

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:  
ТРЕХСЛОЙНЫЕ ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ НАНОКЛАСТЕРЫ  
K132 = 0@12(In<sub>6</sub>Tl<sub>6</sub>)@30(In<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>K<sub>18</sub>)@90(In<sub>72</sub>Na<sub>12</sub>K<sub>6</sub>)  
И K116 = 0@12(In<sub>6</sub>Tl<sub>6</sub>)@26(In<sub>12</sub>K<sub>14</sub>)@78(In<sub>36</sub>Tl<sub>20</sub>K<sub>12</sub>)  
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
K<sub>52</sub>Na<sub>12</sub>Tl<sub>36</sub>In<sub>122</sub>-hP224**

© 2020 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, В. А. Блатов<sup>2</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>3</sup>

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

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

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

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

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 31.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

С помощью пакета программ TOPOS осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры K<sub>52</sub>Na<sub>12</sub>Tl<sub>36</sub>In<sub>122</sub>-hP224 (пр. гр.  $P-3m1$ ,  $a = b = 16.909$ ,  $c = 28.483$  Å,  $V = 7\,052$  Å<sup>3</sup>). Число вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 10 составило 1649 вариантов. Установлены два каркас-образующих трехслойных икосаэдрических нанокластера K132 и K116 с симметрией  $g = -3m$  и диаметром 17 Å. Трехслойный 132-атомный нанокластер K132 имеет химический состав оболочек 0@12(In<sub>6</sub>Tl<sub>6</sub>)@30(In<sub>6</sub>Na<sub>6</sub>K<sub>18</sub>)@90(In<sub>72</sub>Na<sub>12</sub>K<sub>6</sub>) и 116-атомный нанокластер K116 имеет химический состав оболочек 0@12(In<sub>6</sub>Tl<sub>6</sub>)@26(In<sub>12</sub>K<sub>14</sub>)@78(In<sub>36</sub>Tl<sub>20</sub>K<sub>12</sub>). Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры Na<sub>12</sub>K<sub>52</sub>Tl<sub>36</sub>In<sub>122</sub> из нанокластеров-прекурсоров K132 и K116 в виде: первичная цепь → → слой → → каркас. В пустотах каркаса расположены атомы-спейсеры K и Tl.

DOI: 10.31857/S0132665120030142

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация интерметаллических соединений калия установлена в двойных системах K–M (с участием 15 химических элементов M), в 63 тройных системах K–M1–M2 (с участием 27 элементов) и в 30 четверных системах K–M1–M2–M3 (с участием 29 элементов) [1, 2].

Двенадцать четверных интерметаллидов образуются в 11 системах K–Na–M1–M2 (с участием атомов M1, M2 = Au, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi) (табл. 1, [3–14]). В системе K–Na–Cd–Tl установлено образование двух соединений, в остальных системах – по одному соединению (табл. 1). С участием больших атомов K и Rb, и K и Cs в четверных системах образуются только 3 и 2 интерметаллида [1, 2].

**Таблица 1.** Кристаллографические данные интерметаллидов, образующихся в системах K–Na–M1–M2, где M1, M2 = Au, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Sb, Bi

Соединение	Пр. группа	Класс Пирсона	Параметры элементарной ячейки в Å и углы в градусах	$V, \text{Å}^3$
$\text{K}_6\text{Na}_3\text{AlSb}_4$ [3]	$P6_3/mmc$ (194)	$hP28$	10.168, 10.168, 10.527	942.6
$\text{K}_6\text{Na}_3\text{GaSb}_4$ [4]	$P6_3/mmc$ (194)	$hP28$	10.218, 10.218, 10.590	957.5
$\text{K}_2\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Zn}$ [5]	$P12_1/c1$ (14)	$mP36$	11.572, 9.862, 11.382, 90.00, 119.33, 90.00	1132.3
$\text{KNa}_4\text{SnSb}_3$ [6]	$P12_1/c1$ (14)	$mP36$	9.091, 8.375, 17.463, 90.00, 121.37, 90.00	1135.2
$\text{K}_6\text{Na}_2\text{Cd}_3\text{Tl}_{12}$ [7]	$Im-3$ (204)	$cI46$	11.321, 11.321, 11.321	1451.0
$\text{K}_6\text{Na}_{14}\text{MgTl}_{18}$ [8]	$Pm-3$ (200)	$cP39$	11.591, 11.591, 11.591	1557.4
$\text{K}_3\text{Na}_2\text{SnBi}_3$ [9]	$Ibca$ (73)	$oI72$	7.182, 16.926, 21.595	2625.1
$\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ [10]	$P6/mmm$ (191)	$hP91$	17.114, 17.114, 10.442	2648.6
$\text{K}_{16}\text{Na}_9\text{Cd}_3\text{Tl}_{18}$ [11]	$P6_3/mmc$ (194)	$hP98$	11.136, 11.136, 29.352	3152.3
$\text{K}_{38}\text{Na}_{12}\text{Au}_2\text{Tl}_{48}$ [12]	$P-62m$ (189)	$hP100$	19.343, 19.343, 11.498	3725.6
<b><math>\text{K}_{26}\text{Na}_6\text{In}_6\text{Tl}_{18}</math> [13]</b>	<b><math>P-3m1</math>(164)</b>	<b><math>hP224</math></b>	<b>16.909, 16.909, 28.483</b>	<b>7052.6</b>
$\text{K}_{14}\text{Na}_2\text{Cd}_{17}\text{Ga}_8$ [14]	$R-3m$ (166)	$hR139$	16.669, 16.669, 36.472	8776.3

В работе [15] для четверного интерметаллида  $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ — $hP91$  ( $a = b = 17.114$ ,  $c = 10.442$  Å, пр. группа  $P6/mmm$ ) был установлен новый тип полиэдрического кластера-прекурсора  $\text{K}8 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)$  и  $\text{K}8 = 0@K_2\text{In}_6$  в виде гексагональной бипирамиды. Кластеры  $\text{Na}_2\text{In}_6$  являлись темплатами, на поверхности которых происходило образование атомных оболочек из 36 атомов. Состав двухслойного темплатированного кластера  $\text{K}44 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$ .

Кристаллическая структура наиболее кристаллохимически сложного четверного интерметаллида  $\text{K}_{52}\text{Na}_{12}\text{Tl}_{36}\text{In}_{122}$ — $hP224$  [13], характеризуется большими значениями параметров гексагональной ячейки:  $a = b = 16.909$  Å,  $c = 28.483$  Å,  $V = 7052$  Å<sup>3</sup>, пр. группой  $P-3m1$ (164) и 32 кристаллографически независимыми атомами с уникальной последовательностью Вайкоффа  $j^8i^{20}d^3c$ . Два атома Na имеют КЧ = 13 и 15, восемь атомов K КЧ = 12, 14, 15, и 16, шестнадцать атомов In КЧ = 9, 10, 11, 12, 16 и шесть атомов Tl – КЧ = 10, 11, 13, 14.

В настоящей работе с помощью пакета программ ToposPro [16] проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $\text{K}_{52}\text{Na}_{12}\text{Tl}_{36}\text{In}_{122}$ — $hP224$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллической структуры интерметаллида из нанокластеров K132 и K116 в виде: первичная цепь → микрослой → микрокаркас.

Работа продолжает исследования [15, 17–23] 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 анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [16], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при об-

**Таблица 2.**  $K_{52}Na_{12}Tl_{36}In_{122}$ -*hP*224. Локальное окружение атомов Na, K, Tl, In и значения координационных последовательностей. Жирным шрифтом выделено КЧ атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		<b>N1</b>	N2	N3	N4	N5
Na1	3K + 12In	<b>15</b>	44	103	192	315
Na2	5K + 7In + 1Tl	<b>13</b>	48	110	196	311
K1	4K + 6In + 6Tl	<b>16</b>	49	103	204	336
K2	3Na + 3K + 3In + 2Tl	<b>16</b>	49	105	205	331
K3	3K + 6In + 6Tl	<b>15</b>	48	105	209	336
K4	1Na + 3K + 8In + 3Tl	<b>15</b>	47	106	198	326
K5	3K + 8In + 3Tl	<b>14</b>	46	102	200	308
K6	1Na + 3K + 10 In + 1Tl	<b>15</b>	45	101	202	330
K7	12In	<b>12</b>	36	90	193	297
K8	3K + 9In + 3Tl	<b>15</b>	46	97	189	321
In1	3K + 3In + 3Tl	<b>9</b>	36	96	187	298
In2	4K + 4In + 3Tl	<b>10</b>	42	100	188	317
In3	3K + 3In + 3Tl	<b>9</b>	37	97	185	303
In4	1Na + 3K + 4In + 2Tl	<b>10</b>	40	97	187	301
In5	2Na + 2K + 6In	<b>10</b>	41	99	193	298
In6	4K + 6In	<b>10</b>	39	92	178	296
In7	3K + 5In + 1Tl	<b>9</b>	36	94	181	300
In8	3Na + 2K + 4In	<b>9</b>	42	104	184	301
In9	3Na + 2K + 5In	<b>10</b>	42	102	191	306
In10	3Na + 2K + 4In	<b>9</b>	41	103	186	299
In11	4K + 4In + 3Tl	<b>11</b>	47	106	193	318
In12	5K + 4In + 3Tl	<b>12</b>	48	102	188	319
In17	1Na + 4K + 5In + 1Tl	<b>11</b>	41	106	183	292
In18	2Na + 4K + 4In	<b>10</b>	42	99	182	299
In19	4K + 4In + 3Tl	<b>11</b>	47	109	189	302
In21	12In + 4Tl	<b>16</b>	40	105	177	282
Tl1	4K + 4In + 2Tl	<b>10</b>	39	100	173	294
Tl2	1Na + 5K + 3In + 2Tl	<b>11</b>	47	101	182	307
Tl3	4K + 5In + 1Tl	<b>10</b>	39	95	173	286
Tl4	5K + 4In + 2Tl	<b>11</b>	43	105	179	300
Tl8	6K + 7In + 1Tl	<b>14</b>	54	115	200	318
Tl10	6K + 7In	<b>13</b>	54	121	198	303

разовании 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. 2, в которой жирным шрифтом выделено число соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Все атомы характеризуются различными наборами координационных последовательностей  $\{N_k\}$ .

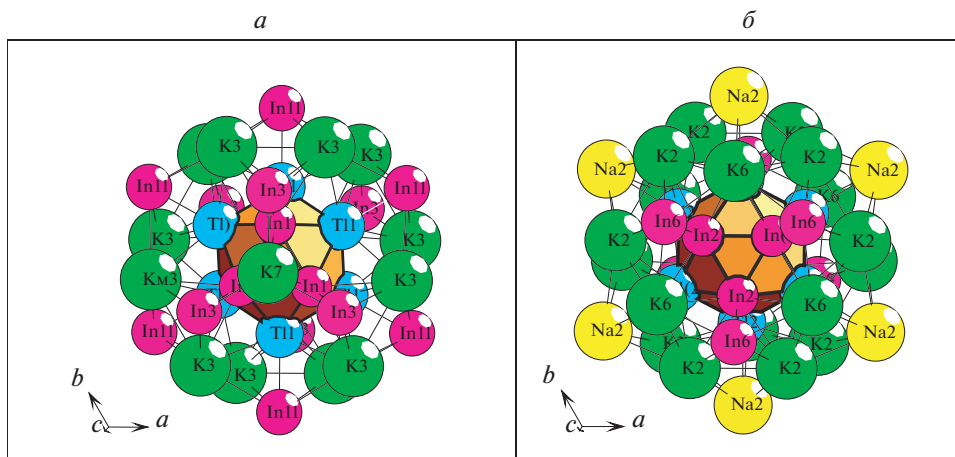


Рис. 1. Двухслойные кластеры  $0@12@26$  (а) и  $0@12@30$  (б).

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида был неоднократно описан в работах и реализован в комплексе программ ToposPro [16].

**Самосборка кристаллической структуры  $K_{52}Na_{12}Tl_{36}In_{122}-hP224$ .** Используемый нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [15, 17]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя – трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

*Кристаллографические данные.* Пространственная группа  $P-3m1$  (no. 164) характеризуется элементами с точечной симметрией:  $g = -3m$  ( $1a, 1b$ ),  $3m$  ( $2c, 2d$ ),  $2/m$  ( $3e, 3f$ ),  $2(6g, 6h)$ ,  $m$  ( $6i$ ). Порядок группы 12.

В табл. 2 приведено локальное окружение атомов K, Na, Tl, In и значения их координатных последовательностей в 3D атомной сетке.

Число вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 10 составило 1649 вариантов (табл. 3).

Установлены два кристаллографически различных икосаэдрических кластера  $ico-In_6Tl_6(0@12)$  с симметрией  $-3m$ , занимающие высоко симметричные позиции  $4a$  и  $4b$ .

Икосаэдры  $ico-In_6Tl_6(0@12)$  являются темплатами, на которых происходит образование трехслойных кластеров K132 и K116 с размером  $17 \text{ \AA}$  (рис. 1, 2).

Нанокластер K132 имеет химический состав оболочек  $0@12(In_6Tl_6)_@30(In_6Na_6K_{18})_@90(In_{72}Na_{12}K_6)$ . Нанокластер K116 имеет химический состав оболочек  $0@12(In_6Tl_6)_@26(In_{12}K_{14})_@78(In_{36}Tl_{20}K_{12})$ .

*Самосборка кристаллической структуры.* Нанокластеры K132 (табл. 4) и K116 (табл. 5) являются каркас-образующими кластерами.

*Слой.* Образование базисного слоя  $S_3^2$  происходит из кластеров K132 при связывании первичных цепей со сдвигом (рис. 3). Расстояние между центрами кластеров K132 в первичной цепи и в слое определяет значение векторов трансляций  $a = b = 16.909 \text{ \AA}$ .

*Пакет.* На поверхности слоя из кластеров K132 образуется слой из кластеров K116 (рис. 4). В пустотах слоя из кластеров K116 расположены атомы-спейсеры K8 и Tl10, на-

**Таблица 3.**  $K_{52}Na_{12}Tl_{36}In_{122}$ -*hP224*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 4 и 10 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1 и ZA2

<b>4 структурные единицы</b>	
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(3)(0@12@26@78) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(3)(0@12@26@78) K8(0)(1) K4(1)(1@15)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(3)(0@12@26@78) K8(1)(1@15) K4(1)(1@15)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(2)(0@12@26) K8(2)(1@15@46) Tl10(0)(1)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(2)(0@12@26) K8(2)(1@15@46) Tl10(1)(1@13)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(2)(0@12@26) In21(1)(1@16) K1(1)(1@16)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(2)(0@12@26) Tl10(1)(1@13) K1(1)(1@16)
ZA2(1b)(3)(0@12@30@90)	ZA1(1a)(3)(0@12@26@78) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13)
<b>10 структурных единиц</b>	
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(1)(1@10) In11(1)(1@11) Tl3(0)(1)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(0)(1)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(0)(1) In6(1)(1@10) In11(1)(1@11) Tl3(0)(1)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(0)(1) Na2(1)(1@13) In6(1)(1@10) In11(1)(1@11) Tl3(0)(1)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(0)(1) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(0)(1) K8(0)(1) Tl10(0)(1) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(0)(1) K8(1)(1@15) Tl10(0)(1) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(0)(1) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(0)(1) K8(0)(1) Tl10(0)(1) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(0)(1) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(0)(1) In11(1)(1@11) Tl3(1)(1@10)
ZA2(1b)(1)(0@12)	ZA1(1a)(1)(0@12) K7(1)(1@12) K8(1)(1@15) Tl10(1)(1@13) Na1(1)(1@15) Na2(1)(1@13) In6(1)(1@10) In11(1)(1@11) Tl3(0)(1)

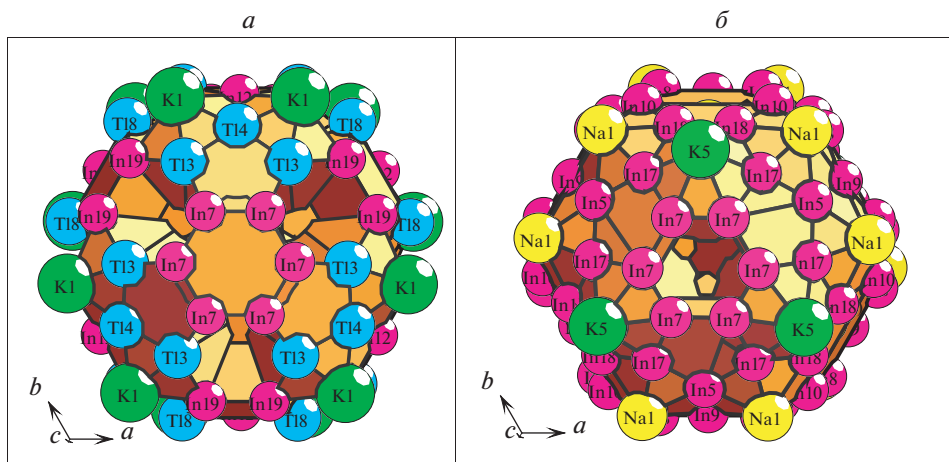


Рис. 2. Трехслойные кластеры K116 (а) и K132 (б).

нимающие позиции  $2d$  ( $1/3, 2/3, 0.174$ ) и T110 ( $2/3, 1/3, 0.185$ ) с симметрией  $3m$ . Толщина двухслойного пакета соответствует значению модуля вектора трансляции  $c = 28.483 \text{ \AA}$ .

*Самосборка каркаса.* 3D каркасная структура  $S_3^3$  формируется при связывании двухслойных пакетов в направлении оси Z.

Таблица 4. Атомы, формирующие 132-атомный нанокластер K132. Жирным шрифтом выделены атомы Na и K

Нанокластер K132		
Икосаэдрический кластер 0@12	30-атомная оболочка	90-атомная оболочка
6 In2 6 T12	6 In6 <b>12 K2</b> <b>6 K6</b> <b>6 Na2</b>	12 In10 12 In17 12 In18 6 In5 12 In7 12 In8 6 In9 <b>6 K5</b> <b>12 Na1</b>

Таблица 5. Атомы, формирующие 116-атомный нанокластер K116. Жирным шрифтом выделены атомы K

Кластер K116		
Икосаэдрический кластер 0@12	26-атомная оболочка	78-атомная оболочка
6 In1 6 T11	6 In11 6 In3 <b>12 K3</b> <b>2 K7</b>	6 In12 12 In19 6 In21 12 In7 6 T14 12 T13 12 T18 <b>12 K1</b>

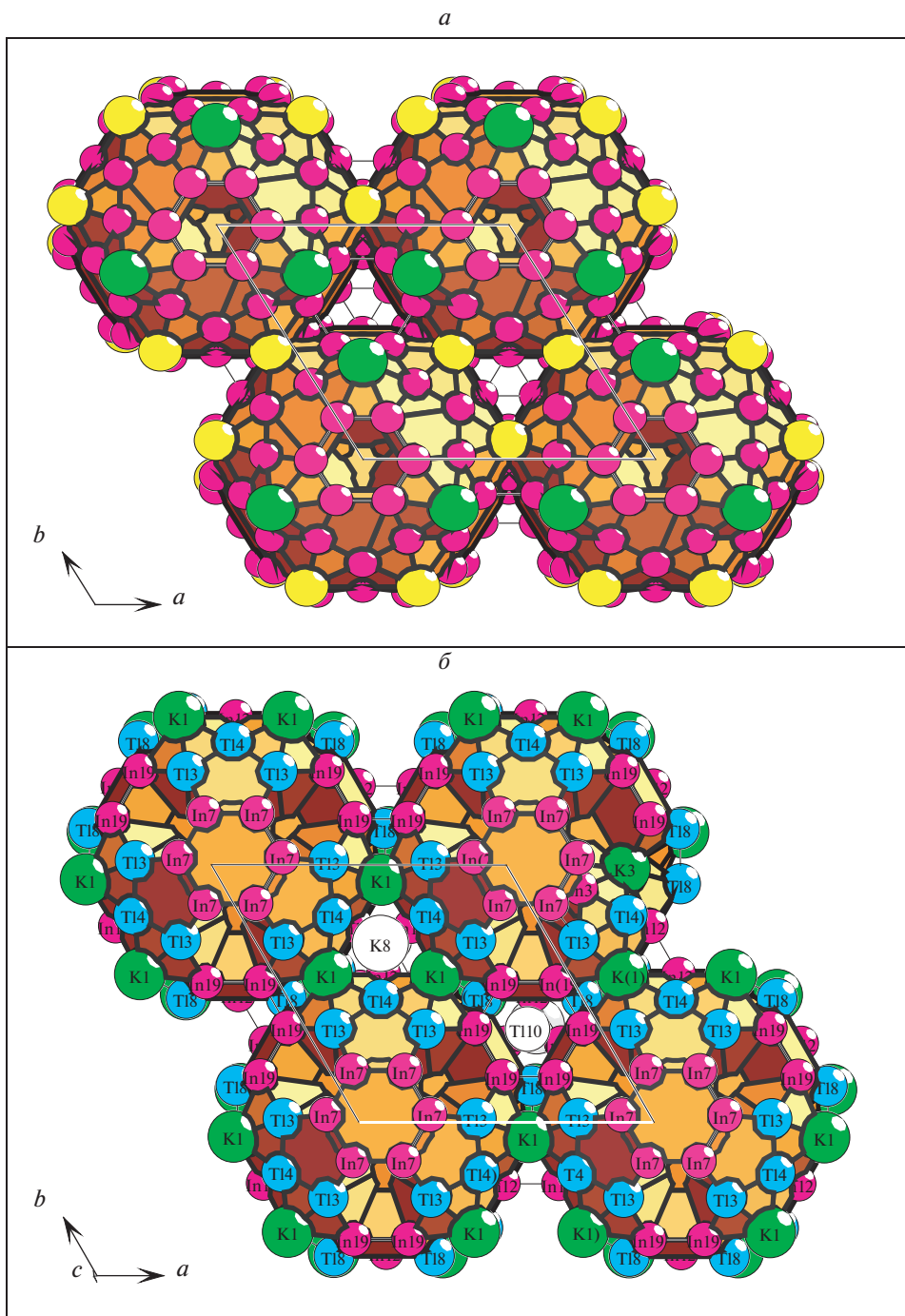


Рис. 3. Механизм связывания кластеров K132 (*a*) и K116 (*б*) при образовании слоя.

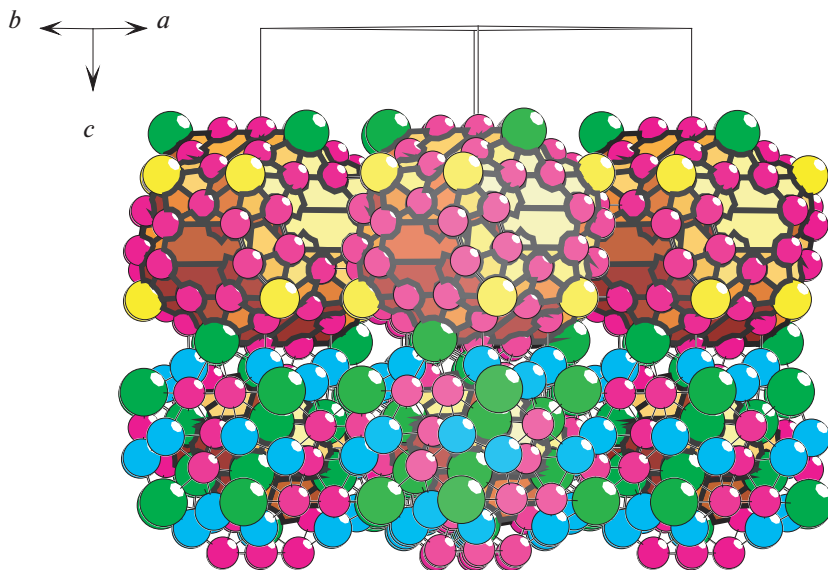


Рис. 4. Механизм связывания слоев из кластеров K116 и K132 при образовании пакета.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом разложения 3D атомной сетки на кластерные структуры установлены два каркас-образующих кластера K132 и K116 с симметрией  $g = -3m$ . В пустотах слоя из кластеров K116 расположены атомы-спейсеры K и Tl.

Нанокластер K132 имеет химический состав оболочек  $0@12(\text{In}_6\text{Tl}_6)@30(\text{In}_6\text{Na}_6\text{K}_{18})@90(\text{In}_{72}\text{Na}_{12}\text{K}_6)$ , нанокластер K116 – химический состав оболочек  $0@12(\text{In}_6\text{Tl}_6)@26(\text{In}_{12}\text{K}_{14})@78(\text{In}_{36}\text{Tl}_{20}\text{K}_{12})$ .

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластер-прекурсоров *ico*-K132 и K116 в виде: первичная цепь → → слой → двухслойный пакет → каркас.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. Somer M., Carrillo-Cabrera W., Peters E.M., Peters K., von Schnering H.G. Crystal structure of sodium potassium antimonidetriantimonidoaluminate,  $\text{Na}_3\text{K}_6\text{Sb}(\text{Al Sb}_3)$  // Z. Kristallogr. 1995. V. 210. P. 527–527.
4. Somer M., Carrillo-Cabrera W., Peters E.M., Peters K., von Schnering H.G. Crystal structure of sodium potassium antimonidetriantimonidogallate,  $\text{K}_6\text{Na}_3\text{Sb}(\text{GaSb}_3)$  // Z. Kristallogr. 1995. V. 210. P. 143–143.
5. Kim Sung-Jin, Kraus F., Faessler T.F.  $\text{Na}_6\text{ZnSn}_2$ ,  $\text{Na}_{4.24}\text{K}_{1.76}\text{ZnSn}_2$ , and  $\text{Na}_{20}\text{Zn}_8\text{Sn}_{11}$ : Three intermetallic structures containing the linear  $\{\text{Sn}-\text{Zn}-\text{Sn}\}_6$ -unit // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1469–1478.



6. Eisenmann B., Klein J. Dimere. Zintl-Anionen  $[\text{Sn}_2\text{As}_6]_{10-}$  und  $[\text{Sn}_2\text{Sb}_6]_{10-}$  in Alkaliverbindungen // Z. Kristallogr. 1991. V. 196. P. 213–229.
7. Tillard-Charbonnel M.M., Belin C.H.E., Manteghetti A.P., Flot D.M. Heteroatomic Centering of Icosahedral Clusters. Crystal and Electronic Structure of the  $\text{K}_6(\text{NaCd})_2\text{Tl}_{12}\text{Cd}$  Compound Containing the Not-So-Naked  $\text{Tl}_{12}\text{Cd}_{12-}$  Polyanion // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 2583–2589.
8. Dong Z.-C., Corbett J.D.  $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{M}$  (M = Mg, Zn, Cd, Hg) and  $\text{Na}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{Na}$ : Novel octahedral and centered icosahedral cluster phases related to the  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  – type structure // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 36. P. 1006–1008.
9. Asbrand M., Eisenmann B., Engelhardt H., Russler U. Dimere und polymere Pnictidostannat(IV)-Anionen-Darstellung und Kristallstrukturen von  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnP}_3]$ ,  $\text{Na}_2\text{Cs}_3[\text{SnP}_3]$  und  $\text{Na}_2\text{K}_3[\text{SnBi}_3]$  // Zeitschrift fuer Naturforschung. Teil B. 1998. V. 53. P. 405–410.
10. Flot D.M., Tillard-Charbonnel M., Belin C.  $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$ : A Zintl phase containing icosahedral and triangular indium units and displaying a remarkable condensed metal fullerene stuffed with a tubular cluster. Synthesis, crystal, and electronic structures // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 5229–5235.
11. Huang Daping, Corbett J.D.  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3$ : a novel phase containing  $(\text{Tl}_8\text{Cd}_3)(-)$  and  $\text{Tl}_5(7)$  clusters // Inorganic Chemistry. 1999. V. 38. P. 316–320.
12. Huang Daping, Dong Zhenchao, Corbett J.D.  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2$ : A metallic Zintl phase with naked icosahedral fragments  $\text{Tl}_7(7-)$  and  $\text{Tl}_9(9-)$  plus  $\text{Au}(-)$  // Inorganic Chemistry. 1998. V. 37. P. 5881–5886.
13. Flot D.M., Tillard Charbonnel M.M., Belin C. Crystal structure of sodium potassium thallide indide,  $\text{Na}_6\text{K}_{26}\text{In}_{42-x}(\text{In}_y\text{Tl}_{38-y})$  ( $x = 1.08$ ;  $y = 20.12$ ) // Z. Kristallogr. (New Structures). 1998. V. 213. P. 225–226.
14. Flot D., Vincent L., Tillard-Charbonnel M., Belin C. Crystal structure of sodium potassium cadmium gallium,  $\text{Na}_{21}\text{K}_{14}\text{Cd}_{17}\text{Ga}_{84}$  // Z. Kristallogr. (New Structures). 1997. V. 212. P. 509–510.
15. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новый двухслойный кластер–прекурсор  $\text{K}_{44} = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$  для самосборки кристаллической структуры  $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}-\text{hP}91$  // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 6. С. 405–411.
16. 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. P. 3576–3585.
17. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
18. 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.
19. Ilyushin G.D. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds  $\text{A}_2^{[16]}\text{B}_4^{[12]}$  of the Friauf Families  $\text{Mg}_2\text{Cu}_4$  and  $\text{Mg}_2\text{Zn}_4$  // Crystallography Reports. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
20. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. New Types of Multishell Nanoclusters with a Frank-Kasper Polyhedral Core in Intermetallics // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 5714–5724.
21. 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.
22. Pankova A.A., Akhmetshina T.G., Blatov V.A., Proserpio D.M. A collection of topological types of nanoclusters and its application to icosahedra-based intermetallics // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 13. P. 6616–6630.
23. Ilyushin G.D. Crystal Chemistry of Lithium Intermetallic Compounds: A Survey // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.