

**СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ: ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ  
И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ  $K4$ ,  $K6$ ,  $K21$   
И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР  $Cs_2Hg_2-aP8$ ,  
 $Cs_2Hg_4-oI12$ ,  $Cs_{10}Hg_{38-tI48}$**

© 2022 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, 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 22.11.2021 г.

После доработки 03.02.2022 г.

Принята к публикации 07.02.2022 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов  $Cs_2Hg_2-aP8$ ,  $Cs_2Hg_4-oI12$ ,  $Cs_{10}Hg_{38-tI48}$ . Металлокластеры-прекурсоры кристаллических структур определены с использованием алгоритма разложения структурных графов на кластерные структуры и путем построения базисной сетки структуры в виде графа, узлы которого соответствуют положению центров кластеров-прекурсоров  $S_3^0$ . Установлены тетраэдрические металлокластеры  $K4$  в  $Cs_2Hg_2-cI2$ , октаэдрические металлокластеры  $K6$  в  $Cs_2Hg_4$  и новый тип полиэдрического металлокластера  $K21 = Cs@Cs_4Hg_{16}$  в  $Cs_{10}Hg_{38-tI48}$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов  $Cs_nHg_k$  из прекурсоров  $S_3^0$  в виде: цепь  $S_3^1 \rightarrow$  микрослой  $S_3^2 \rightarrow$  микрокаркас  $S_3^3$ .

**Ключевые слова:** интерметаллиды  $Cs_2Hg_2-aP8$ ,  $Cs_2Hg_4-oI12$ ,  $Cs_{10}Hg_{38-tI48}$ , самосборка кристаллических структур, тетраэдрические металлокластеры  $K4 = Cs_2Hg_2$ , октаэдрические металлокластеры  $K6 = Cs_2Hg_4$ , металлокластеры  $K21 = Cs@Cs_4Hg_{16}$

DOI: 10.31857/S013266512203009X

## ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах  $A-Hg$  с большими атомами щелочных металлов  $A = K, Rb, Cs$  установлено образование 19 кристаллических структур, из которых 8 – интерметаллиды  $K_nHg_m$ , 6 – интерметаллиды  $Rb_nHg_m$  и 5 интерметаллиды  $Cs_nHg_m$  [1, 2]. Стехиометрический состав 19 интерметаллидов  $Hg:A$  изменяется в широких пределах от 1 до 13.5. Из них три представителя образуют семейство  $A_2Hg_4-oI12$  ( $A = K, Rb, Cs$  [3–5]), по два представителя установлены в пяти семействах  $A_2Hg_2-aP8$  ( $A = K$  [3],  $Cs$  [5, 6]),  $A_2Hg_7-hP9$  ( $A = K, Rb$ ) [7],  $A_3Hg_{19-tI48}$  ( $A = Rb$  [8],  $Cs$  [9]),  $A_3Hg_{20-cP46}$  ( $A = Rb, Cs$ ) [9],  $AHg_{11-cP36}$  ( $A = K, Rb, Ba, Sr$ ) [10], по одному представителю – в шести структурных типах

**Таблица 1.** Кристаллохимические и топологические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
				$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$
$Cs_2Hg_2-aP8$	$P-1 (2)$	Cs1	6Cs + 7Hg	13	49	106	187	293
		Cs2	6Cs + 8Hg	14	45	106	191	291
		Hg1	8Cs + 2Hg	10	46	106	187	296
		Hg2	7Cs + 2Hg	9	43	101	182	295
$Cs_2Hg_4-oI12$	$Imma (74)$	Cs1	4Cs + 12Hg	16	50	112	204	322
		Hg1	6Cs + 4Hg	10	50	114	197	309
$Cs_{10}Hg_{38}-tI48$	$I4/m (87)$	Cs1	2Cs + 17Hg	19	54	132	241	378
		Cs2	4Cs + 16Hg	20	58	132	234	404
		Hg1	5Cs + 6Hg	11	58	125	227	369
		Hg2	4Cs + 8Hg	12	50	108	230	334
		Hg3	4Cs + 7Hg	11	54	121	230	363
		Hg4	4Cs + 8Hg	12	58	156	218	404

$Rb_{15}Hg_{16}-tI124$  [11],  $K_5Hg_7-oP48$  [12],  $K_3Hg_{11}-oI28$  [9],  $K_7Hg_{31}-hP41$  [9],  $KHg_6-oP28$  [13],  $Cs_2Hg_{27}-cI174$  [14].

В настоящей работе с помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) [15] осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов семейства  $A_2Hg_4-oI12$  ( $A = K, Rb, Cs$ ),  $A_2Hg_2-aP8$  ( $A = K, Cs$ ),  $A_5Hg_{19}-tI48$  ( $A = Rb, Cs$ ).

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур интерметаллидов с применением компьютерных методов (пакета программ ToposPro).

## МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [15]. 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 также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы приведен в работах [16–20]. Геометрические характеристики кластеров в кристаллических структурах металлов Cs, Rb, K и в кристаллических структурах интерметаллидов  $Cs_2Hg_2-aP8$ ,  $Cs_2Hg_4-oI12$ ,  $Cs_{10}Hg_{38}-tI48$  приведены на рис. 1 и 2.

## СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

При моделировании кристаллической структуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве  $XYZ$ , т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в

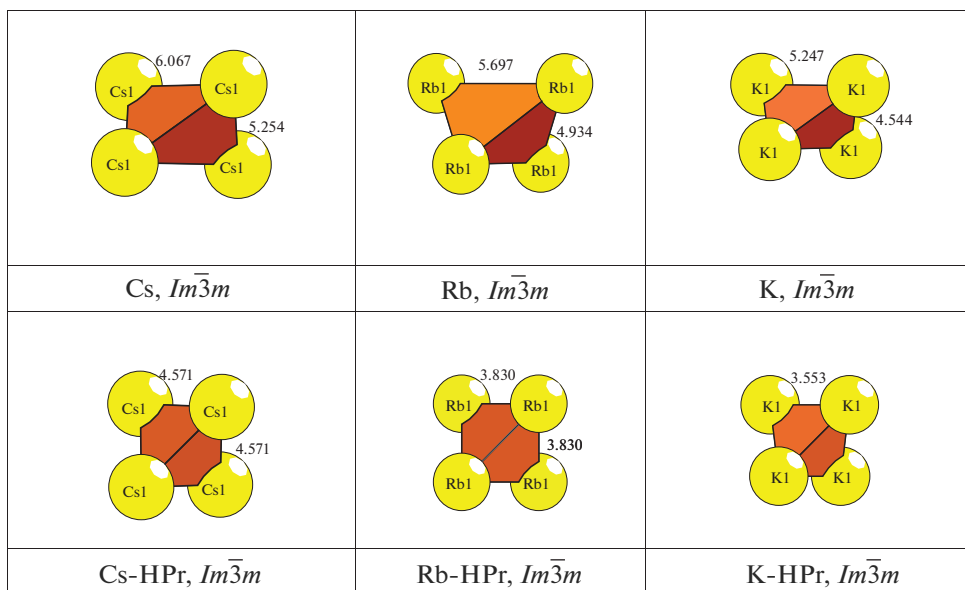


Рис. 1. Кластеры  $K_4$  в кристаллических структурах металлов. Цифры – длины связей в Å.

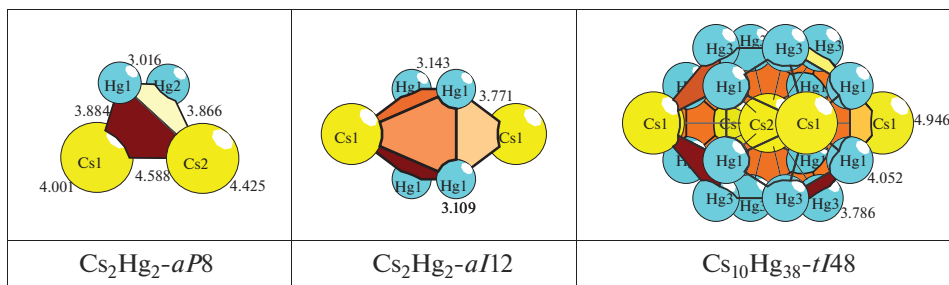


Рис. 2. Кластеры-прекурсоры  $K_4$ ,  $K_6$ ,  $K_{21}$  в кристаллических структурах интерметаллидов.

виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки. Алгоритм самосборки трехмерной структуры происходит по универсальному принципу максимального (комплементарного) связывания кластеров-прекурсоров при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

#### Кристаллическая структура $Cs_2Hg_2-aP8$

Параметры триклинной ячейки  $Cs_2Hg_2$ :  $a = 7.154 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.470 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.635 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 107.82^\circ$ ,  $\beta = 103.34^\circ$ ,  $\gamma = 90.95^\circ$ ,  $V = 376.28 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2 Cs_2Hg_2$ . Пространственная группа  $P-1$  с набором из 8 частных позиций Уайкоффа с точечной симметрией  $g = -1$  (от  $1a$  до  $1h$ ). В кристаллической структуре в окружении атомов  $Cs1$ ,  $Cs2$ ,  $Hg1$ ,  $Hg2$  находятся 15, 14, 10, 9 атомов (табл. 1).

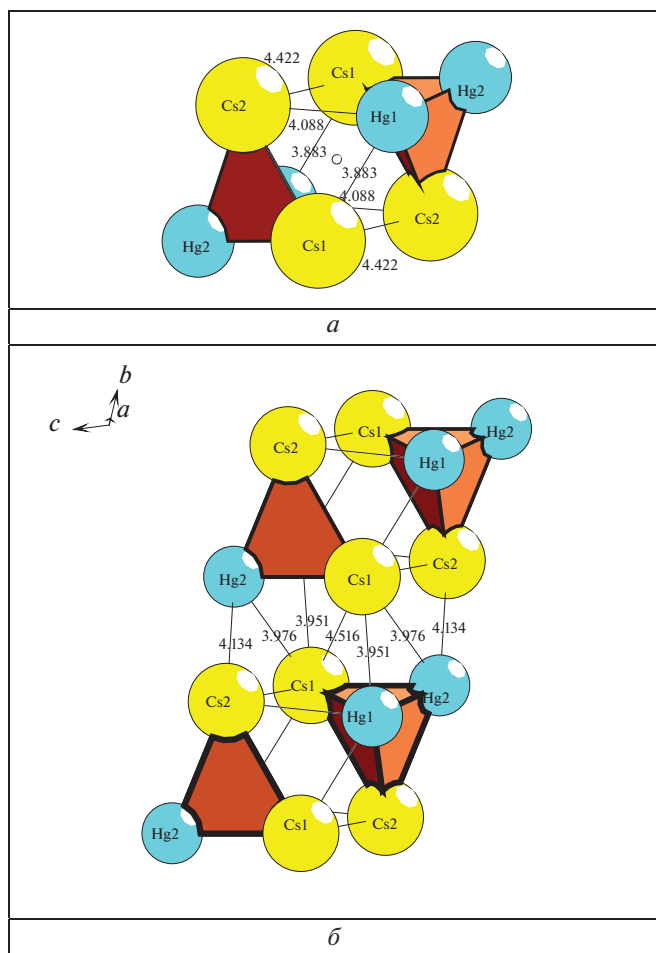


Рис. 3.  $\text{Cs}_2\text{Hg}_2$ - $aP8$ . Димер  $K4 + K4$  (а), тетрамер  $2K4 + 2K4$  (б).

Кластер-прекурсор  $K4$  представляет собой тетраэдр  $\text{Cs}_2\text{Hg}_2$ . Длины связей атомов в кластере  $K4$  приведены на рис. 2. Центр кластера-прекурсора  $K4$  находится в позиции  $2i$  (0.37, 0.12, 0.26). В элементарной ячейке находятся два кластера-прекурсора  $K4$ .

Последовательность самосборки кристаллической структуры, моделирующая образование кластерных структур, приведена ниже.

Два связанных кластера  $\text{Cs}_2\text{Hg}_2 + \text{Cs}_2\text{Hg}_2$  образуют димер с индексом связанности  $P_c = 6$  (рис. 3), обладающий симметрией  $-1$  (позиция  $1f$ ). Связывание димеров приводит к образованию тетрамера  $2\text{Cs}_2\text{Hg}_2 + 2\text{Cs}_2\text{Hg}_2$ . Тетрамер также обладает симметрией  $-1$ , сохраняя позицию  $1f$ . При связывании двух тетрамеров вдоль оси  $X$  происходит образование октамера  $S_3^2$ , в котором расстояния между центрами кластеров  $\text{Cs}_2\text{Hg}_2$  определяет значения векторов трансляций  $b = 7.470 \text{ \AA}$  и  $c = 7.635 \text{ \AA}$  (рис. 4). При связывании октамеров происходит образование 3D микрокаркаса  $S_3^3$ . Расстояние между слоями в направлении  $[100]$  соответствует длине вектора трансляций  $a = 7.154 \text{ \AA}$ .

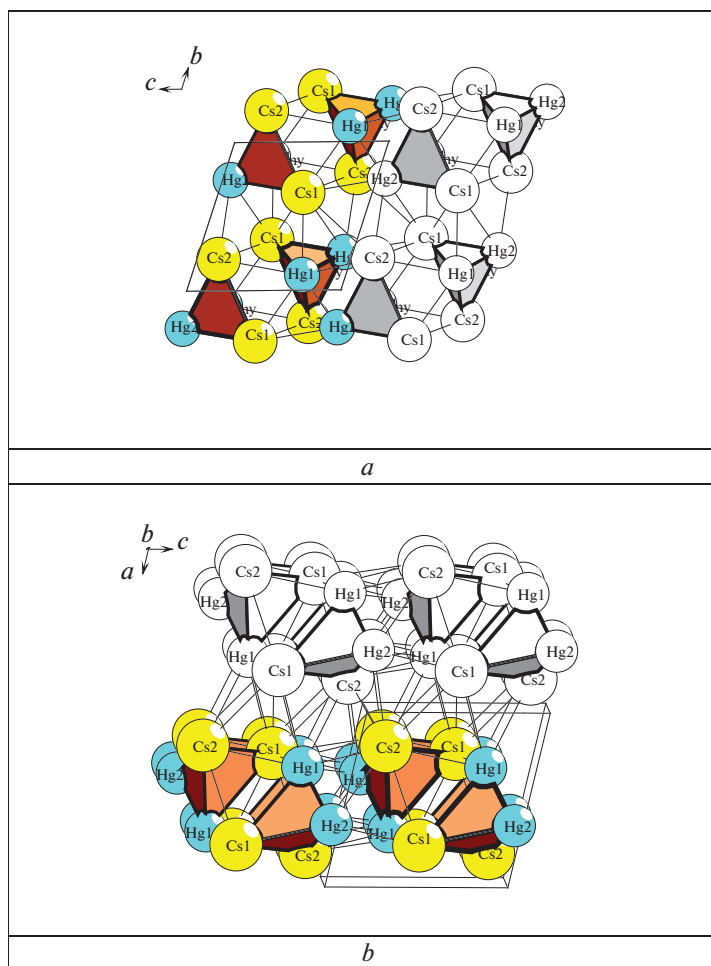


Рис. 4.  $\text{Cs}_2\text{Hg}_2\text{-aP8}$ . Слой  $S_3^2$  (а), каркас  $S_3^3$  (б).

#### Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{Hg}_4\text{-oI12}$

Образование кристаллических структур типа  $\text{Cs}_2\text{Hg}_4\text{-oI12}$  установлено в 42 системах с участием 27 химических элементов [1, 2].

Параметры ромбической ячейки  $\text{Cs}_2\text{Hg}_4$ :  $a = 5.488 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.727 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.082 \text{ \AA}$ ,  $V = 434.97 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2 \text{ Cs}_2\text{Hg}_4$ . Пространственная группа  $Im\bar{m}a$  с набором элементов с точечной симметрией  $g = 2/m, mm2, 2$  и  $m$ . В кристаллической структуре атомы Cs и Hg окружены соответственно 16 и 10 атомами (табл. 1). Кластер-прекурсор представляет собой октаэдр  $\text{Cs}_2\text{Hg}_4$ . В элементарной ячейке центр кластера расположен в позиции  $4c$  с симметрией  $g = 2/m$ . Длины связей атомов в кластере  $K6$  приведены на рис. 2.

Первичная цепь  $S_3^1$  формируется в результате связывания кластеров-прекурсоров  $\text{Cs}_2\text{Hg}_4$  с числом связей, равным максимально возможному значению  $P_c = 6$  (рис. 5). Расстояние между центрами кластеров соответствует вектору трансляции  $a = 5.488 \text{ \AA}$ .

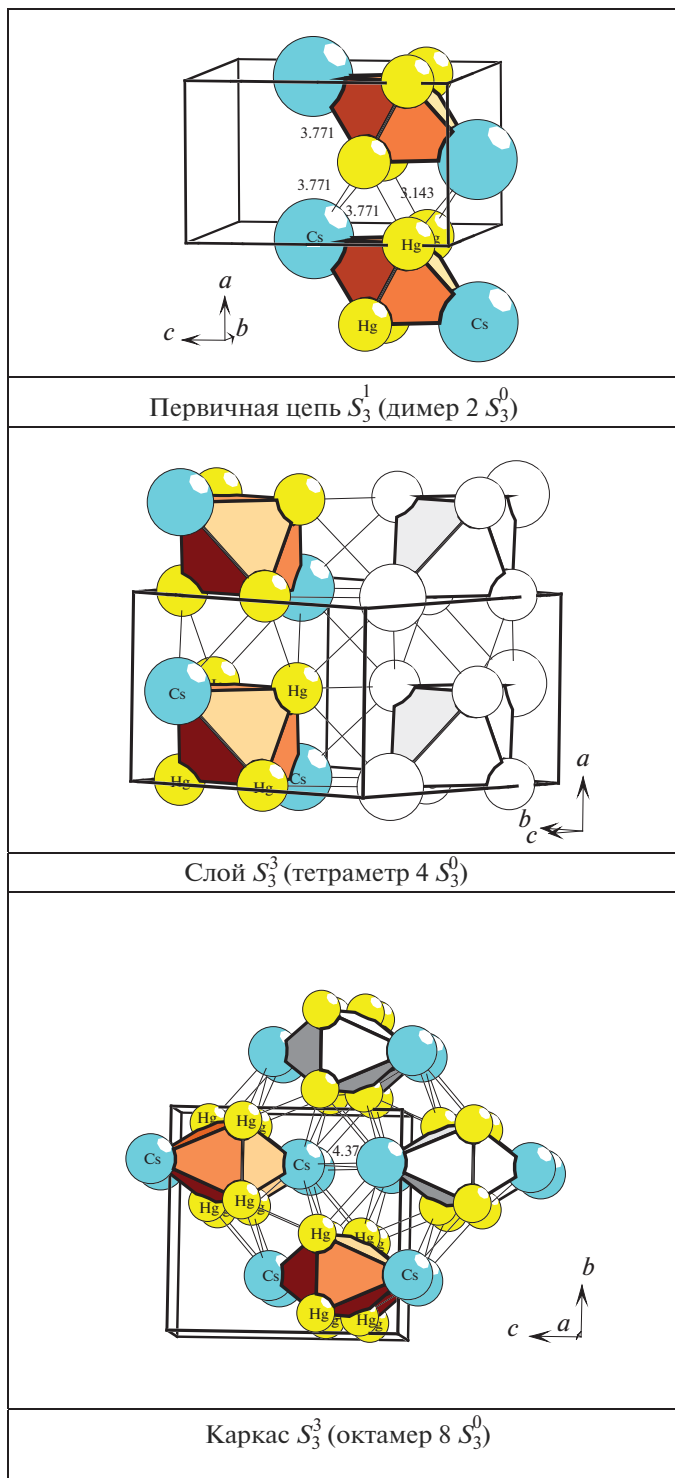


Рис. 5.  $Cs_2Hg_4$ -o/12. Стадии самосборки кристаллической структуры.

**Таблица 2.** Cs<sub>10</sub>Hg<sub>38</sub>-*tI48*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3 и 4 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

Три структурные единицы
Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12) Hg2(0)(1)
Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1) Hg2(0)(1)
Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1) Hg2(1)(1@12)
Cs2(0)(1) Hg4(0)(1) Hg2(1)(1@12)
Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12) Hg2(1)(1@12)
Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12) Hg2(1)(1@12)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(0)(1) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)
Четыре структурные единицы
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(0)(1)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(0)(1) Hg4(1)(1@12)
ZA2(8f)(1)(0@10) ZA1(4c)(1)(0@8) Cs2(1)(1@20) Hg4(1)(1@12)

Образование слоя  $S_3^2$  происходит связыванием первичных цепей со значением индекса  $P_c = 12$  (рис. 5). Каркас структуры  $S_3^3$  формируется при упаковке слоев без сдвига. Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях [010] и [001] соответствует векторам трансляций  $b = 8.727 \text{ \AA}$  и  $c = 9.082 \text{ \AA}$ .

#### Кристаллическая структура Cs<sub>10</sub>Hg<sub>38</sub>-*tI48*

Кристаллохимическое семейство состоит только из Cs<sub>10</sub>Hg<sub>38</sub>-*tI48* [6] и Rb<sub>5</sub>Hg<sub>19</sub>-*tI48* [7]. В базах данных [1, 2] из 9465 двойных интерметаллидов такая же редкая стехиометрия A<sub>5</sub>B<sub>19</sub> установлена еще для шести интерметаллидов семейства Ce<sub>5</sub>Co<sub>19</sub>-*hR24* и трех интерметаллидов семейства Nd<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>-*hP48*, имеющих другую топологию.

Параметры тетрагональной ячейки Cs<sub>10</sub>Hg<sub>38</sub>:  $a = b = 11.803 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.814 \text{ \AA}$ ,  $V = 1506.5 \text{ \AA}^3$  и Rb<sub>5</sub>Hg<sub>19</sub>:  $a = b = 11.561 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.510 \text{ \AA}$ ,  $V = 1404.7 \text{ \AA}^3$ . Пространственная группа *I4/m* с набором элементов с точечной симметрией  $g = 4/m (2a, 2b), 2/m (4c), -4 (4d), 4 (4e), -1 (8f), 2(8g), m (8h)$ . Порядок группы 16. Последовательность Вайкофа *i<sup>2</sup>hdba*. В локальном окружении двух неэквивалентных атомов Cs находятся 19 и 20 атомов, четырех неэквивалентных атомов Hg – 11 атомов (для двух атомов Hg) и 12 атомов (для двух атомов Hg) (табл. 1).

Установлены 17 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3 (13 вариантов), 4 (4 варианта) (табл. 2). Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием трех структурных единиц: 21-атомного

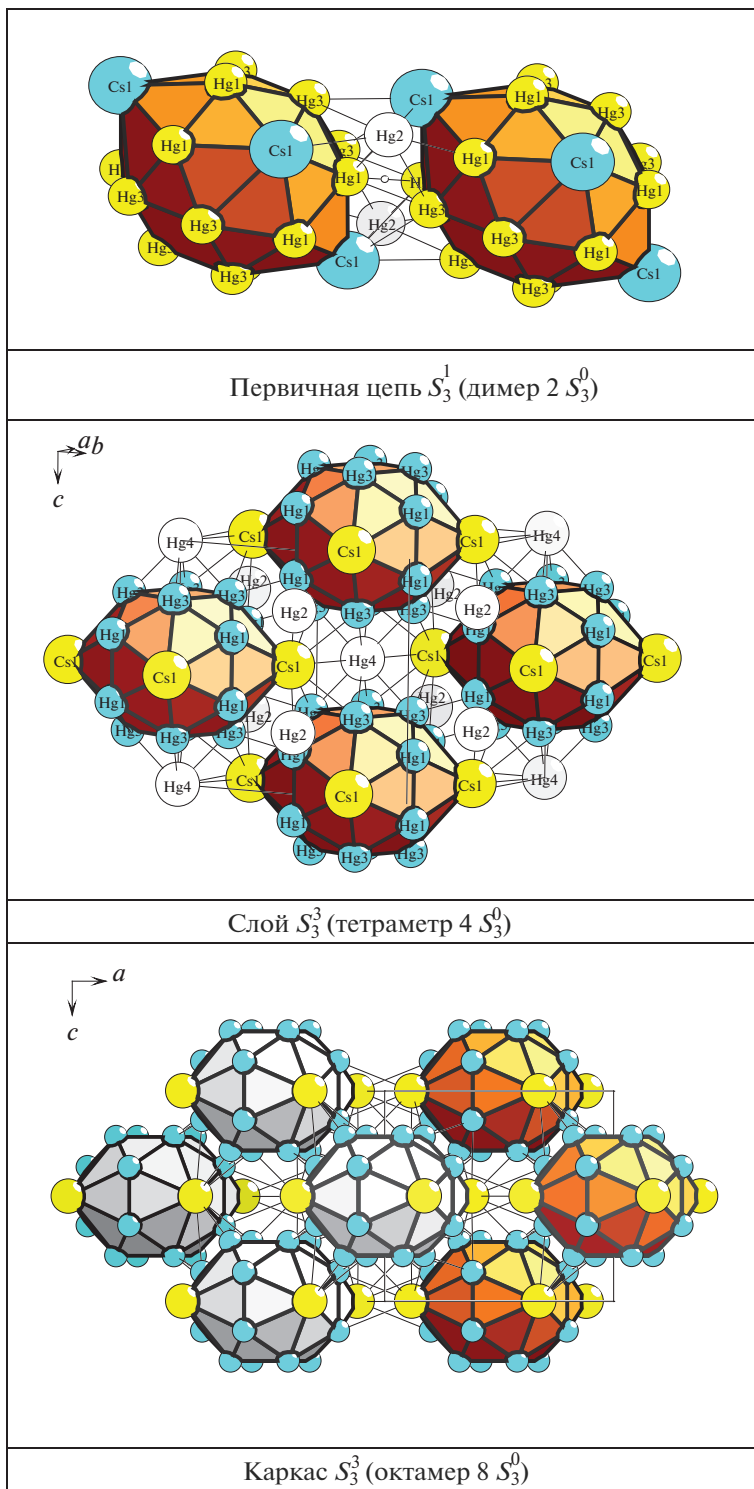


Рис. 6.  $Cs_{10}Hg_{38}$ - $t/48$ . Стадии самосборки кристаллической структуры.



кластера  $K21 = 1@20 = Cs@Cs_4Hg_{16}$  и атомов-спейсеров Hg2 и Hg4 (табл. 2). Длины связей атомов в кластере  $K21$  приведены на рис. 2.

Кластер-прекурсор  $K21$  представляет собой новый тип центрированного 21-атомного полиэдра (рис. 2). Топологические характеристики оболочки полиэдра: 20 вершин, 52 ребра, 34 грани. В элементарной ячейке центр кластера  $K21$  расположен в позиции  $2b$  с симметрией  $g = 4/m$ .

Последовательность самосборки кристаллической структуры, моделирующая образование кластерных структур приведена ниже.

Супраполиэдрческий кластер-димер (короткая первичная цепь  $S_3^1$ ) с центром в позиции  $8f$  и симметрией  $-1$  формируется в результате связывания кластеров-прекурсоров  $K21 + K21$  с участием двух атомов Hg2 с общим числом связей  $P_c = 13$  (рис. 6). Связывание димеров приводит к образованию тетрамера  $2K21 + 2K21$  (слоя  $S_3^2$ ), в котором локализуется атом Hg4 (рис. 6). Тетрамер из 4 кластеров  $K21$  с центром в позиции  $2a$  обладает симметрией  $4/m$ . При связывании со сдвигом двух тетрамеров происходит образование октамера  $S_3^3$  с центром в позиции  $4c$  и симметрией  $2/m$ . Расстояния между центрами кластеров  $K21$  определяют значения всех векторов трансляций.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов  $Cs_2Hg_2-aP8$ ,  $Cs_2Hg_4-oI12$ ,  $Cs_{10}Hg_{38}-tI48$ . С использованием алгоритмов разложения структурных графов на кластерные структуры для интерметаллидов определены металлокластеры-прекурсоры  $S_3^0$  тетраэдрические кластеры  $K4 = Cs_2Hg_2$ , октаэдрические кластеры  $K6 = Cs_2Hg_4$ , новый тип центрированного 21-атомного полиэдрического кластера  $K21 = Cs@Cs_4Hg_{16}$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов из прекурсоров  $S_3^0$  в виде: цепь  $S_3^1 \rightarrow$  слой  $S_3^2 \rightarrow$  каркас  $S_3^3$ .

Анализ самосборки кристаллических структур интерметаллидов выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда в рамках проектов РНФ № 20-13-00054 и РНФ №21-73-30019 и топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD).
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Duwell E.J., Baenziger N.C. The crystal structures of  $KHg$  and  $KHg_2$  // Acta Crystallogr. 1955. V. 8. P. 705–710.
4. Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W.  $RbHg_2$  und  $CsHg_2$ , Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit // Z. Anorg. Allg. Chem. 1988. V. 558. P. 128–136.
5. Deiseroth H.J., Strunck A. Quadratische  $Hg_4$ -Cluster in der Verbindung  $CsHg$  // Angewandte Chemie. 1987. V. 99. P. 701–702.
6. Deiseroth H.J., Strunck A., Bauhofer W.  $CsHg$ , eine ungewöhnliche Variante der  $CsCl$  – Struktur. Darstellung, Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. V. 575. P. 31–38.
7. Biehl K., Deiseroth H.J.  $K_2Hg_7$  und  $Rb_2Hg_7$ , zwei Vertreter eines neuen Strukturtyps binärer intermetallischer Verbindungen // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 1337–1342.
8. Biehl E., Deiseroth H.J. Eine neue, geordnete Defektvariante des  $BaAl_4$ -Strukturtyps // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. P. 389–394.

9. *Todorov E., Sevov S.C.* Synthesis and structure of the alkali metal amalgams  $A_3Hg_{20}$  ( $A = Rb, Cs$ ),  $K_3Hg_{11}$ ,  $Cs_5Hg_{19}$ , and  $A_7Hg_{31}$  ( $A = K, Rb$ ) // *J. Solid-State Chemistry*. 2000. V. 149. P. 419–427
10. *Biehl E., Deiseroth H.J.* Darstellung, Strukturchemie und Magnetismus der Amalgame  $MHg_{11}$  ( $M: K, Rb, Ba, Sr$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. V. 625. P. 1073–1080.
11. *Deiseroth H.J., Strunck A.*  $Hg_8$ -Cluster (“Mercuban”) in  $Rb_{15}Hg_{16}$  // *Angewandte Chemie*. 1989. V. 101. P. 1286–1287.
12. *Duwell E.J., Baenziger N.C.* The crystal structure of  $K_5Hg_7$  // *Acta Crystallogr.* 1960. V. 13. P. 476–479.
13. *Tambornino F., Hoch C.* Bad metal behaviour in the new Hg-rich amalgam  $KHg_6$  with polar metallic bonding // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 618. P. 299–304.
14. *Hoch C., Simon A.*  $Cs_2Hg_{27}$ , the mercury-richest amalgam with close relationship to the Bergman phases // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008. V. 634. P. 853–856.
15. *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.
16. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells:  $\beta, \beta'$ - $Mg_2Al_3$  polymorphs // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
17. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
18. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds  $K_nM_m$  ( $M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds  $Na_kM_n$  ( $M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$ ): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.