

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ
В КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ. НОВЫЕ ДВУХСЛОЙНЫЕ
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ И $0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}-hP168$**

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Благов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский государственный технический университет,
Россия 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Россия 119333, Москва, Ленинский пр., 59

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 14.02.19 г.

После доработки 03.06.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}-hP168$ (пр. гр. *Pbcm*, $a = 5.483$, $b = 24.519$, $c = 14.573$ Å, $V = 1895$ Å³). Установлено 98 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 7. Установлены полиэдрические кластеры-прекурсоры $K8 = 0@Na_2Cd_6$ и $K9 = 0@Na_3Cd_6$ являющиеся темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 и 41 атома. Состав двухслойных кластеров $K46 = 0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ и $K50 = 0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$. Центры кластеров $K46$ и $K50$ занимают позиции $1a$ с симметрией $6/mmm$ и $2c$ с симметрией $6m2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров $K46$ и $K50$.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}-hP168$, самосборка кристаллической структуры, двухслойные кластеры $K46 = 0@8(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@38(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ и $K50 = 0@9(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@41(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$

DOI: 10.1134/S0132665119050111

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $A-Cd$, где $A - Li, Na, K, Rb, \text{ и } Cs$ установлена кристаллизация 11 интерметаллидов, среди которых встречаются как распространённые, так и уникальные типы кристаллических структур (табл. 1, [1–7]).

В двойной системе $Na-Cd$ интерметаллид $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}-cP39$ имеет единственного кристаллохимического аналога $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}-cP39$ [8]. В работе [9] для интерметаллида $\text{Na}_2\text{Cd}_{11}-cP39$ установлены каркас-образующие двухслойные кластеры $K45 = Cd@12(Cd_{12}@32(Na_{12}Cd_{20}))$ и спейсеры в виде октаэдрических кластеров $0@Cd6$.

Для уникальной по кристаллохимической сложности кристаллической структуры $\text{Na}_{376}\text{Cd}_{786}\text{-cF1144}$ (“ NaCd_2 ”, [7]) в [10] были установлены новые типы двухслойных нанокластеров на основе полиэдра Фриауфа $\text{Na}(\text{Na}_4\text{Cd}_{12})$ с составом $\text{K61} = \text{Na}1@16(\text{Na}_4\text{Cd}_9)@44(\text{Cd}_{20}\text{Na}_{24})$ и на основе икосаэдра $\text{Cd}(\text{Na}_6\text{Cd}_6)$ состава $\text{K63} = \text{Cd}@12(\text{Cd}_6\text{Na}_6)@50(\text{Na}_{18}\text{Cd}_{32})$.

Интерметаллид $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}\text{-hP168}$ [3] характеризуется большими значениями параметров гексагональной ячейки: $a = b = 21.306$, $c = 9.625 \text{ \AA}$, $V = 3784 \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P6/mmm$ (по. 191) и 20 кристаллографически независимыми атомами с уникальной последовательностью Вайкоффа $rqpo^4nm^2l2k^2j^2iedb$.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$ (пакет программ ToposPro [11]). Реконструирован симметрий и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров K46 и K50 в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас.

Работа продолжает исследования [9, 10, 12–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализы осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [11], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома.

Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 1, в которой выделено число соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Все атомы характеризуются различными наборами координационных последовательностей $\{N_k\}$, следовательно, все атомы топологически (и функционально) различны.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах. Структура образуется в результате самосборки из кластеров-прекурсоров. При этом кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняются кластерами-спейсерами (состоящими из небольшого числа атомов). Нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь общие атомы на поверхности. Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции. Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры. Алгоритм реализован в комплексе программ ToposPro [11].

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}\text{-hP168}$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [12–15]. На первом уровне самоорганизация системы определяется механизмом формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня,

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов, образующихся в системах $A-Cd$, где $A - Li, Na, K, Rb, Cs$

Соединение	Пр. гр.	Последовательность Уайкоффа	Класс Пирсона	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
$LiCd_3$ [1]	$P63/mmc$	c	$hP2$	3.089, 3.089, 4.899	40.5
Li_3Cd [1]	$Fm-3m$	a	$cF4$	4.259, 4.259, 4.259	77.3
Li_2Cd_2 [2]	$Fd-3m$	ba	$cF16$	6.702, 6.702, 6.702	301.0
Na_2Cd_{11} [3]	$Pm-3$	$jihgfa$	$cP39$	9.587, 9.587, 9.587	881.3
$Na_{26}Cd_{141}$ [4]	$P6/mmm$	$rqpp^4nm^2l^2k^2j^2iedb$	$hP167$	21.306, 21.306, 9.625	3783.9
$Na_{376}Cd_{786}$ [5]	$Fd-3m$	ihg^6fe^5cb	$cF1096$	30.560, 30.560, 30.560	28540.4
$K_{0.37}Cd_2$ [4]	$I4/mcm$	ha	$tI12$	9.169, 9.169, 2.878	241.9
K_6Cd_{32} [6]	$P4/nnc$	$k3f$	$tP56$	9.150, 9.150, 11.590	970.3
KCd_{13} [6, 7]	$Fm-3c$	iba	$cF112$	13.792, 13.792, 13.792	2623.5
$RbCd_{13}$ [6, 7]	$Fm-3c$	iba	$cF112$	13.844, 13.844, 13.844	2653.3
$CsCd_{13}$ [6, 7]	$Fm-3c$	iba	$cF112$	13.890, 13.890, 13.890	2679.8

сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя – трехмерного каркаса (3-й уровень).

Кристаллографические данные. Параметры гексагональной ячейки: $a = b = 21.306$, $c = 9.625 \text{ Å}$, $V = 3784 \text{ Å}^3$.

Пространственная группа $P6/mmm$ (по. 191) с элементами точечной симметрии: $g = 6/mmm$ ($1a, 1b$), $-6m2$ ($2c, 2d$), $6mm$ ($2e$), mmm ($3f, 3g$), $3m$ ($4h$) и др. Порядок группы равен 24. Последовательность Вайкоффа для 20 кристаллографически независимых атомов имеет вид $rqpp^4nm^2l^2k^2j^2iedba$. Атомы Na имеют КЧ = 14, 16 и 17, у атомов Cd КЧ = 8, 11, 12, 13 и 15 (табл. 2).

Полиэдрические кластеры-прекурсоры K8 и K9. Установлены 98 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 7. Варианты кластерного представления 3D атомной сетки с минимальным и максимальным числом структурных единиц приведены в табл. 3.

Определены полиэдрические кластеры-прекурсоры K8 состава Na_2Cd_6 и K9 состава Na_3Cd_6 (рис. 1, табл. 4 и 5). Центры кластеров K8 и K9 занимают высокосимметричные позиции $1a$ с симметрией $6/mmm$ и $2c$ с симметрией $-6m2$.

Супраполиэдрические кластеры-прекурсоры K46 и K50. Кластеры-прекурсоры K8 и K9 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 и 41 атома (рис. 2). Состав двухслойных темплатированных кластеров $K46 = 0@(Na_2Cd_6)@(Na_{12}Cd_{26})$ и $K50 = 0@(Na_3Cd_6)@(Na_6Cd_{35})$.

Самосборка кристаллической структуры. 2D Слой. Образование слоя S_3^2 происходит при связывании кластеров $K46 + 2K50$ (рис. 3). Пустоты между кластерами занимают атомы Cd.

Таблица 2. Локальное окружение атомов Na и Cd и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Na1	1Na + 15Cd	17	52	119	218	341
Na2	16Cd	16	48	111	206	343
Na3	17Cd	17	49	113	209	332
Na4	1Na + 13Cd	14	50	128	218	374
Cd1	2Na + 10Cd	12	48	116	218	344
Cd2	2Na + 10Cd	12	47	113	198	335
Cd3	3Na + 10Cd	13	51	114	211	332
Cd4	4Na + 8Cd	12	50	118	214	333
Cd5	3Na + 9Cd	12	47	112	196	325
Cd6	3Na + 9Cd	12	46	106	199	320
Cd7	3Na + 8Cd	12	49	110	208	334
Cd8	3Na + 9Cd	12	48	109	202	337
Cd9	3Na + 10Cd	13	49	114	217	345
Cd10	2Na + 10Cd	12	48	114	214	340
Cd11	3Na + 9Cd	12	46	104	197	320
Cd12	4Na + 8Cd	12	49	111	198	336
Cd13	2Na + 9Cd	11	44	101	201	348
Cd14	4Na + 9Cd	13	53	114	214	347
Cd15	3Na + 12Cd	15	54	110	207	339
Cd16	2Na + 6Cd	8	44	116	224	344

Самосборка каркаса. 3D каркасная структура S_3^3 формируется при связывании слоев в направлении оси Z (рис. 4). В 3D каркасе расстояние между эквивалентными 2D слоями определяет значение вектора $c = 9.625 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование кластерной самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$.

Установлены простейшие полиэдрические кластеры-прекурсоры K8 состава Na_2Cd_6 и K9 состава Na_3Cd_6 на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 и 41 атома. Состав двухслойных темплатированных кластеров $\text{K46} = 0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ и $\text{K50} = 0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров K46 и K50 в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас. В больших пустотах 3D каркаса расположены атомы Cd.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

Таблица 3. Na₂₆Cd₁₄₁. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указан центральный атом полиэдрического кластера **Na** и **Cd**, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2, ZA3

4 структурные единицы	
ZA1(1a)(2)(0@8@38) Cd15(0)(1) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA1(1a)(2)(0@8@38) Cd15(1)(1@15) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA1(1a)(2)(0@8@38) Na3(1)(1@17) Cd2(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA2(2c)(2)(0@9@41) ZA1(1a)(2)(0@8@38) Cd10(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(2)(0@6@38) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(2)(0@8@38) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(2)(0@6@38) ZA1(1a)(2)(0@8@38) Na2(0)(1) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(2)(0@6@38) ZA1(1a)(2)(0@8@38) Na2(1)(1@16) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(2)(0@6@38) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd6(1)(1@12)	
7 структурных единиц	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(1)(1@15) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(0)(1) Cd1(1)(1@12) Cd6(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Cd1(1)(1@12) Cd6(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(0)(1) Cd2(1)(1@12) Cd6(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Cd2(1)(1@12) Cd6(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Cd2(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(0)(1) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(0)(1) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(1)(1@15) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA2(2c)(1)(0@9) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Cd12(1)(1@12) Cd8(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Na2(1)(1@16) Cd1(0)(1) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(0)(1) Na2(1)(1@16) Cd1(0)(1) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(0)(1) Na2(1)(1@16) Cd1(0)(1) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(1)(1@15) Na2(1)(1@16) Cd1(0)(1) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Na2(0)(1) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(1)(1@15) Na2(0)(1) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(0)(1) Na2(1)(1@16) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(0)(1) Na2(1)(1@16) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(0)(1) Cd15(1)(1@15) Na2(1)(1@16) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	
ZA3(3g)(1)(0@6) ZA1(1a)(1)(0@8) Cd16(1)(1@8) Cd15(1)(1@15) Na2(1)(1@16) Cd1(1)(1@12) Cd12(1)(1@12)	

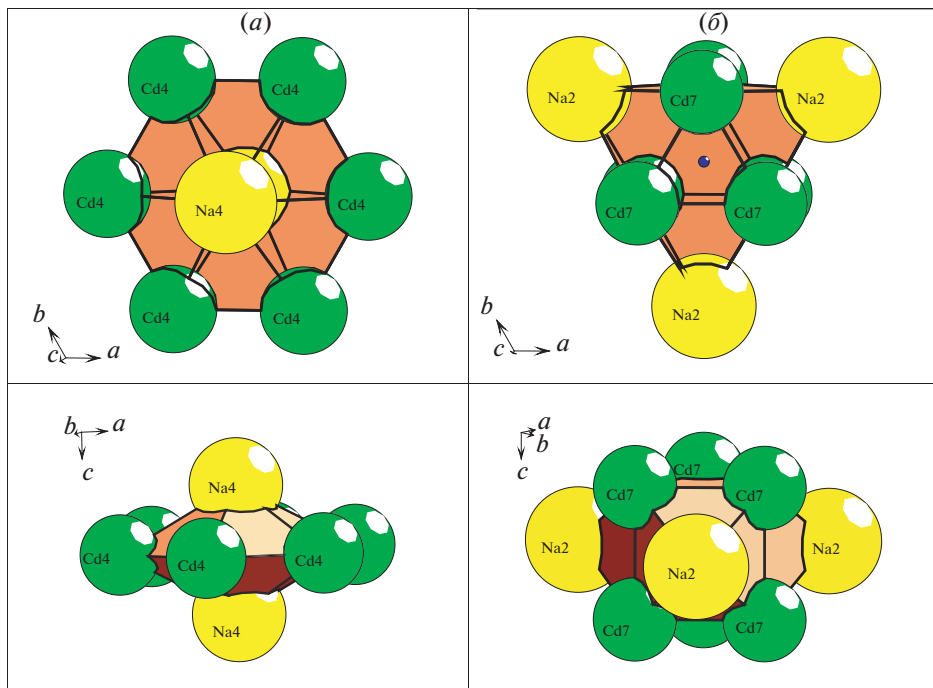


Рис. 1. Кластеры-прекурсоры K8 ($0@8, 1a, 6/mmm$) (а) и K9 ($0@9, 2c, -6m2$) (б).

Таблица 4. Кластер K50 = $(Na_3Cd_6)(Na_6Cd_3)$. Атомы, формирующие кластер $0@9$ и 41-атомную оболочку

Кластер K50 ($0@9@41$), Z _{A2} ($2c, -6m2$)	
Кластер $0@9$	41-атомная оболочка
6 Cd7	2 Cd15
3 Na2	3 Cd2
	6 Cd3
	6 Cd5
	6 Cd6
	12 Cd8
	6 Na3
Всего 50 атомов	

Таблица 5. K46 = $(Na_2Cd_6)(Na_{12}Cd_{26})$. Атомы, формирующие кластер $0@8$ и 38-атомную оболочку

Кластер K46, ($0@8@38$), Z _{A1} ($1a, 6/mmm$)	
Кластер $0@8$	38-атомная оболочка
6 Cd4	2 Cd16
2 Na4	12 Cd3
	12 Cd9
	12 Na1
Всего 46 атомов	

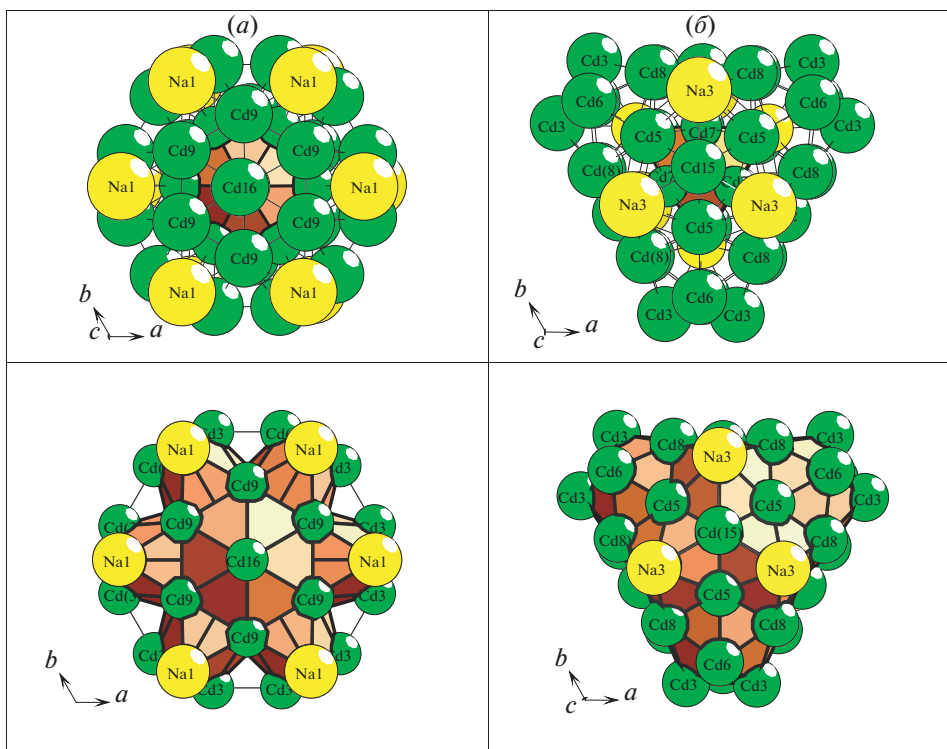


Рис. 2. Двухслойные темплатированные нанокластеры K46 ($0@8@ (26\text{Cd} + 12\text{Na})$, $1a, 6/mmm$) (a) и K50 ($0@9@41$), $2c, -6m2$) (б).

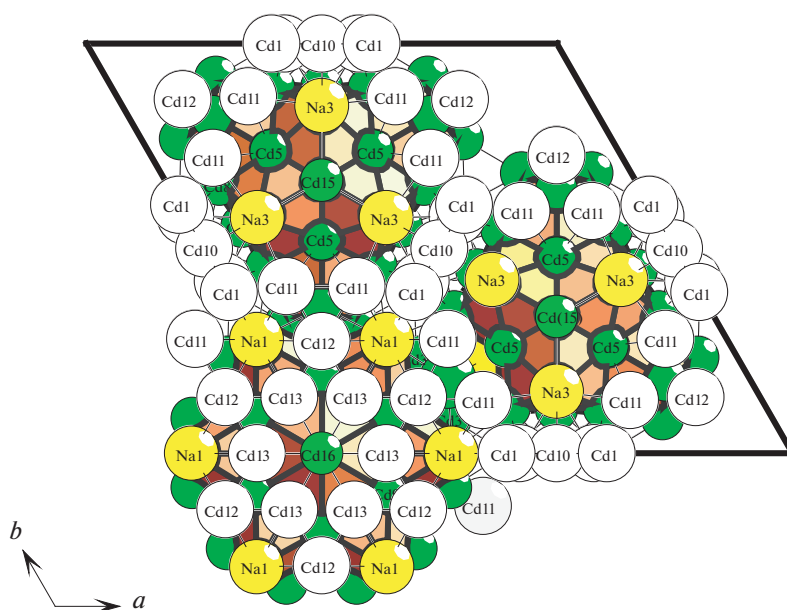


Рис. 3. 2D слой из кластеров K50 и K46.

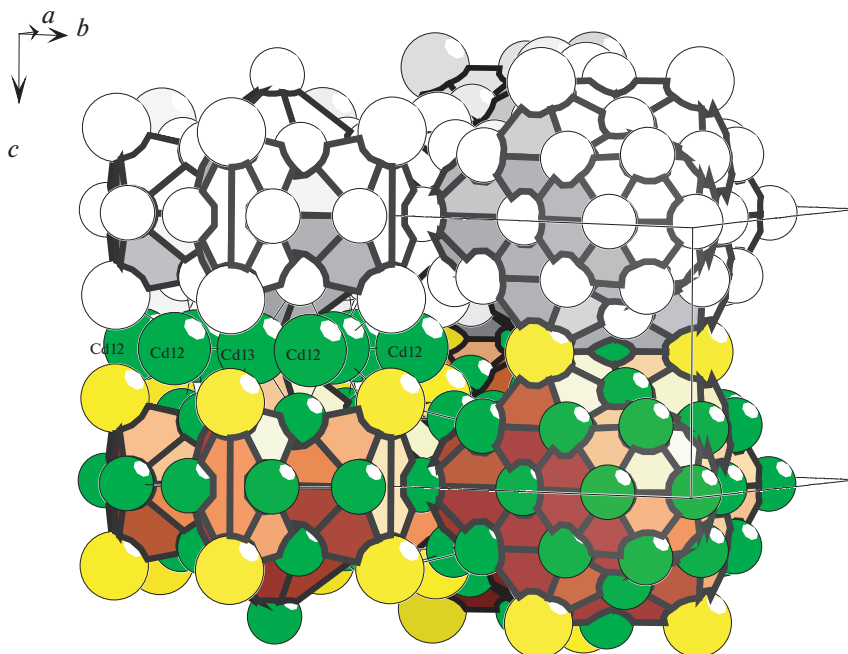


Рис. 4. 3D каркас из связанных 2D слоев из кластеров K50 и K46.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zintl E., Schneider A. Konstitution der Lithium-Cadmium Legierungen (13. Mitteilung ueber Metalle und Legierungen) // Zeitschrift fuer Elektrochemie. 1935. V. 41. P. 294–297.
2. Schneider A., Heymer G. Die Temperaturabhaengigkeit der Molvolumina der Phasen Na Tl und LiCd // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1956. V. 286. P. 118–135.
3. Mihajlov V., Roehr C. Cadmium-rich cadmides of the system Na/K/Cd // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2010. V. 636. Number: 9–10 Pages: 1792–1802.
4. Todorov E., Sevov S.C. Intermetallic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Bonding of $K_{0.4}Cd_2$ and $Na_{26}Cd_{141}$ // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 6341–6345.
5. Samson S. Crystal structure of $NaCd_2$ // Nature (London, U. K.). 1962. V. 195. P. 259–262.
6. Wendorff M., Roehr C. Polar binary Zn/Cd-rich intermetallics: Synthesis, crystal and electronic structure of $A (Zn/Cd)_{13}$ ($A = \text{alkali/alkaline earth}$) and $Cs_{1.34}Zn_{16}$ // J. Alloys Compd. 2006. V. 421. P. 24–34.
7. Zintl E., Haucke E.Z. Elektrochem. Konstitution der intermetallischen Phasen $NaZn_{13}$, KZn_{13} , KCd_{13} , $RbCd_{13}$ und $CsCd_{13}$ // Angew. Phys. Chem. 1938. V. 44. P. 104–111.
8. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
9. Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Геометрический и топологический анализ икосаэдрических структур семейства Самсона Mg_2Zn_{11} (сP39), $K_6Na_{15}Tl_{18}H$ (сP40) и $Tm_3In_7Co_9$ (сP46): нанокластеры-прекурсоры, механизм самосборки и сверхструктурное упорядочение // Ж. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. P. 729–737.
10. Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D. Intermetallic compounds of the $NaCd_2$ family perceived as assemblies of nanoclusters // Struct. Chem. 2009. V. 20. № 6. P. 975–982.
11. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585. <http://topospro.com/>.
12. Ilyushin G.D. Modeling of the Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems. Tetrahedral Metal Clusters and the Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds // Crystallography Reports. 2017. V. 62. 5. P. 670–683.

13. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $A_2^{[16]}B_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // *Crystallography Reports*. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
14. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β, β' - Mg_2Al_3 polymorphs // *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49. N 4, P. 1811–1818.
15. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
16. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства $NaZn_{13}$ -сF112 и TRB_{66} -сF1944 // *Физ. и хим. стекла*. 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
17. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Симметричный и топологический код кластерной самосборки кристаллической структуры $Na_{44}Ti_7$ (“ Na_6Ti ”) // *Физ. и хим. стекла*. 2017. Т. 43. Вып. 6. С. 563–72.
18. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код кластерной самосборки кристаллической структуры e - $Mg_{23}Al_{30}$ из нанокластеров K63 // *Физ. и хим. стекла*. 2017. Т. 43. Вып. 6. С. 553–562.
19. *Ilyushin G.D.* Modeling of Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems: Symmetry and Topology Code for the Cluster Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds. *Russ // J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. 13. P. 1730–1769.
20. *Ilyushin G.D.* The Crystal Chemistry of Intermetallic Lithium Compounds // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Year 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.