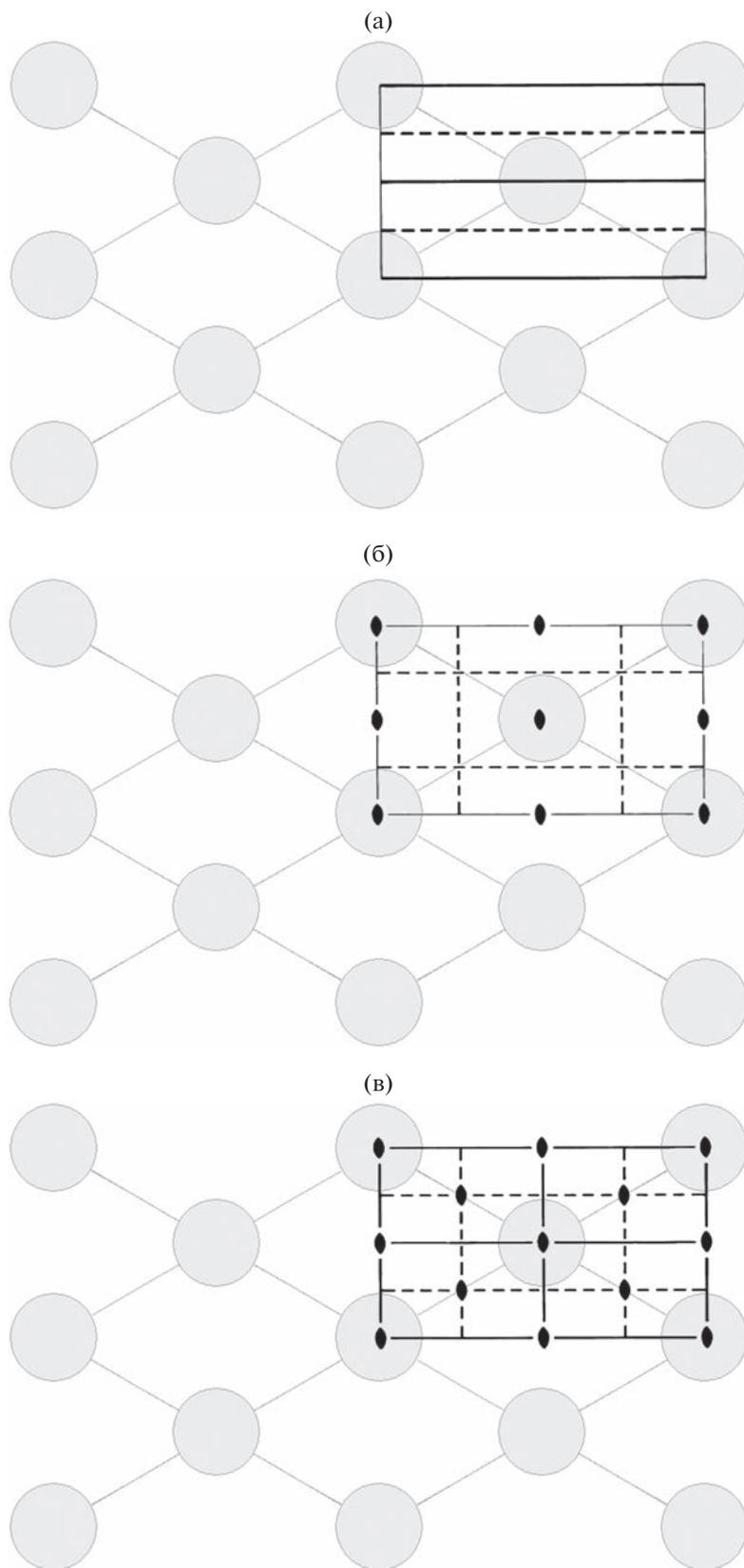
Все найденные СК схематично представлены на рис. 4–14, которые можно использовать в качестве каталога. Стрелками на рисунках обозначена реализация поступательной степени свободы, если соответствующая вершина сети ею обладает. Топологический тип **2,4L2**, отвечающий

**Таблица 3.** СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек: WP – позиции Уайкова, ЧСС – число степеней свободы (поступательных, за исключением направления вдоль цепочек, и вращательных)

СК	Плоская группа	$Z''$	Симметрия проекций цепей (вершин)	WP	ЧСС	Симметрия проекций контактов (середин ребер)	WP	Тип сети
1	<i>cm</i>	1	<i>m</i>	<i>a</i>	1	1	<i>b</i>	sql
2	<i>p2mm</i>	2	<i>2mm; 2mm</i>	<i>da (cb)</i>	0; 0	1	<i>i</i>	sql
3	<i>p2gg</i>	1	2	<i>a (b)</i>	1	1	<i>c</i>	sql
4	<i>c2mm</i>	1	<i>2mm</i>	<i>a (b)</i>	0	2	<i>c</i>	sql
5	<i>c2mm</i>	2	<i>2; 2mm</i>	<i>ca (cb)</i>	1; 0	1	<i>f</i>	2,4L2
6	<i>p4</i>	1	4	<i>a (b)</i>	1	2	<i>c</i>	sql
7	<i>p4</i>	2	4; 4	<i>ba</i>	1; 1	1	<i>d</i>	sql
8	<i>p4</i>	2	2; 4	<i>ca (cb)</i>	1; 1	1	<i>d</i>	2,4L2
9	<i>p4mm**</i>	1	<i>4mm</i>	<i>a (b)</i>	0	<i>2mm</i>	<i>c</i>	sql
10	<i>p4mm</i>	1	<i>2mm</i>	<i>c</i>	0	<i>..m</i>	<i>f</i>	sql
11	<i>p4mm</i>	2	<i>4mm; 4mm</i>	<i>ba</i>	0; 0	<i>..m</i>	<i>f</i>	sql
12	<i>p4mm</i>	2	<i>2mm; 4mm</i>	<i>ca (cb)</i>	0; 0	<i>.m.</i>	<i>d (e)</i>	2,4L2
13	<i>p4mm</i>	2	<i>.m.; 4mm</i>	<i>ea (db)</i>	1; 0	1	<i>g</i>	2,4L2*
14	<i>p4gm</i>	1	4	<i>a</i>	1	<i>..m</i>	<i>c</i>	sql
15	<i>p4gm</i>	1	<i>2mm</i>	<i>b</i>	0	<i>..m</i>	<i>c</i>	sql
16	<i>p4gm</i>	1	<i>m</i>	<i>c</i>	1	1	<i>d</i>	sql
17	<i>p4gm</i>	2	<i>2mm; 4</i>	<i>ba</i>	0; 1	1	<i>d</i>	sql
18	<i>p4gm</i>	2	<i>m; 4</i>	<i>ca</i>	1; 1	1	<i>d</i>	2,4L2
19	<i>p3</i>	1	3	<i>a (b, c)</i>	1	1	<i>d</i>	hxl
20	<i>p3</i>	2	3; 3	<i>ca (cb, ba)</i>	1; 1	1	<i>d</i>	hcb
21	<i>p3m1</i>	1	<i>3m</i>	<i>a (b, c)</i>	0	<i>m</i>	<i>d</i>	hxl
22	<i>p3m1</i>	2	<i>3m; 3m</i>	<i>ca (cb, ba)</i>	0; 0	<i>m</i>	<i>d</i>	hcb
23	<i>p3m1</i>	2	<i>m; 3m</i>	<i>dc (db, da)</i>	1; 0	1	<i>e</i>	hxl*
24	<i>p31m</i>	1	<i>3m</i>	<i>a</i>	0	<i>m</i>	<i>c</i>	hxl
25	<i>p31m</i>	1	<i>m</i>	<i>c</i>	1	1	<i>d</i>	kgm
26	<i>p31m</i>	1	3	<i>b</i>	1	<i>m</i>	<i>c</i>	hcb
27	<i>p31m</i>	2	<i>m; 3</i>	<i>cb</i>	1; 1	1	<i>d</i>	hcb*
28	<i>p31m</i>	2	3; 3m	<i>ba</i>	1; 0	1	<i>d</i>	kgd
29	<i>p6</i>	1	6	<i>a</i>	1	2	<i>c</i>	hxl
30	<i>p6</i>	1	3	<i>b</i>	1	2	<i>c</i>	hcb
31	<i>p6</i>	1	2	<i>c</i>	1	1	<i>d</i>	kgm
32	<i>p6</i>	2	3; 6	<i>ba</i>	1; 1	1	<i>d</i>	kgd
33	<i>p6</i>	2	2; 6	<i>ca</i>	1; 1	1	<i>d</i>	hxl*
34	<i>p6</i>	2	2; 3	<i>cb</i>	1; 1	1	<i>d</i>	hcb*
35	<i>p6mm**</i>	1	<i>6mm</i>	<i>a</i>	0	<i>2mm</i>	<i>c</i>	hxl
36	<i>p6mm**</i>	1	<i>3m</i>	<i>b</i>	0	<i>2mm</i>	<i>c</i>	hcb
37	<i>p6mm**</i>	1	<i>2mm</i>	<i>c</i>	0	<i>.m.</i>	<i>e</i>	kgm
38	<i>p6mm**</i>	2	<i>3m; 6mm</i>	<i>ba</i>	0; 0	<i>.m.</i>	<i>e</i>	kgd
39	<i>p6mt</i>	2	<i>2mm; 6mm</i>	<i>ca</i>	0; 0	<i>..m</i>	<i>d</i>	hxl*
40	<i>p6mt</i>	2	<i>2mm; 3m</i>	<i>cb</i>	0; 0	<i>.m.</i>	<i>e</i>	hcb*
41	<i>p6mt</i>	2	<i>.m.; 2mm</i>	<i>ec</i>	0; 0	1	<i>f</i>	kgm*
42	<i>p6mt</i>	2	<i>..m; 3m</i>	<i>db</i>	1; 0	1	<i>f</i>	hcb*
43	<i>p6mt</i>	2	<i>.m.; 6mm</i>	<i>ea</i>	1; 0	1	<i>f</i>	hxl*

\* С добавлением двухкоординированных мостиковых вершин.

\*\* Максимально симметричное вложение сети данного типа в двумерное Евклидово пространство.



**Рис. 4.** Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов  $sql$ : № 1 (а), 3 (б), 4 (в), 6 (г), 9 (д), 10 (е), 14 (ж), 15 (з), 16 (и).

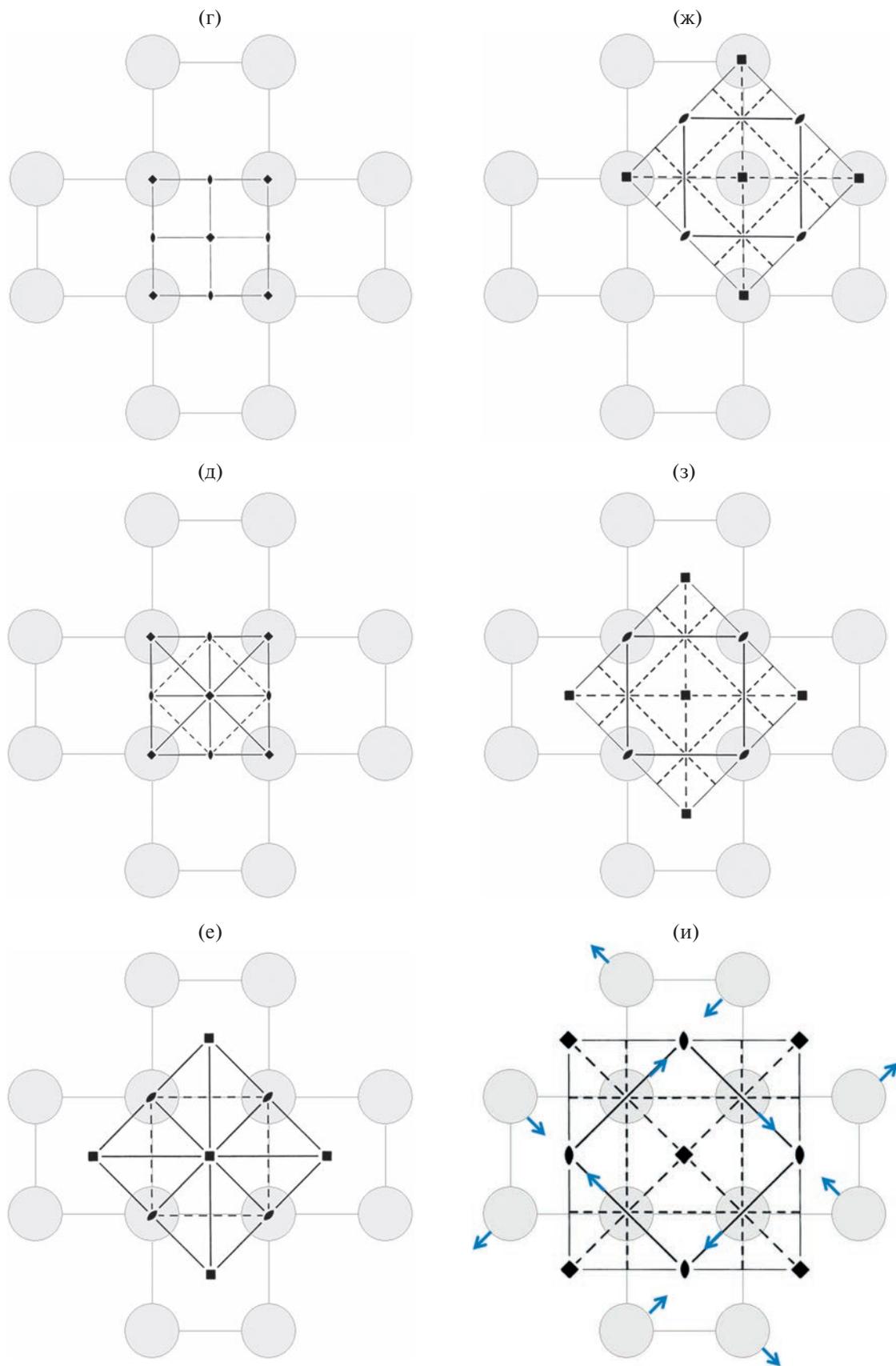


Рис. 4. Окончание

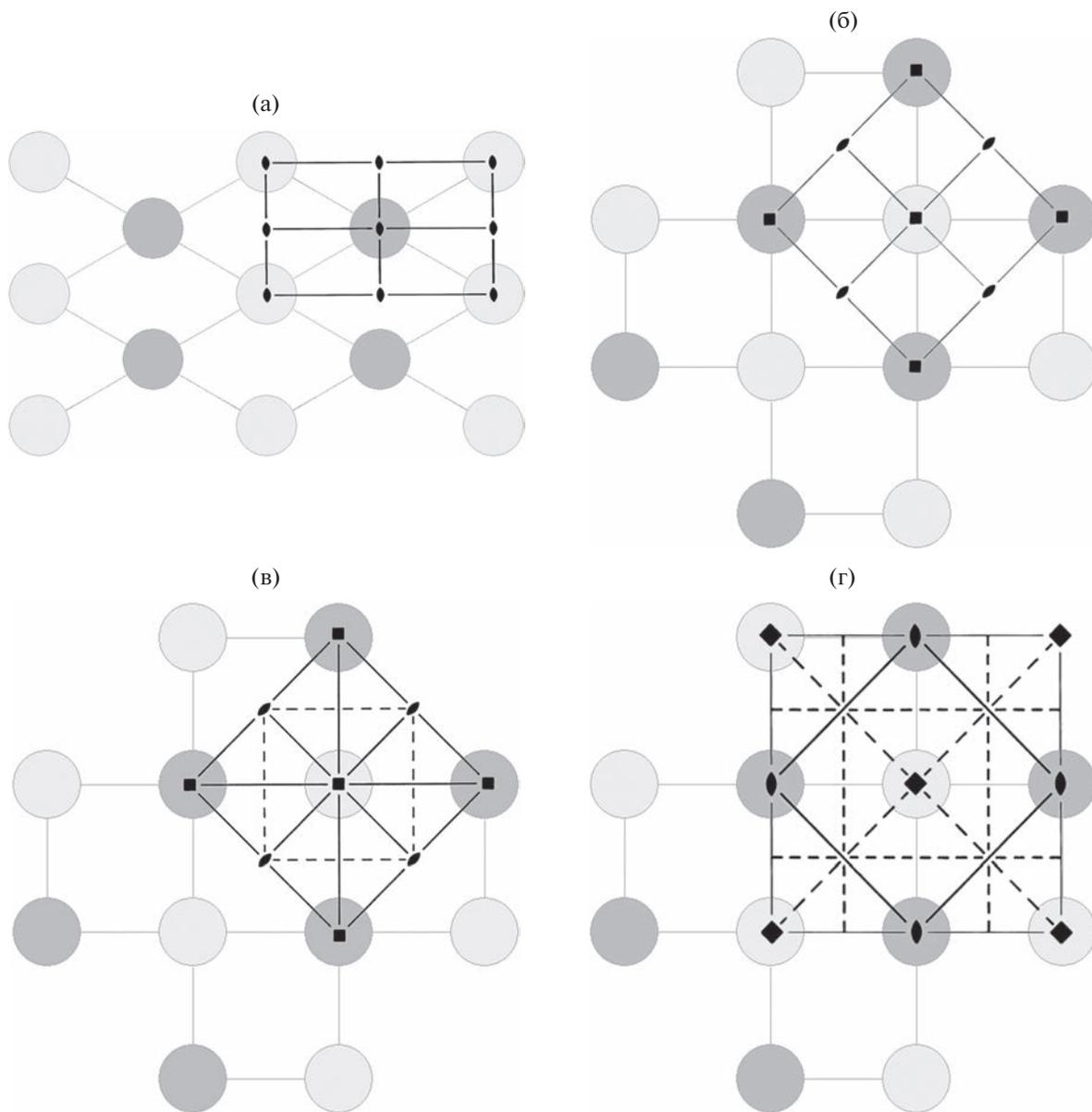


Рис. 5. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **sql**: № 2 (а), 7 (б), 11 (в), 17 (г).

сети опорных контактов у СК №№ 5, 8, 12 и 18, является результатом добавления двухкоординированных вершин в середину каждого ребра сети **sql**. Тип, обозначенный авторами **2,4L2\*** и реализованный в СК  $p4mm$ ,  $Z = 5(m., 4mm)$  (№ 13), является результатом добавления в сеть **2,4L2** еще одной серии мостиковых вершин (рис. 14а). В СК № 42 (рис. 14б) и № 43 (рис. 14в) также реализуется сеть с двумя двухкоординированными мостиками между одной парой вершин, при замене этих мостиков на одно ребро получается тип **hcb** или **hxl** соответственно. Сети, содержащие двухкоординированные вершины, не рассматриваются

как кристаллографические [59], поскольку не являются трехсвязными (иными словами, удаление менее чем трех вершин вместе с инцидентными ребрами в них может привести к несвязному графу). Поэтому в RCSR [54] сети с двухкоординированными вершинами не имеют буквенного кода, однако в базу данных TopCryst [20] некоторые сети данного вида депонированы, и сеть **2,4L2** представлена в TopCryst именно этим кодом.

Понижение симметрии проекций цепочек в ряде случаев происходит без увеличения числа опорных контактов. Так, при потере двумерными

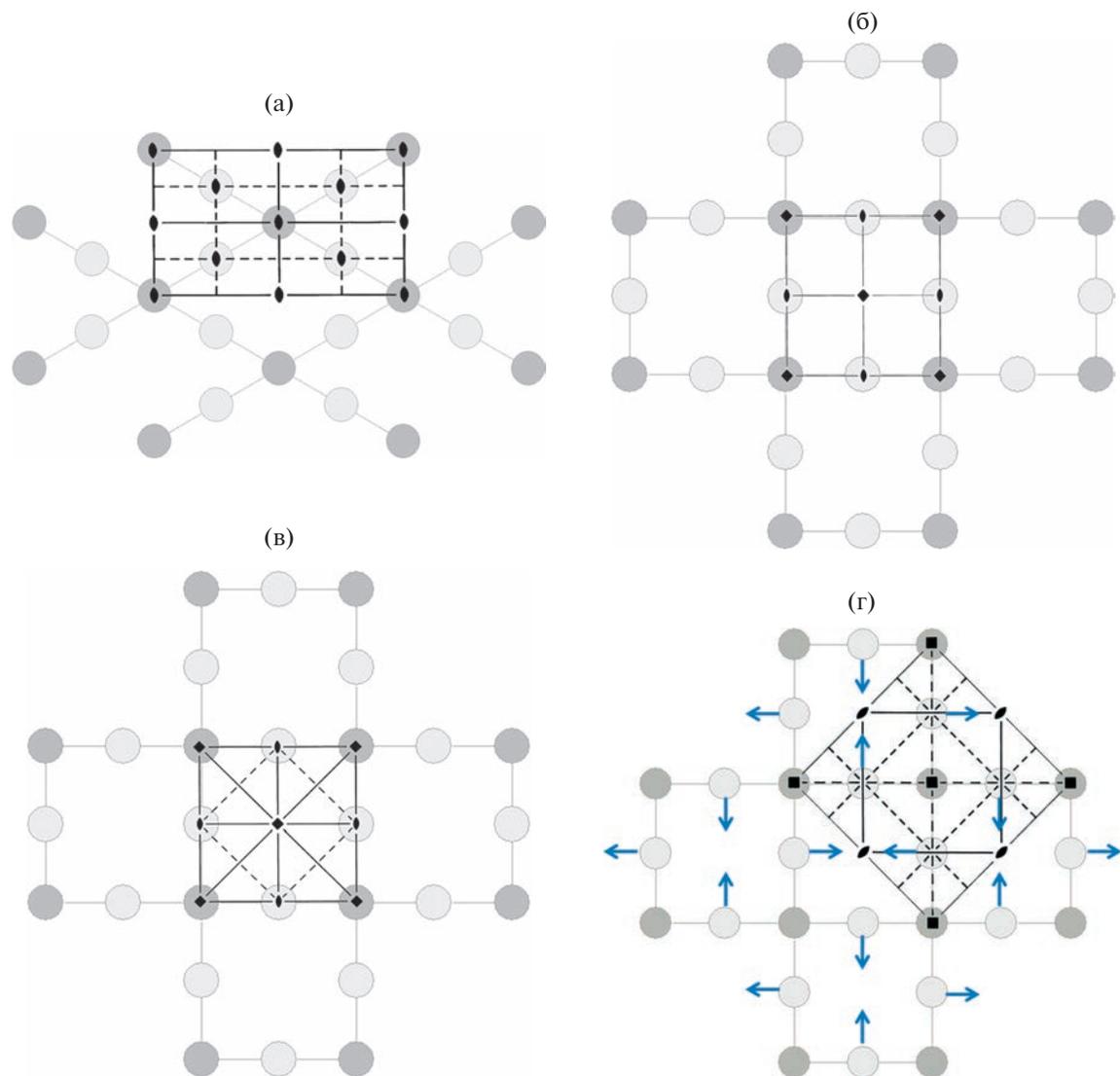


Рис. 6. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов 2,4L2: № 5 (а), 8 (б), 12 (в), 18 (г).

“молекулами” симметрии  $C_{nv}$  всех зеркальных плоскостей в следующих переходах сохраняется  $\inf(CN_{\text{crit}}^i) = 1$ :

- $c2mm$ ,  $Z = 2(2mm)$  (№ 4, рис. 4в)  $\rightarrow p2gg$ ,  
 $Z = 2(2)$  (№ 3, рис. 4б),
- $p4mm$ ,  $Z = 1(4mm)$  (№ 9, рис. 4д)  $\rightarrow p4$ ,  
 $Z = 1(4)$  (№ 6, рис. 4г),
- $p4mm$ ,  $Z = 1(4mm)$  (№ 9, рис. 4д)  $\rightarrow p4gm$ ,  
 $Z = 2(4)$  (№ 14, рис. 4ж),
- $p4mm$ ,  $Z = 2(4mm^2)$  (№ 11, рис. 5в)  $\rightarrow p4$ ,  
 $Z = 2(4^2)$  (№ 7, рис. 5б),
- $p4mm$ ,  $Z = 3(2mm, 4mm)$  (№ 12, рис. 6в)  $\rightarrow p4$ ,  
 $Z = 3(2, 4)$  (№ 8, рис. 6б),
- $p3m1$ ,  $Z = 1(3m)$  (№ 21, рис. 7б)  $\rightarrow p3$ ,  
 $Z = 1(3)$  (№ 19, рис. 7а),

- $p3m1$ ,  $Z = 2(3m^2)$  (№ 22, рис. 9б)  $\rightarrow p3$ ,  
 $Z = 2(3^2)$  (№ 20, рис. 9а),
- $p31m$ ,  $Z = 1(3m)$  (№ 24, рис. 7в)  $\rightarrow p3$ ,  
 $Z = 1(3)$  (№ 19, рис. 7а),
- $p6mm$ ,  $Z = 1(6mm)$  (№ 35, рис. 7д)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 1(6)$  (№ 29, рис. 7г),
- $p6mm$ ,  $Z = 2(3m)$  (№ 36, рис. 9д)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 2(3)$  (№ 30, рис. 9г),
- $p6mm$ ,  $Z = 3(2mm)$  (№ 37, рис. 11в)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 3(2)$  (№ 31, рис. 11б),
- $p6mm$ ,  $Z = 3(3m, 6mm)$  (№ 38, рис. 13в)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 3(3, 6)$  (№ 32, рис. 13б),
- $p6mm$ ,  $Z = 4(2mm, 6mm)$  (№ 39, рис. 8в)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 4(2, 6)$  (№ 33, рис. 8б),

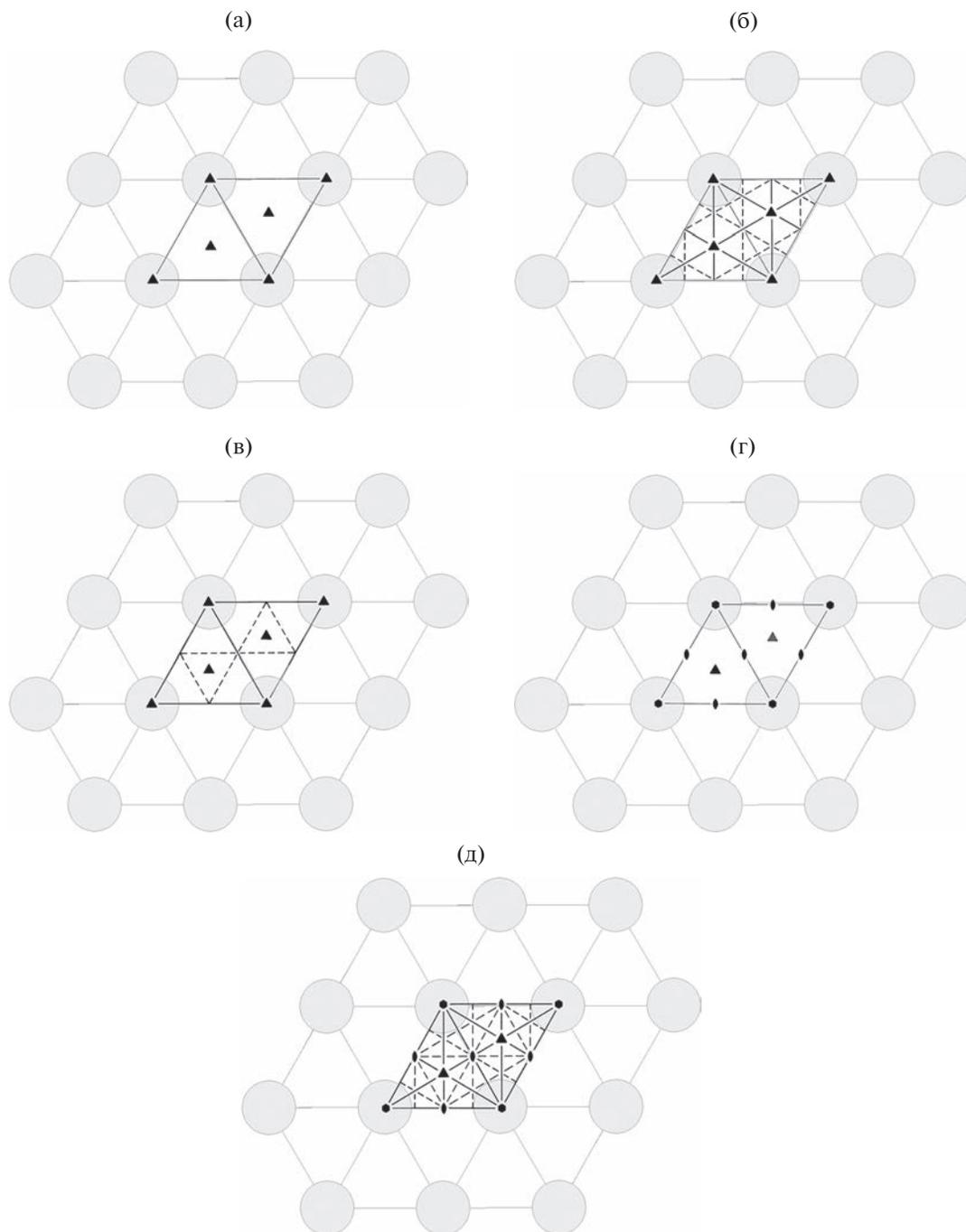


Рис. 7. Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов  $hxl$ : № 19 (а), 21 (б), 24 (в), 29 (г), 35 (д).

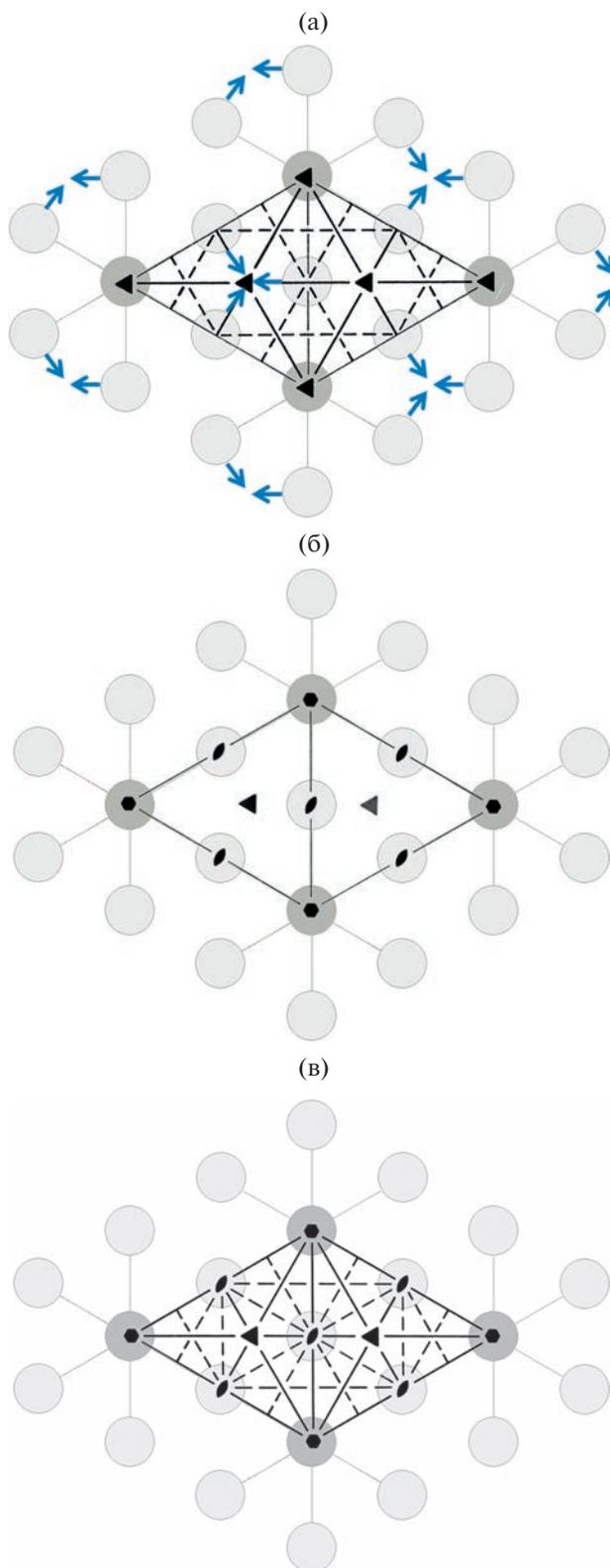
$pbmm$ ,  $Z = 5(2mm, 3m)$  (№ 40, рис. 10в)  $\rightarrow p6$ ,  
 $Z = 5(2, 3)$  (№ 34, рис. 10б).

При частичной потере “молекулами” зеркальных плоскостей с частичным сохранением осевой симметрии ( $n' < n$ ,  $C_{n'} \subset C_{nv}$ ) в некоторых случаях число опорных контактов тоже не увеличивается:

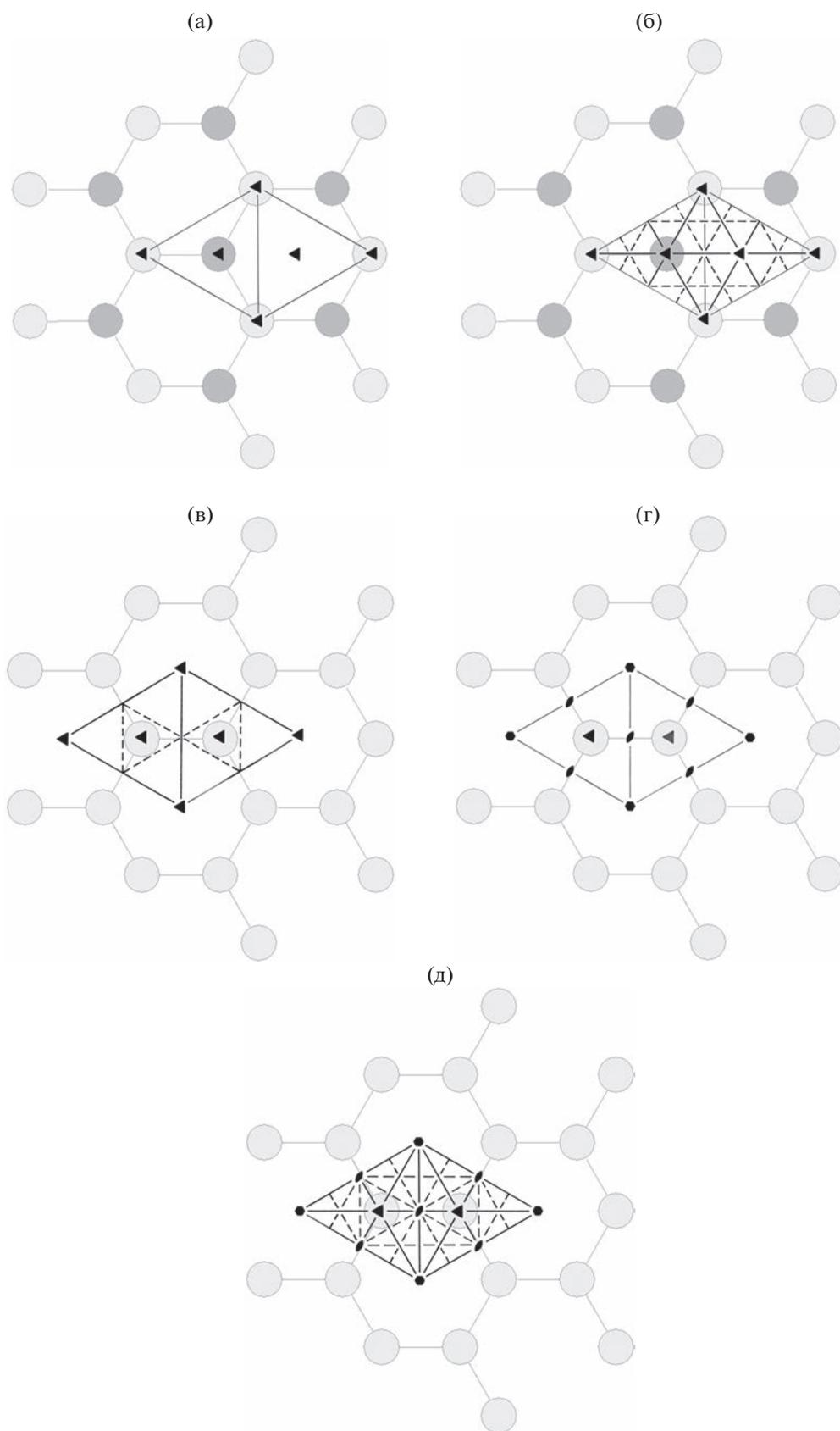
$c2mm$ ,  $Z = 2(2mm)$  (№ 4, рис. 4в)  $\rightarrow cm$ ,  
 $Z = 2(m)$  (№ 1, рис. 4а),

$p4mm$ ,  $Z = 1(4mm)$  (№ 9, рис. 4д)  $\rightarrow p4mm$ ,  
 $Z = 2(2mm)$  (№ 10, рис. 4е),

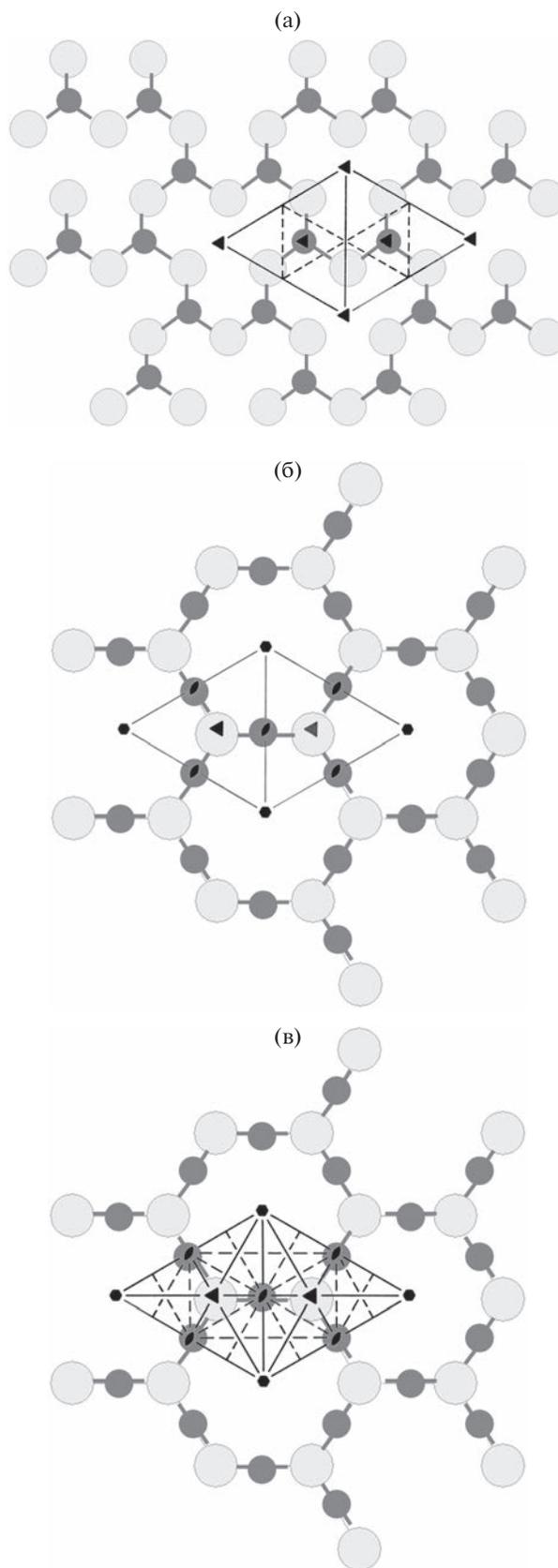
$p4mm$ ,  $Z = 1(4mm)$  (№ 9, рис. 4д)  $\rightarrow p4gm$ ,  
 $Z = 2(2mm)$  (№ 15, рис. 4з),



**Рис. 8.** Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов  $hxl$  с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин: № 23 (а), 33 (б), 39 (в).



**Рис. 9.** Схемы моно- и бисистемных СК цепочных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hcb**: № 20 (а), 22 (б), 26 (в), 30 (г), 36 (д).



**Рис. 10.** Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **hcb** с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин: № 27 (а), 34 (б), 40 (в).

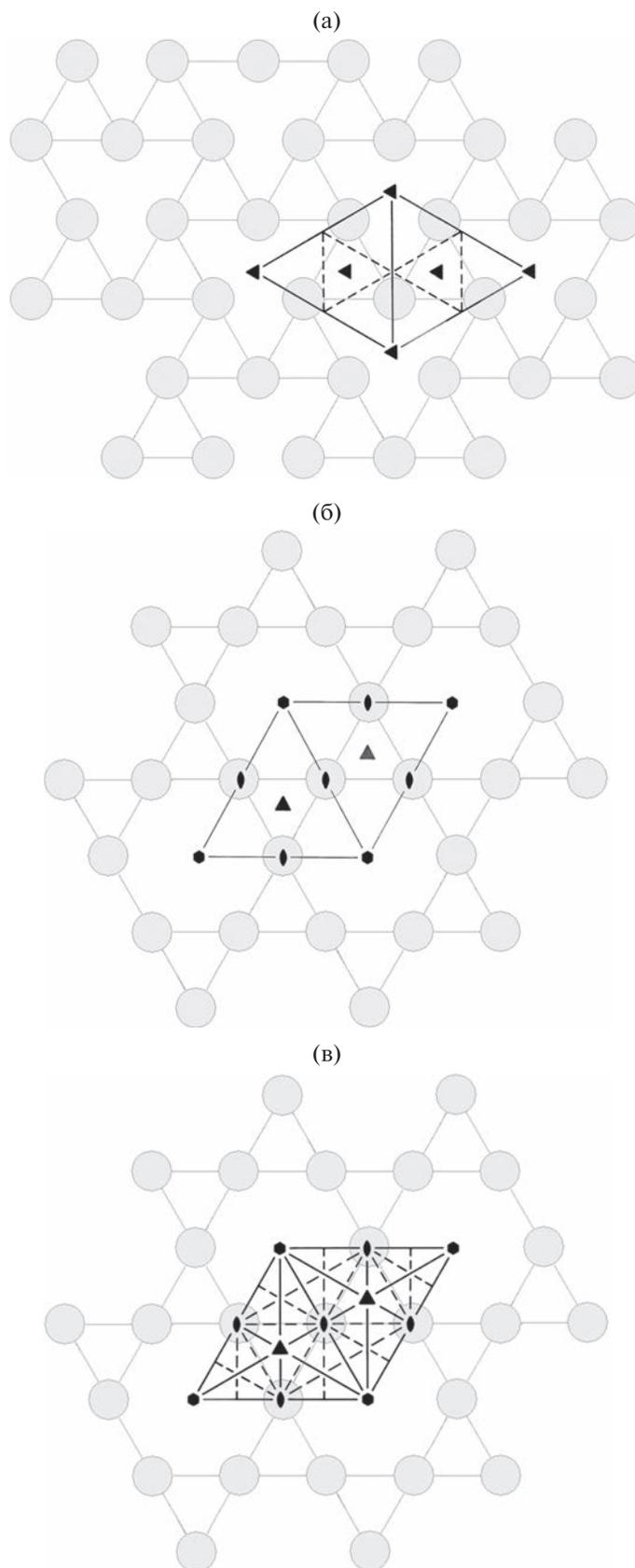


Рис. 11. Схемы моносистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов **kgm**: № 25 (а), 31 (б), 37 (в).

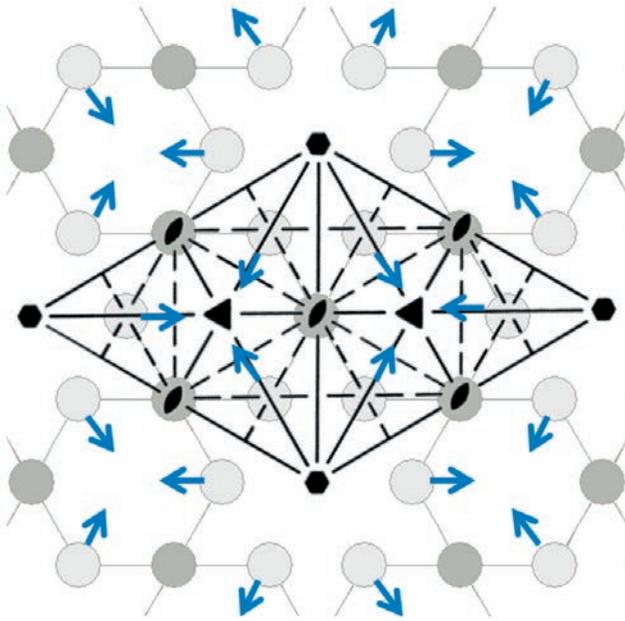


Рис. 12. Схема бисистемного СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов  $kgm$  с добавлением двухкоординированных мостиковых вершин (№ 41).

- $p4mm$ ,  $Z = 2(4mm^2)$  (№ 11, рис. 5в)  $\rightarrow p2mm$ ,  
 $Z = 2(2mm^2)$  (№ 2, рис. 5а),  
 $p4mm$ ,  $Z = 2(4mm^2)$  (№ 11, рис. 5в)  $\rightarrow p4gm$ ,  
 $Z = 4(2mm, 4)$  (№ 17, рис. 5г),  
 $p4mm$ ,  $Z = 3(2mm, 4mm)$  (№ 12, рис. 6в)  $\rightarrow c2mm$ ,  
 $Z = 6(2, 2mm)$  (№ 5, рис. 6а),  
 $p4mm$ ,  $Z = 3(2mm, 4mm)$  (№ 12, рис. 6в)  $\rightarrow p4gm$ ,  
 $Z = 6(m, 4)$  (№ 18, рис. 6г),  
 $p4gm$ ,  $Z = 2(2mm)$  (№ 15, рис. 4з)  $\rightarrow p4gm$ ,  
 $Z = 4(m)$  (№ 16, рис. 4и),  
 $p6mm$ ,  $Z = 1(6mm)$  (№ 35, рис. 7д)  $\rightarrow p3m1$ ,  
 $Z = 1(3m)$  (№ 21, рис. 7б),  
 $p6mm$ ,  $Z = 1(6mm)$  (№ 35, рис. 7д)  $\rightarrow p31m$ ,  
 $Z = 1(3m)$  (№ 24, рис. 7в),  
 $p6mm$ ,  $Z = 2(3m)$  (№ 36, рис. 9д)  $\rightarrow p31m$ ,  
 $Z = 2(3)$  (№ 26, рис. 9в),  
 $p6mm$ ,  $Z = 3(2mm)$  (№ 37, рис. 11в)  $\rightarrow p31m$ ,  
 $Z = 3(m)$  (№ 25, рис. 11а),  
 $p6mm$ ,  $Z = 3(3m, 6mm)$  (№ 38, рис. 13в)  $\rightarrow p31m$ ,  
 $Z = 3(3, 3m)$  (№ 28, рис. 13а),  
 $p6mm$ ,  $Z = 4(2mm, 6mm)$  (№ 39, рис. 8в)  $\rightarrow p3m1$ ,  
 $Z = 4(m, 3m)$  (№ 23, рис. 8а),  
 $p6mm$ ,  $Z = 5(2mm, 3m)$  (№ 40, рис. 10в)  $\rightarrow p31m$ ,  
 $Z = 5(m, 3)$  (№ 27, рис. 10а).

Перечисленные пары СК указывают на возможные направления фазовых переходов с увеличением ЧСС, но без разрыва связей внутри цепочек и с сохранением минимального числа опорных контактов между ними. Такие переходы в

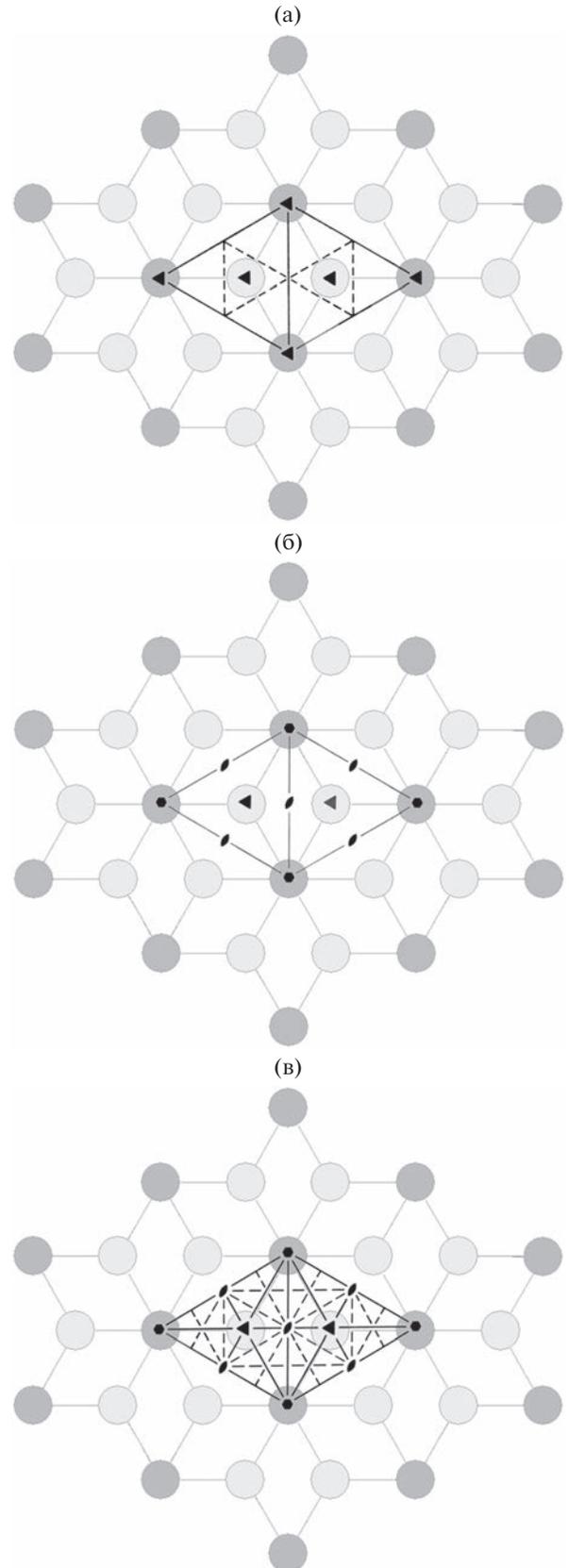
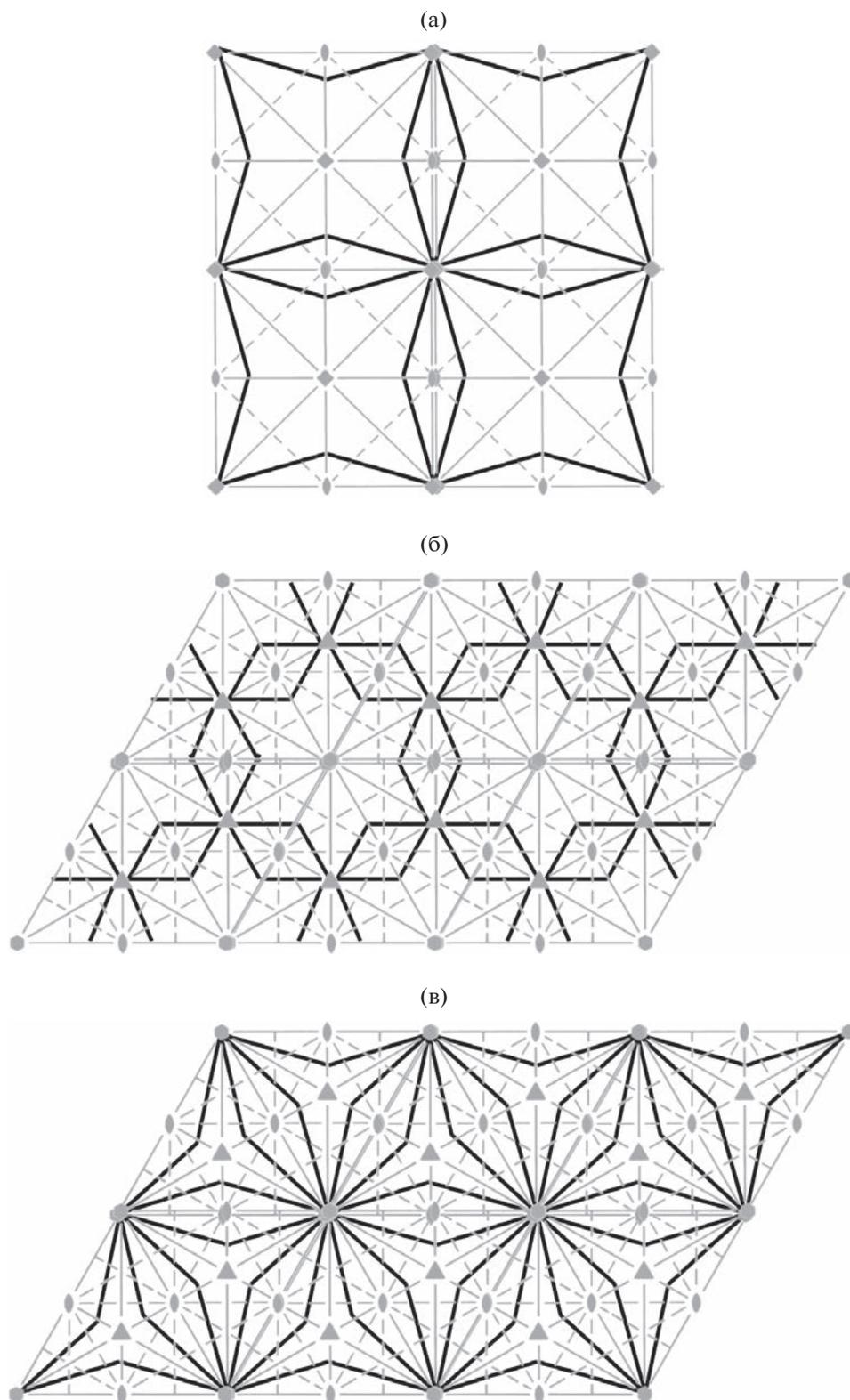


Рис. 13. Схемы бисистемных СК цепочечных кристаллов с сетью эквивалентных опорных контактов  $kgd$ : № 28 (а), 32 (б), 38 (в).



**Рис. 14.** Эквивалентные контакты в бисистемных СК цепочечных кристаллов с двойными двухкоординированными мостиковыми вершинами: № 13 (а), 42 (б) и 43 (в).

кристаллах наиболее вероятны при наличии в структуре ровно одного супрамолекулярного (вернее “супрацепочечного”) синтона. С точки зрения подхода к оценке комбинаторной сложности структуры, предложенного С.В. Кривовичевым [2], каждый такой переход сопровождается увеличением сложности цепочек, поскольку число занятых атомами орбит при этом возрастает. Однако сложность контактов между структурными единицами (в данном случае цепочками), которую можно рассчитать с использованием аналогичного шэнноновского функционала [5], при этом переходе остается равной нулю, поскольку число занятых серединами ребер орбит не увеличивается.

## ВЫВОДЫ

Кристаллическая структура, представляющая собой объединение параллельных цепочек, определяется цепочкой и структурным классом плоской группы.

Структурные классы плоских групп с единственным опорным контактом имеют наименьшую алгоритмическую сложность и отвечают одной из пяти реберно-транзитивных сетей, в том числе с добавлением двухкоординированных вершин.

Найдено 43 структурных класса вышеуказанного типа.

Топологические расчеты выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065). Работу с базами данных провела Д.А. Банару в рамках госзадания ГЕОХИ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lloyd S. // IEEE Control Syst. Mag. 2001. V. 21. P. 7. <https://doi.org/10.1109/MCS.2001.939938>
- Krivovichev S.V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
- Hornfeck W. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Kaußler C., Kieslich G. // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 306. <https://doi.org/10.1107/s1600576720016386>
- Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
- Krivovichev S.V. // Crystallogr. Rev. 2017. V. 23. P. 2. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
- Krivovichev S.V. // Mineral. Mag. 2014. V. 78. P. 415. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.2.12>
- Zefirov Y.V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 415. <https://doi.org/10.1070/rc1995v064n05abeh000157>
- Ismiev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 1911. <https://doi.org/10.1134/S0022476618080206>
- Ismiyev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 485. <https://doi.org/10.1134/S0022476619030181>
- Ismiev A.I., Potekhin K.A., Maleev A.V., Maharrahmov A.M. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1896. <https://doi.org/10.1134/S0022476619120059>
- Maleev A.V., Gevorgyan A.A., Potekhin K.A. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 455. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020294>
- Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 101. <https://doi.org/10.3103/S0027131419030039>
- Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. // Докл. АН СССР. Серия математическая. 1976. Т. 227. С. 19.
- Galiulin R.V. // Comp. Math. Math. Phys. 2003. V. 43. P. 754.
- Baburin I.A., Bouniaev M., Dolbilin N. et al. // Acta Cryst. A. 2018. V. 74. P. 616. <https://doi.org/10.1107/s2053273318012135>
- Dolbilin N. // Struct. Chem. 2016. V. 27. P. 1725. <https://doi.org/10.1007/s11224-016-0832-8>
- Blatov V.A. // Crystallogr. Rev. 2004. V. 10. P. 249. <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. // Sci. Technol. Adv. Mater. Methods. 2022. V. 2. P. 250. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
- Banaru A.M., Gridin D.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 265. <https://doi.org/10.3103/S0027131419060051>
- Banaru A.M., Gridin D.M. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 1885. <https://doi.org/10.1134/S0022476619120047>
- Gridin D.M., Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2020. V. 75. P. 354. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060115>
- Gridin D.M., Banaru A.M. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 742. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050108>
- Banaru A.M., Banaru D.A. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1485. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100017>
- Serezhkin V.N., Shevchenko A.P., Serezhkina L.B., Prokaeva M.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. P. 1070
- Ivanov V.V., Talanov V.M. // Crystallographe Reports. 2010. V. 55. P. 362. <https://doi.org/10.1134/S1063774510030028>
- Talanov V.M., Ivanov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. P. 2225. <https://doi.org/10.1134/S1070363213120013>
- Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 334. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>

30. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. P. 367.  
<https://doi.org/10.1134/S106377451903026X>
31. *Talis A.L., Everstov A.A., Kraposhin V.S., Simich-Lafitskii N.D.* // Met. Sci. Heat Treat. 2021. V. 62. P. 725.  
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00629-1>
32. *Talis A.L., Kraposhin V.S., Everstov A.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2022. V. 64. P. 338.  
<https://doi.org/10.1007/s11041-022-00811-z>
33. *van Eijck B.P., Kroon J.* // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 535.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768100000276>
34. *Banaru A.M.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. V. 64. P. 80.  
<https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
35. *Belsky V.K., Zorky P.M.* // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 1004.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
36. *Banaru A.M., Aksenov S.M., Banaru D.A.* // Moscow Univ. Chem. Bull. 2021. V. 76. P. 325.  
<https://doi.org/10.3103/S0027131421050023>
37. *Banaru A.M., Bond A.D., Aksenov S.M., Banaru D.A.* // Z. Krist. 2022. V. 237. P. 271.  
<https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0017>
38. *Tschierske C., Nürnberger C., Ebert H. et al.* // Interface Focus. 2011. V. 2. P. 669.  
<https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0087>
39. *Tschierske C.* // Isr. J. Chem. 2012. V. 52. P. 935.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ijch.201200053>
40. *Tschierske C.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8828.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201300872>
41. *Zhuravlev V.G.* // St. Petersburg. Math. J. 2002. V. 13. P. 201.
42. *Zhuravlev V.G., Maleev A.V., Rau V.G., Shutov A.V.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. P. 907.  
<https://doi.org/10.1134/1.1523512>
43. *Shutov A.V.* // J. Math. Sci. 2005. V. 129. P. 3922.  
<https://doi.org/10.1007/s10958-005-0329-2>
44. *Shutov A., Maleev A.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2019. V. 234. P. 291.  
<https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2018-2144>
45. *Shutov A., Maleev A.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2020. V. 235. P. 157.  
<https://doi.org/doi:10.1515/zkri-2020-0002>
46. *Goodman-Strauss C., Sloane N.J.A.* // Acta Cryst. A. 2019. V. 75. P. 121.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273318014481>
47. *Grigorchuk R., Kravaris C.* // Acta Cryst. A. 2022. V. 78. P. 371.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273322005058>
48. *Rau V.G.* // Crystallography Reports. 2000. V. 45. P. 199.  
<https://doi.org/10.1134/1.171162>
49. *Maleev A.V.* // Crystallography Reports. 2001. V. 46. P. 154.  
<https://doi.org/10.1134/1.1343145>
50. *Maleev A.V.* // Crystallography Reports. 2013. V. 58. P. 760.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774513040135>
51. *Banaru A.M.* // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 1071.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774518070040>
52. *Evers J., Beck W., Göbel M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 5677.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
53. *Đurovič S., Hybler J.* // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2006. V. 221. P. 63.  
<https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
54. *O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1782.  
<https://doi.org/10.1021/ar800124u>
55. *Huan T.D., Ramprasad R.* // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 5823.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01553>
56. *Kleis J., Lundqvist B.I., Langreth D.C., Schröder E.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 100201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.100201>
57. *Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D. et al.* // Bulg. Chem. Commun. 2011. V. 43. P. 183.
58. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 558 с.
59. *Klee W.E.* // Cryst. Res. Technol. 2004. V. 39. P. 959.  
<https://doi.org/10.1002/crat.200410281>