

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.1

СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ, ЦЕПОЧЕЧНЫХ  
И СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИРОДНЫХ  
И СИНТЕТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ МЫШЬЯКА© 2023 г. Д. А. Банару<sup>1,\*</sup>, С. М. Аксенов<sup>2,\*\*</sup>, Н. А. Ямнова<sup>3</sup>, А. М. Банару<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\* E-mail: banaru@geokhi.ru

\*\* E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 31.10.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 08.12.2022 г.

Разработана схема лестничного расчета структурной сложности гетеродесмических кристаллических структур при трактовке кристалла как системы контактирующих молекул, цепочек и слоев. На последней ступени лестничного расчета структурная сложность основного мотива складывается со сложностью контактов вне основного мотива в соответствии с правилом сильной аддитивности. Продemonстрировано использование схемы и получены результаты расчета для кристаллических структур природных и синтетических сульфидов мышьяка. Координация молекул и цепочек, необходимая для расчета сложности контактов вне основного мотива, установлена методом полиэдров Вороного–Дирихле.

DOI: 10.31857/S0023476123020030, EDN: BPUACB

## ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная сеть, создаваемая контактирующими друг с другом молекулами в кристалле, характеризуется информационной сложностью, выражаемой в битах [1] и зависящей как от сложности самой молекулы ( $H_{\text{mol}}$ ), совпадающей со сложностью кристаллической структуры согласно [2], так и от реберной сложности сети контактов ( $H_{\text{edge}}$ ):

$$H_{\text{mol}} = - \sum_{i=1}^{v''} \frac{v_i}{v} \log_2 \frac{v_i}{v} \quad (\text{бит/атом}), \quad (1)$$

$$H_{\text{edge}} = - \sum_{i=1}^{e''} \frac{e_i}{e} \log_2 \frac{e_i}{e} \quad (\text{бит/контакт}), \quad (2)$$

где  $v''$  и  $e''$  — число орбит, занятых соответственно атомами и серединами межмолекулярных контактов (“касаний”);  $v_i$  и  $e_i$  — число атомов и середин межмолекулярных контактов, занимающих  $i$ -ю орбиту;  $v$  и  $e$  — общее число атомов и середин межмолекулярных контактов в приведенной элементарной ячейке кристалла. Слабые межмолекулярные взаимодействия имеют сложную природу и весьма разнообразны, поэтому к их изучению применяют интегрированный подход [3].

“Касания” молекул проще всего устанавливаются с помощью метода поверхностей Хиршфельда [4] либо метода молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [5, 6]. Последний основан на том, что грани атомных ПВД, отвечающие одной паре взаимодействующих молекул, объединяются в одну грань, для которой рассчитывается телесный угол [6]:

$$\Omega = \frac{\sum_{ij} \Omega_{ij}}{\Omega_{\Sigma}} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $\Omega_{ij}$  — телесный угол для межатомного контакта  $ij$ ,  $\Omega_{\Sigma}$  — сумма телесных углов для всех межатомных контактов исходной молекулы с ее окружением. Межатомные контакты, для которых  $\Omega_{ij}$  составляет менее 1.5% от  $4\pi$  ср, обычно не учитывают. По смежности граней молекулярных ПВД определяют молекулярное координационное число ( $CN_{\text{mol}}$ ). Соединяя центры масс смежных молекул, получают упрощенную сеть контактов [7], в которой можно оставить минимальное число контактов с наибольшими телесными углами, достаточное для сохранения смежности сети (критическая сеть) [8].

Не следует путать  $H_{\text{mol}}$  со сложностью молекулы по группе всех автоморфизмов молекулярного графа [9], так как в общем случае группа автоморфизмов имеет более высокий порядок, чем точечная группа молекулы, и меньшее число занятых орбит. При сложении  $H_{\text{mol}}$  и  $H_{\text{edge}}$  учитывают добавочное слагаемое, возникающее вследствие объединения двух источников информации согласно правилу сильной аддитивности [10]:

$$H_{\text{molNet}} = H(v, e) + \frac{v}{v+e} H_{\text{mol}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}}, \quad (4)$$

$$H(v, e) = -\frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (5)$$

$$H_{\text{molNet,tot}} = (v+e) H_{\text{molNet}}, \quad (6)$$

где  $H_{\text{molNet}}$  — сложность молекулярной сети в битах на одну степень свободы,  $H(v, e)$  — сложность суммирования информации от молекулы и межмолекулярных контактов в битах на одну степень свободы,  $H_{\text{molNet,tot}}$  — общая сложность молекулярной сети в битах на приведенную элементарную ячейку.

Простая аддитивность, при которой шэнновская сложность целого равна простой сумме значений шэнновской сложности частей, выполняется лишь при взаимной независимости частей. Но если части целого являются взаимозависимыми (например, содержатся в одной структуре), простая аддитивность заменяется сильной, при которой шэнновская сложность целого учитывает значения условной шэнновской сложности частей, выражаемые через условные вероятности [10]. Если все молекулы в кристалле химически одинаковы (гомомолекулярный кристалл) и занимают одну орбиту (моносистемный кристалл), то  $v$  можно заменить на  $2N$ , где  $N$  — число атомов в молекуле, а  $e$  — на  $CN_{\text{mol}}$  [1]. Значения  $H(v, e)$  и  $H_{\text{molNet}}$  выражаются в бит/степень свободы (с.с.). Как показало статистическое исследование 4152 гомомолекулярных кристаллов с пр. гр.  $P2_1/c$ , в которых четыре молекулы в элементарной ячейке занимают одну общую позицию [11], усредненная доля  $H_{\text{edge}}$  в  $H_{\text{molNet}}$  составляет 9.5% (SD = 3.6%), а усредненная доля  $H(v, e)$  в  $H_{\text{molNet}}$  — всего 11.6% (SD = 2.8%), т.е. в среднем почти 80% приходится на  $H_{\text{mol}}$ . На критическую сеть приходится в среднем 62.4%  $H_{\text{edge}}$  (стандартное отклонение SD = 11.7%). Аналогичные расчеты можно применять не только к молекулярным кристаллам, но и к другим островным гетеродесмическим структурам, таким как полиморфные модификации  $\text{CaCO}_3$  и его кристаллогидраты [12].

Сложность какого-либо объекта имеет три разновидности [13, 14]:

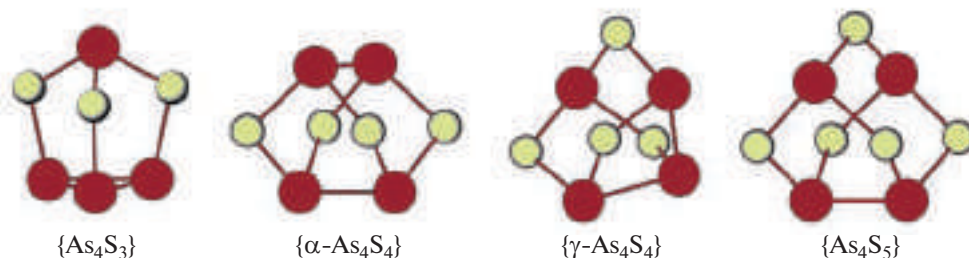
— сложность описания (сложность по Шэннону, Реньи, Лемпелю—Зиву и т.д.);

— сложность создания (временная сложность алгоритма, вычислительная сложность, глубина сложности и др.);

— степень организации (стохастическая сложность, иерархическая сложность, топологический размер “машинного эпсилон” и др.).

Применительно к молекулярной кристаллической структуре сложность второй разновидности отвечает числу *опорных/структурообразующих контактов*, которые А.И. Китайгородский называл определяющими [15]. Такие контакты могут сохраняться при фазовых переходах. Некоторые указания на опорные контакты можно получить с помощью топологического анализа электронной плотности по Бейдеру (QTAIM) [16], хотя на этот счет имеются серьезные сомнения [17]. Набор опорных контактов является в математическом смысле нечетким [18] и может быть выбран разными способами, так как межмолекулярные взаимодействия обладают свойством кооперативности. Минимально необходимое число симметрически независимых контактов, обеспечивающих трехмерный каркас межмолекулярных взаимодействий при заданных  $Z'$  и  $Z''$  ( $Z'$  — число молекул в симметрически независимой части элементарной ячейки,  $Z''$  — число занятых молекулами орбит [19]), зависит только от пространственной группы кристалла [20] и является инвариантом его структурного класса (СК) по Бельскому—Зоркому [21]. В немолекулярных кристаллах в отличие от молекулярных даже выделение строительного блока (“молекулы”) само по себе является весьма сложной задачей [22–24]. Такие системы здесь рассматривать не будем.

Опорными можно считать любые наборы контактов, формирующие односвязную подсеть критической сети, однако в первую очередь в такой набор следует включать контакты: вносящие наибольший вклад в потенциальную энергию кристалла; наиболее устойчивые к разрыву, что означает маленький индекс ангармоничности и что можно определить по форме потенциальной кривой межатомного взаимодействия [25]. Визуализировать опорные контакты помогает построение энергетического каркаса [26], в котором по результатам расчета энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы соединяют ребрами разной толщины, пропорциональной силе взаимодействия. Для образования кристаллической структуры в каждом кристалле достаточно ограниченного набора опорных контактов [27]. Кристаллическую структуру можно описать обобщенным СК, который имеет вид  $G_m^n$ ,  $Z = k \left( \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right)$  и аналогичен СК по Бельскому—Зоркому [21], где  $G_m^n$  —  $n$ -мерная пространствен-



**Рис. 1.** Классы молекул сульфидов мышьяка: {As<sub>4</sub>S<sub>3</sub>} (α- и β-диморфит), {α-As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>} (реальгар, β-As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, алакранит), {γ-As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>} (парареальгар, фаза Кутоглу) и {As<sub>4</sub>S<sub>5</sub>} (узунит, алакранит).

ная группа, периодическая в  $m \leq n$ -измерениях,  $G_{0,i}^n$  —  $n$ -мерная точечная группа симметрии (стабилизатор) позиции молекул, занимающих  $i$ -ю орбиту. В конструкции  $Z = k \left( \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right)$   $Z$  означает число структурных единиц в элементарной ячейке,  $k$  — целое число,  $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$  — совокупность позиций, занятых структурными единицами. Операции симметрии, входящие во множество  $\bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n$ , порождают некоторую группу  $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$ , которая может быть как точечной, так и периодической не более чем в  $n$  измерениях. В общем случае, если  $\left| U \left( \left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle \right) \right|$  — мощность минимального порождающего подмножества группы  $\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \rangle$ ,  $|U(G_m^n)|$  — мощность минимального порождающего подмножества исходной группы, точная нижняя граница допустимых значений  $e''$ , обозначаемая  $\inf(e'')$ , равна

$$\inf(e'') = |U(G_m^n)| + Z'' - 1 - \left| U \left( \left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^n \right\rangle \right) \right|. \quad (7)$$

В молекулярных кристаллах  $\inf(e'')$  отвечает числу опорных/структурообразующих контактов.

Целью настоящей работы является расчет комбинаторной сложности молекулярных сетей в кристаллических структурах минералов состава  $As_xS_y$ .

Среди природных сульфидов мышьяка и их полиморфных модификаций большинство относится к молекулярным кристаллам и демонстрирует большое разнообразие не только молекулярных упаковок, но и состава и формы молекул [28] (рис. 1), что повышает ценность данной серии соединений для демонстрации производимых расчетов. На картах электронной плотности молекулярных сульфидов мышьяка видны локальные особенности, отвечающие не валентному взаимодействию Льюисовых пар  $As \cdots S$  [29], что свидетельствует о направленности опорных контактов

и делает построение молекулярной сети в данной серии структур физически обоснованным.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Топологический анализ и расчет сложности.** Топологические преобразования, а также расчет информационных индексов (1) и (2) выполнены с помощью пакета программ ToposPro [30]. При построении сети молекулярных контактов учитывали все контакты с  $\Omega > 0$  согласно (3). Для классификации сетей использовали топологические базы данных RCSR [31] и topcryst [32]. Структурные классы записывали в обозначениях Зоркого [33]. Исходные кристаллоструктурные данные получены из базы данных SpringerMaterials [34] (табл. 1).

Немолекулярную кристаллическую структуру помимо минералов состава  $As_4S$  (дуранзит) и  $As_2S_3$  (аурипигмент) имеют фазы высокого давления, полученные из аурипигмента при  $p > 6$  ГПа:  $As_2S_3 \rightarrow AsS_2 + AsS$  [46].

Для анализа комбинаторной сложности молекулярных кристаллических структур был использован нижеследующий алгоритм.

1. Рассчитать химическую сложность структуры  $H_{\text{chem}}$ , проистекающую из состава соединения  $E_{c1}^{(1)} E_{c2}^{(2)} \dots E_{ck}^{(k)}$ , где  $E^{(i)}$  —  $i$ -й химический элемент, а  $c_i$  — индекс в простейшей формуле вещества [47]:

$$H_{\text{chem}} = - \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{c} \log_2 \frac{c_i}{c} \quad (\text{бит/атом}), \quad (8)$$

где  $c$  — общее число атомов в простейшей формуле вещества.

2. Рассчитать топологическую сложность молекул  $H_{\text{mol},0}$  (бит/атом) в наиболее симметричной конформации. Позиции Уайкова точечных групп идеализированных молекул записываются в соответствии с международными обозначениями, табулированными на Кристаллографическом сервере Бильбао [48].

**Таблица 1.** Кристаллические структуры полиморфов состава  $As_xS_y$ 

| Формула              | Название минерала  | Образец      | R-фактор | Мотив | Литература |
|----------------------|--------------------|--------------|----------|-------|------------|
| $\alpha$ - $As_4S_4$ | реальгар           | монокристалл | 0.040    | 0D    | [35]       |
| $\beta$ - $As_4S_4$  |                    |              | 0.025    | 0D    | [36]       |
| $As_4S_4$ (II)       | фаза Кутоглу       |              | 0.069    | 0D    | [37]       |
| $\gamma$ - $As_4S_4$ | парареальгар       |              | 0.034    | 0D    | [38]       |
| $As_4S_5$ мон.       | узонит             |              | 0.027    | 0D    | [39]       |
| $As_4S_5$ орт.       |                    |              | 0.099    | 0D    | [40]       |
| $As_8S_9$            | алакранит          | порошок      | 0.045    | 0D    | [41]       |
| $\alpha$ - $As_4S_3$ | $\alpha$ -диморфит | монокристалл | 0.023    | 0D    | [42]       |
| $\beta$ - $As_4S_3$  | $\beta$ -диморфит  |              | 0.037    | 0D    | [42]       |
| $As_4S$              | дуранузит          |              | 0.063    | 2D    | [43]       |
| $As_2S_3$            | аурипигмент        |              | 0.064    | 2D    | [44]       |
| $AsS$                |                    | двойник      | 0.084    | 2D    | [45]       |
| $AsS_2$              |                    | монокристалл |          | 1D    | [46]       |

3. В каждой кристаллической структуре (рис. 2а) по ПВД отдельных атомов методом доменов [5] построить матрицу смежности и молекулярный ПВД (рис. 2б). Каждую пару смежных молекулярных ПВД рассматривать как ребро молекулярной сети.

4. Рассчитать согласно [2] сложность структуры  $H_{mol}$  (бит/атом).

3. Каждую молекулу стянуть к своему центру масс с сохранением связности между ними (рис. 2в). В результате получится сеть с  $e$  ребрами в приведенной элементарной ячейке, связывающими центры масс и занимающими  $e''$  орбит.

4. Сеть, связывающую центры масс, классифицировать по RCSR.

5. Построить реберную сеть, в которой каждое ребро заменено на вершину, а вершина — на ребро (рис. 2г). Две вершины реберной сети смежны друг с другом тогда и только тогда, когда в исходной сети соответствующие ребра исходят из одной вершины.

6. Рассчитать сложность реберной сети  $H_{edge}$  (бит/контакт).

7. Пункты 5 и 6 повторить для наиболее симметричного вложения сети, полученной после выполнения пункта 4, и рассчитать топологическую сложность сети  $H_{edge,0}$  (бит/контакт). Под вложением сети в пространство понимается вариант размещения в этом пространстве ее вершин. У кристаллографических сетей наиболее

симметричное вложение описывается пространственной группой, изоморфной группе автоморфизмов сети.

8. Рассчитать значения  $H_{molNet}$  (бит/с.с.) и  $H_{molNet,tot}$  (бит/эл.яч.).

Топологический анализ немолекулярных структур проводили с учетом размерности структурного мотива по аналогичному алгоритму, исключая пункты 3—5 и 7.

**Поверхность Хиршфельда и степень ее обогащения контактами.** Поверхности Хиршфельда для анализа интегральных характеристик межмолекулярных контактов строили только для молекулярных кристаллов в программе Crystal Explorer [49, 50] при значении весовой функции  $w(\mathbf{r}) = 0.5$ :

$$w(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{A \in mol} \rho_A(\mathbf{r})}{\sum_{A \in cryst} \rho_A(\mathbf{r})}, \quad (9)$$

где  $\rho_A$  — сферически усредненная электронная плотность вблизи ядра  $A$ . Молекулярная весовая функция  $w(\mathbf{r})$  разделяет пространство на области, в каждой из которых суммарная электронная плотность отдельных сферических атомов молекулы (так называемой промолекулы) составляет значительную часть ( $w(\mathbf{r}) \geq 0.5$ ) от суммарной электронной плотности всех сферических атомов кристалла (прокристалла) в данной точке кристаллического пространства.

Коэффициент упаковки поверхностей Хиршфельда  $PI_H$  рассчитывали по формуле

$$PI_H = \frac{\sum_{u.c} V_H}{V_{u.c}}, \quad (10)$$

где  $V_H$  — объем, заключенный внутри поверхности Хиршфельда,  $V_{u.c}$  — объем элементарной ячейки.

Глобулярность  $G$  (степень отличия площади поверхности Хиршфельда от площади сферы, ограничивающей такой же объем) рассчитывали по формуле [51]:

$$G = (36\pi V_H^2)^{1/3} / S_H, \quad (11)$$

где  $S_H$  — площадь поверхности Хиршфельда.

Согласно [52] рассчитывали степень обогащения поверхности Хиршфельда межмолекулярными контактами определенного типа. Пусть межмолекулярным контактам типа  $X \cdots Y$  (атомы  $X$  внутри поверхности, атомы  $Y$  — снаружи) отвечает доля поверхности молекулы  $C_{XY}$ . Тогда суммарная доля поверхности, отвечающая контактам атомов  $X$ , равна

$$S_X = C_{XX} + \frac{1}{2} \sum_{Y \neq X} C_{XY}. \quad (12)$$

Пусть  $R_{XY}$  — доля поверхности, приходящаяся на контакты  $X \cdots Y$  в предположении, что с химической точки зрения все контакты равновероятны. Тогда  $R_{XX} = S_X / S_H$ ,  $R_{XY} = 2S_X S_Y$  и степень обогащения поверхности контактами  $X \cdots Y$  и  $Y \cdots X$ , в том числе при  $Y = X$ , рассчитаем по формуле

$$E_{XY} = (C_{XY} + C_{YX}) / R_{XY}. \quad (13)$$

Если молекулы при взаимной упаковке избегают коротких контактов  $X \cdots Y$ , то  $E_{XY} < 1$ , но если наоборот, такие контакты предпочтительны,  $E_{XY} > 1$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сложность молекулярных сульфидов мышьяка.** Молекулы  $As_xS_y$  (рис. 1) имеют различную химическую и топологическую сложность. В общем случае точечная группа молекулы ( $PG$ ) наивысшего возможного порядка может быть не единственной [53], хотя для молекул  $As_xS_y$  она единственная (табл. 2). У молекулы  $\alpha$ - $As_4S_4$ , которая является самой стабильной среди молекул состава  $As_4S_y$  ( $E_f = -0.58$  ккал/моль [54]), топологическая сложность совпадает с химической.

При переходе в кристалл симметрия молекул понижается до  $m$  (узонит,  $\alpha$ - и  $\beta$ -диморфит), 2 ( $\beta$ - $As_4S_4$ , алаканит) либо 1. Согласно результатам статистического анализа данных CSDSymmetry [55] для молекул симметрии  $3m$  (диморфит)

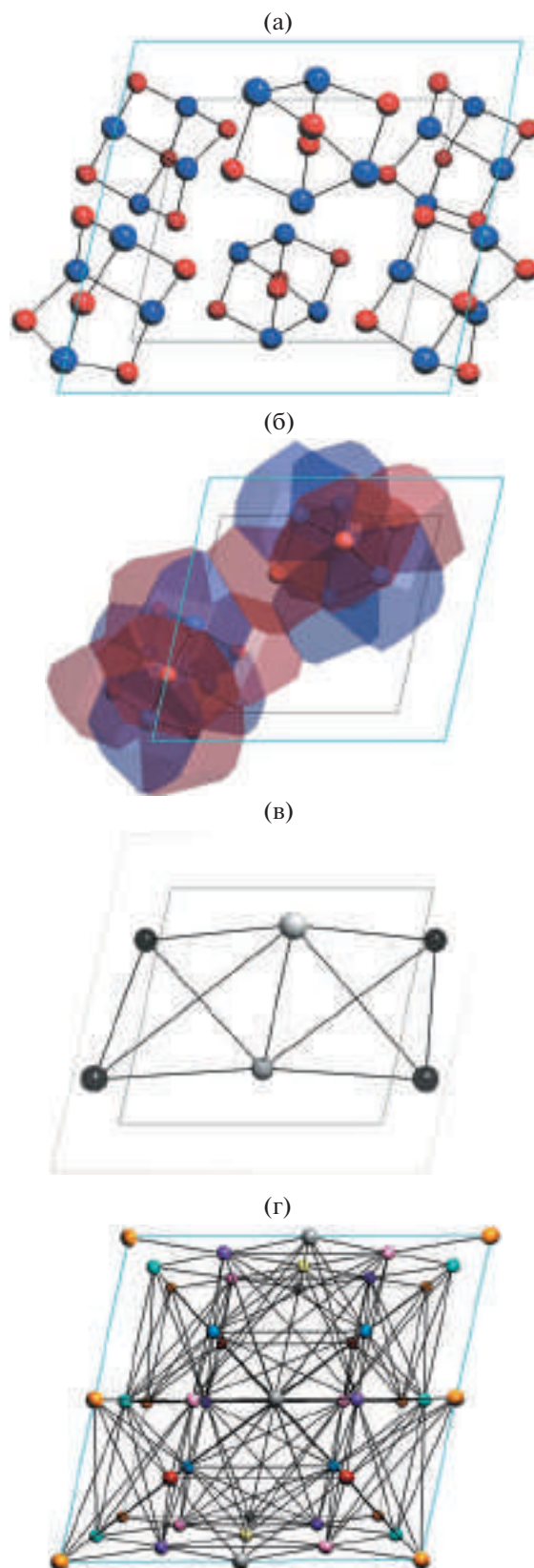


Рис. 2. Кристаллическая структура алаканита  $As_8S_9$ , проекции вдоль  $b$ : а — общий вид, б — ПВД двух симметрически независимых молекул, в — фрагмент сети межмолекулярных контактов, г — фрагмент реберной сети контактов (г).

**Таблица 2.** Химическая и топологическая сложность молекул  $As_xS_y$ 

| Состав           | $H_{chem}$ ,<br>бит/атом | $PG$        | Позиции<br>Уайкова<br>для атомов | $H_{mol,0}$ ,<br>бит/атом |
|------------------|--------------------------|-------------|----------------------------------|---------------------------|
| $\alpha-As_4S_4$ | 1.000                    | $\bar{4}2m$ | $cb$                             | 1.000                     |
| $\gamma-As_4S_4$ | 1.000                    | $m$         | $b^2a^4$                         | 2.500                     |
| $As_4S_5$        | 0.991                    | $mm2$       | $dcba$                           | 1.837                     |
| $As_4S_3$        | 0.985                    | $3m$        | $b^2a$                           | 1.449                     |

**Таблица 3.** Структурные классы молекулярных сульфидов мышьяка

| СК                 | Процент<br>от всех<br>гомомоле-<br>кулярных<br>структур* | $U(G_3^3)$ | $U\left(\left\langle \bigcup_{i=1}^{Z''} G_{0,i}^3 \right\rangle\right)$ | $\inf(e'')$ |
|--------------------|----------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------|
| $P2_1/m, Z = 2(m)$ | 0.28                                                     | 4          | 1                                                                        | 3           |
| $P2/c, Z = 4(2^2)$ | 0.05                                                     | 4          | 2                                                                        | 3           |
| $P2_1/c, Z = 4(1)$ | 31.26                                                    | 3          | 0                                                                        | 3           |
| $C2/c, Z = 4(2)$   | 2.38                                                     | 3          | 1                                                                        | 2           |
| $Pccn, Z = 8(1)$   | 0.15                                                     | 3          | 0                                                                        | 3           |
| $Pnma, Z = 4(m)$   | 0.69                                                     | 3          | 1                                                                        | 2           |

\* Данные настоящей работы.

искажение в кристалле до симметрии  $m$  как раз является самым частым (42% молекул). В то же время молекулы симметрии  $mm2$  (узонит) чаще всего теряют все элементы симметрии (61% молекул). Лишь в 17% случаев они сохраняют зеркальную плоскость и лишь в 16% – ось 2, что и происходит с молекулой  $As_4S_5$  в алакраните. Молекулы симметрии  $\bar{4}2m$  чаще всего сохраняют ось 2

(28% случаев), как это происходит в реальгаре,  $\beta-As_4S_4$  и алакраните, и реже теряют все элементы симметрии (24% случаев), как это происходит в реальгаре. Наконец, молекулы симметрии  $m$  чаще всего понижают свою симметрию до 1 (74% случаев), что наблюдается у парареальгара.

Молекулярные кристаллические структуры состава  $As_xS_y$  исчерпываются шестью СК (табл. 3), из которых один ( $P2_1/c, Z = 4(1)$ ) является “супер-гигантом” (по Зоркому) и наблюдается более чем у 31% всех гомомолекулярных структур [33] и один – “гигантом” ( $C2/c, Z = 4(2)$ , 2.38% структур). Структура алакранита является гетеромолекулярной, однако его СК  $P2/c, Z = 4(2^2)$  встречается и у гомомолекулярных кристаллов (0.05% структур).

Число опорных контактов у рассмотренных структур  $\inf(e'')$  равно двум или трем. Примечательно, что в структуре алакранита значение  $\inf(e'')$  не увеличивается на единицу по сравнению с моносистемным СК  $P2/c, Z = 4(2)$ , поскольку группы симметрии позиций (2), занятых центрами масс молекул  $As_4S_4$  и  $As_4S_5$  ( $f$  и  $e$ ), могут одновременно входить в минимальное порождающее подмножество группы  $P2/c$ , т.е. в соответствии с (7)  $\inf(e'') = 4 + 2 - 1 - 2 = 3$ .

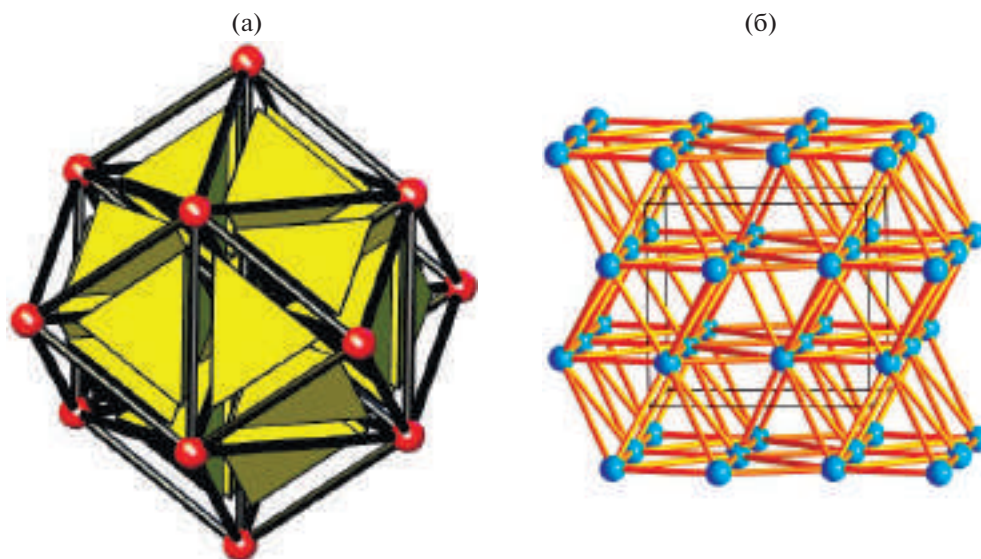
Из-за деформации молекул при переходе в кристалл во всех случаях  $H_{mol} > H_{mol,0}$  (табл. 4). У алакранита  $H_{mol}$  может быть рассчитана по правилу сильной аддитивности:

$$H_{mol,j} = - \sum_{i=1}^{V_j''} \frac{V_{ij}}{V_j} \log_2 \frac{V_{ij}}{V_j}, \quad (14)$$

$$H_{mol} = \sum_{j=1}^{Z''} \frac{V_j}{\sum_j V_j} H_{mol,j} + H_{Z''}, \quad (15)$$

**Таблица 4.** Структурные классы и топологические характеристики молекулярной сети сульфидов мышьяка

| Структура | Формула                 | СК                 | WS<br>атомов | $H_{mol}$ ,<br>бит/атом | $CN_{mol}$ | Сеть<br>контактов | WS ребер  | $H_{edge}$ ,<br>бит/контакт |
|-----------|-------------------------|--------------------|--------------|-------------------------|------------|-------------------|-----------|-----------------------------|
| 1         | $\alpha-As_4S_4$        | $P2_1/c, Z = 4(1)$ | $e^8$        | 3.000                   | 14         | <b>tcg-x</b>      | $e^5dcba$ | 3.093                       |
| 2         | $\beta-As_4S_4$         | $C2/c, Z = 4(2)$   | $f^3e^2$     | 2.250                   | 12         | <b>fcu</b>        | $fdcba$   | 2.252                       |
| 3         | $As_4S_4(II)$           | $P2_1/c, Z = 4(1)$ | $e^8$        | 3.000                   | 12         | <b>hcp</b>        | $e^4dcba$ | 2.918                       |
| 4         | $\gamma-As_4S_4$        | $P2_1/c, Z = 4(1)$ | $e^8$        | 3.000                   | 14         | <b>bcu-x</b>      | $e^5dcba$ | 3.093                       |
| 5         | $As_4S_5$ мон.          | $P2_1/m, Z = 2(m)$ | $f^3e^3$     | 2.503                   | 14         | <b>bcu-x</b>      | $e^3dcba$ | 2.807                       |
| 6         | $As_4S_5$ орт.          | $Pccn, Z = 8(1)$   | $e^9$        | 3.170                   | 14         | <b>bcu-x</b>      | $e^5dcba$ | 3.093                       |
| 7         | $As_4S_4 \cdot As_4S_5$ | $P2/c, Z = 4(2^2)$ | $g^7f^2e$    | 3.264                   | 12, 12     | <b>fcu</b>        | $g^4dcba$ | 2.918                       |
| 8         | $\alpha-As_4S_3$        | $Pnma, Z = 4(m)$   | $d^2c^3$     | 2.236                   | 14         | <b>bcu-x</b>      | $dc^3ba$  | 2.522                       |
| 9         | $\beta-As_4S_3$         | $Pnma, Z = 4(m)$   | $d^2c^3$     | 2.236                   | 14         | <b>tcg-x</b>      | $dc^3ba$  | 2.522                       |

Рис. 3. Фрагменты сетей типов из RCSR [31]: а – **bcu-x**, б – **tcg-x**.

$$H_{Z''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{Z''}), \quad (16)$$

где  $v_i$  – общее число атомов, принадлежащих  $j$ -й симметрически независимой молекуле в пределах приведенной элементарной ячейки. В случае, если  $v_1 = v_2 = \dots = v_{Z''}$ ,  $H_{Z''} = \log_2 Z''$ . В структуре алакрanita  $H_{Z''} = H(8, 9) = 0.998$  бит/атом. Атомы молекулы  $\text{As}_4\text{S}_4$  занимают позиции  $g^3f^2$ , следовательно  $H_{\text{mol},1} = H(4, 4, 4, 2, 2) = 2.250$  бит/атом, атомы молекулы  $\text{As}_4\text{S}_5$  занимают позиции  $g^4e$ , следовательно,  $H_{\text{mol},2} = H(4, 4, 4, 4, 2) = 2.281$  бит/атом. Тогда  $H_{\text{mol}} = 8/17 \times 2.250 + 9/17 \times 2.281 + 0.998 = 3.264$  бит/атом.

Значения  $\text{CN}_{\text{mol}}$  равны 14 (как чаще всего бывает у молекулярных кристаллов по данным [56]) или 12, но топологический тип молекулярной сети при одинаковых  $\text{CN}_{\text{mol}}$  не всегда одинаков. У парареальгара,  $\text{As}_4\text{S}_5$  (обе модификации) и  $\alpha$ -диморфита молекулы образуют объемноцентрированную кубическую кладку, в которой число касаний расширено за счет второй координационной сферы (тип **bcu-x**), в то же время реальгар и  $\beta$ -диморфит относятся к типу **tcg-x** (рис. 3). Аналогично в  $\beta$ - $\text{As}_4\text{S}_4$  и алакраните упаковка молекул топологически идентична кубической плотнейшей упаковке (**fcu**), в то время как в фазе Кутоглу – гексагональной плотнейшей упаковке (**hcp**).

Середины ребер молекулярной сети у рассмотренных структур класса  $P2_1/c$ ,  $Z = 4(1)$ , за исключением фазы Кутоглу, а также у ромбической модификации  $\text{As}_4\text{S}_5$  занимают позиции  $e^5dcba$ , что было характерно для 56.0% выборки 4152 молекулярных структур того же СК [11], в этом случае  $H_{\text{edge}} = 3.093$  бит/контакт, что является наиболь-

шим значением по выборке. Во всех структурах, кроме  $\beta$ -диморфита, сеть контактов является искаженным вариантом идеализированной сети (табл. 5), поэтому в этих случаях  $H_{\text{edge}} > H_{\text{edge},0}$ .

Примечательно, что в ряду рассмотренных структур  $H_{\text{edge}}$  возрастает с увеличением  $C(\inf(e''), e'')$  – числа сочетаний из  $e''$  по  $\inf(e'')$  (рис. 4). При этом не все возможные сочетания отвечают  $\inf(e'')$  наборам опорных контактов, в частности у реальгара – только 62 из 84 сочетаний, у парареальгара – 37 из 84, у  $\text{As}_4\text{S}_5$  орт. – 34 из 84, у фазы Кутоглу – 35 из 56, у алакрanita – 30 из 56. Помимо этого, в двух сочетаниях сеть контактов алакрanita трехмерна, но не односвязна, а представляет собой два взаимопроникающих каркаса алмазного типа **dia** (рис. 5а), причем каждый каркас образован обеими независимыми молекулами. Такие сочетания тоже не отвечают набору опорных контактов. В структуре узонита набором опорных контактов отвечают 17 сочетаний из 35, в обеих модификациях диморфита – 8 из 15, а в  $\beta$ - $\text{As}_4\text{S}_4$  – 8 из 10. Таким образом, доля подсетей с  $e'' = \inf(e'')$ , способных соответствовать опорным контактам,

Таблица 5. Топологическая сложность сетей межмолекулярных контактов

| Тип          | Транзитивность | WS ребер | $H_{\text{edge},0}$ , бит/контакт |
|--------------|----------------|----------|-----------------------------------|
| <b>hcp</b>   | 1.2            | $hg$     | 1.000                             |
| <b>fcu</b>   | 1.1            | $d$      | 0                                 |
| <b>bcu-x</b> | 1.2            | $cb$     | 0.985                             |
| <b>tcg-x</b> | 1.6            | $dc^3ba$ | 2.522                             |

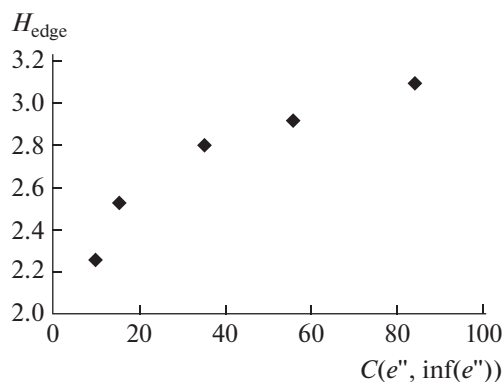


Рис. 4. Зависимость  $H_{\text{edge}}$  (бит/контакт) от числа сочетаний  $C(\inf(e''), e'')$  для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка.

для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка варьируется в интервале от 40 (для  $\text{As}_4\text{S}_5$  орт.) до 80% (для  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ ) от  $C(\inf(e''), e'')$ . Эта доля выступает своего рода мерой предопределенности СК при наличии только слабых неспецифических межмолекулярных взаимодействий.

Среди тридцати подсетей, которые могут отвечать опорным контактам в структуре алаканрита, десять относятся к типу **dia**, два — к типу простой шаровой кладки (**pcu**), восемь — к типу **sqc514**, четыре — к **sqc11** (обе являются 2,2-транзитивными и 4,6-координированными). Остальные восемь, строго говоря, сетями не являются [57], так как содержат двухкоординированные вершины (рис. 5б), однако при удалении последних они приобретают топологический тип **pcu**.

На рис. 6 представлены вклады  $H_{\text{mol}}$ ,  $H_{\text{edge}}$  и  $H(v, e)$  в общую сложность молекулярной сети, рассчитанной по уравнениям (4)–(6). Среди всех структур наименьшие значения  $H_{\text{molNet}}(\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 3.236$  бит/с.с.,  $H_{\text{molNet}}(\beta\text{-As}_4\text{S}_4) = 90.6$  бит/эл.ч., наибольшие значения  $H_{\text{molNet}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 4.125$  бит/с.с.,  $H_{\text{molNet,tot}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 528.0$  бит/эл.ч. Причиной столь низкой сложности структуры  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$  является самый малый среди всех структур (по абсолютной величине) вклад  $H_{\text{edge}}$  в  $H_{\text{molNet}}$ . Кристаллические структуры неорганических веществ подразделяют на очень простые (<20), простые (20–100), средней сложности (100–500), сложные (500–1000) и очень сложные (>1000) [2]. По этому критерию  $\text{As}_4\text{S}_5$  орт. должна относиться к структурам средней сложности, так как  $H_{\text{mol,tot}}(\text{As}_4\text{S}_5 \text{ орт.}) = 72 \times 3.17 = 228.2$  (бит/эл.ч.), однако с учетом сложности сети контактов эта структура относится к сложным. Точно так же простые (по критерию Кривовичева) структуры  $\beta\text{-As}_4\text{S}_4$ , узонита, диморфита (обе модификации) и фазы Кутоглу с

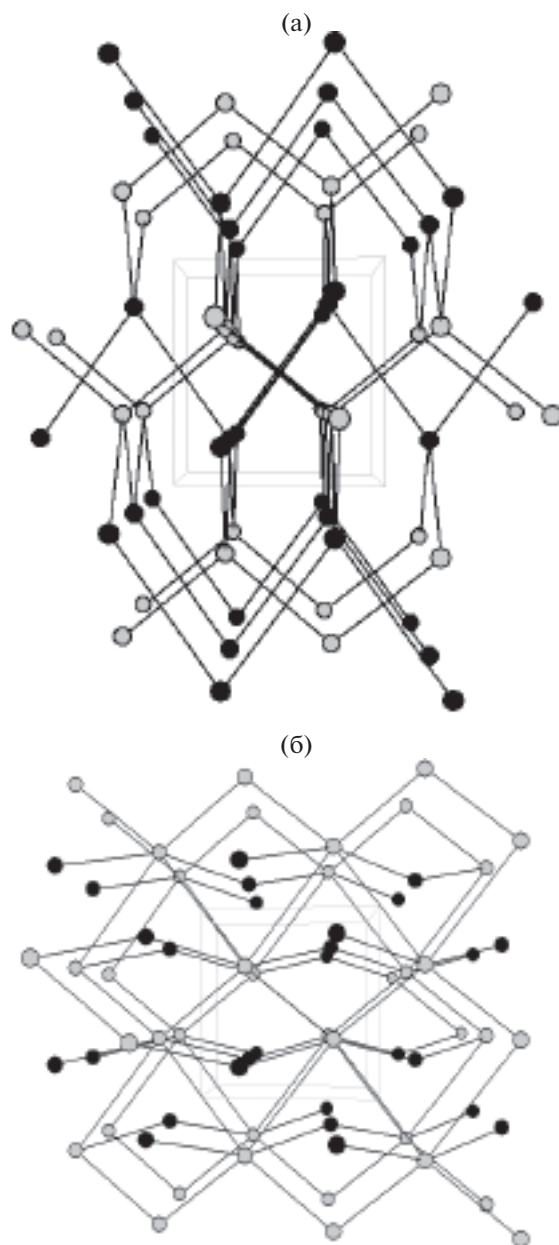
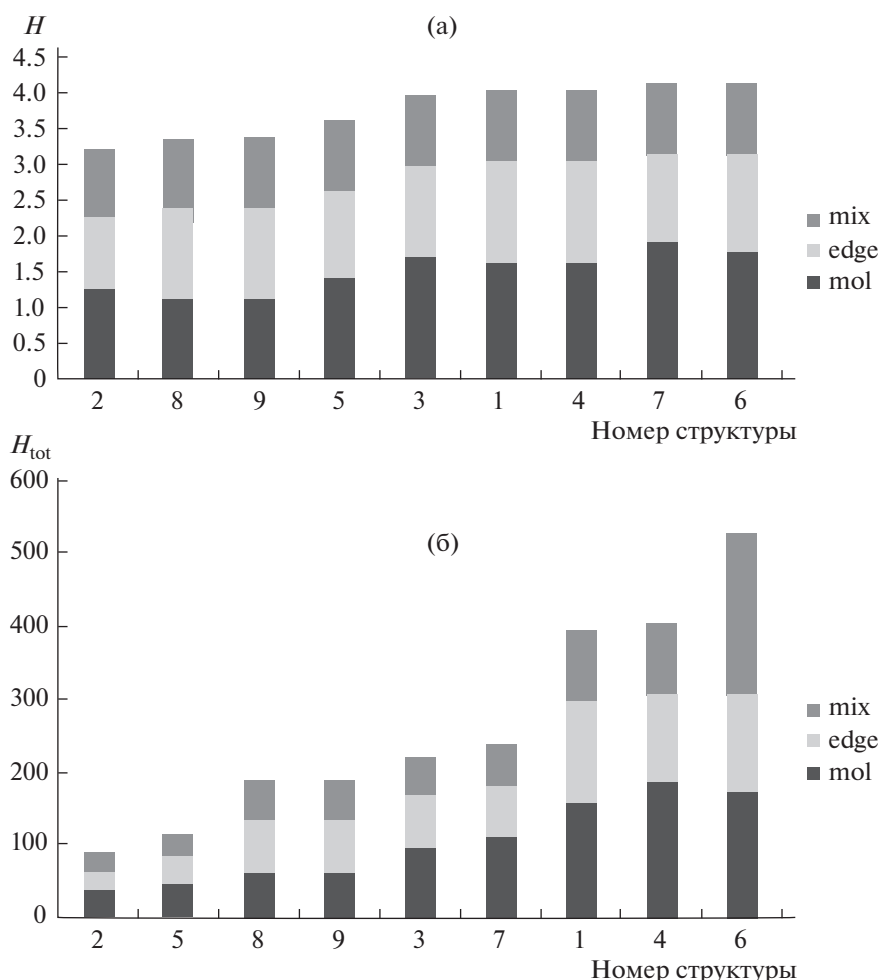


Рис. 5. Взаимопроникающие алмазные (**dia**) сети при  $e'' = 3$  (а) и 2,4-координированный каркас межмолекулярных контактов (б) в структуре алаканрита, проекции вдоль [100]. Центры масс молекул  $\text{As}_4\text{S}_4$  и  $\text{As}_4\text{S}_5$  показаны разным цветом.

учетом сложности контактов оказываются структурами средней сложности.

Структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -диморфита имеют одинаковые значения  $H_{\text{mol}}$ ,  $H_{\text{edge}}$  и  $H(v, e)$  и, как следствие,  $H_{\text{molNet}}$ . Единственное существенное различие между ними заключается в разной топологии сетей (**bccu-x** и **tccg-x** соответственно) и разных значениях  $H_{\text{edge},0}$ . Реальгар и парареальгар тоже имеют одинаковые  $H_{\text{mol}}$ ,  $H_{\text{edge}}$ ,  $H(v, e)$  и  $H_{\text{molNet}}$ , но у этих структур различаются значения не только  $H_{\text{edge},0}$ ,



**Рис. 6.** Для кристаллических структур молекулярных сульфидов мышьяка: а – значения  $H_{mol}$  (бит/атом),  $H_{edge}$  (бит/контакт) и  $H_{mix} \equiv H(v, e)$  (бит/степень свободы); б –  $H_{mol,tot}$ ,  $H_{edge,tot}$  и  $H_{mix,tot} \equiv H_{tot}(v, e)$  (бит/эл.яч.). Нумерация структур соответствует табл. 4.

но и  $H_{mol,0}$ : у парареальгара больше топологическая сложность молекулы ( $H_{mol,0}$ ), но меньше ее искажение при переходе в кристалл ( $H_{mol} - H_{mol,0}$ ), в то время как у реальгара больше топологическая сложность сети ( $H_{edge,0}$ ), но меньше ее усложнение ( $H_{edge} - H_{edge,0}$ ). Конфигурационная энтропия кристалла линейно убывает с ростом сложности согласно [58]. Таким образом, у этих модификаций  $As_4S_4$  наблюдается эффект выравнивания конфигурационной энтропии, что должно способствовать сближению их термодинамической стабильности. Как известно, рыхлая желтая корка, покрывающая природные кристаллы реальгара, состоит именно из парареальгара, [28], а не аурипигмента, как считалось ранее. Реальгар и парареальгар обладают самым большим (по абсолютной величине) вкладом  $H_{edge}$  в  $H_{molNet}$  среди рассмотренных структур.

Структура алакранита, вопреки ожиданиям, не является первой по величине  $H_{molNet}$ , хотя, со-

гласно значению сложности по Кривовичеву, она опережает все остальные структуры благодаря  $Z'' > 1$ . По величине  $H_{mol}$  алакранит следует за  $As_4S_5$  орт., по величине  $H_{mol,tot}$  – за  $As_4S_5$  орт., парареальгаром и реальгаром.

Интегральные характеристики поверхностей Хиршфельда молекул  $As_xS_y$ , не зависящие напрямую от состава, представлены в табл. 6. Величины  $PI_H$ ,  $G$ , а также степени обогащения поверхности Хиршфельда межатомными контактами  $As \cdots As$ ,  $S \cdots S$  и  $As \cdots S$  демонстрируют хорошую сходимость к среднему значению по выборке. Во всех структурах  $E_{AsAs} < 1$ ,  $E_{SS} < 1$  и  $E_{AsS} > 1$ , т.е. ко-

**Таблица 6.** Интегральные характеристики поверхностей Хиршфельда молекулярных сульфидов мышьяка

| Величина | $PI_H$ , % | $G$ , % | $E_{AsAs}$ | $E_{SS}$ | $E_{AsS}$ |
|----------|------------|---------|------------|----------|-----------|
| Среднее  | 96.9       | 90.0    | 0.67       | 0.79     | 1.26      |
| SD       | 0.1        | 0.8     | 0.13       | 0.12     | 0.10      |

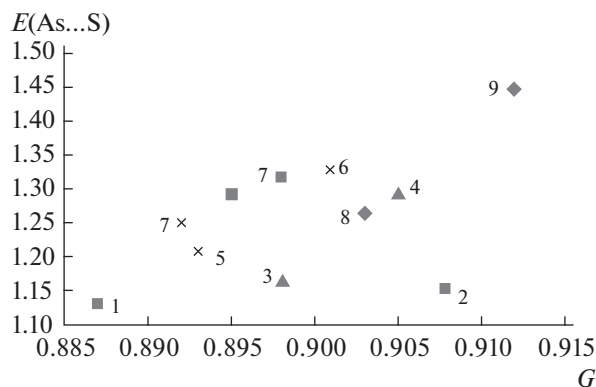


Рис. 7. Зависимость  $E_{\text{AsS}}$  от глобулярности молекул классов (рис. 1):  $\{\alpha\text{-As}_4\text{S}_4\}$  — квадраты;  $\{\gamma\text{-As}_4\text{S}_4\}$  — треугольники;  $\{\text{As}_4\text{S}_5\}$  — кресты;  $\{\text{As}_4\text{S}_3\}$  — ромбы. Нумерация структур соответствует табл. 4.

роткие межатомные контакты  $\text{As}\cdots\text{S}$  не случайны, что соответствует ранее полученным результатам топологического анализа электронной плотности [29]. Структура реалгара имеет наименьшие по выборке значения  $G = 0.887$  и  $E_{\text{AsS}} = 1.13$ , а структура  $\beta$ -диморфита — наибольшие ( $G = 0.912$  и  $E_{\text{AsS}} = 1.45$ ), что может косвенно свидетельствовать о влиянии специфичности контактов  $\text{As}\cdots\text{S}$  на форму молекулы. Впрочем, простой корреляции  $G$  и  $E_{\text{AsS}}$  не наблюдается (рис. 7).

**Сложность слоистых сульфидов мышьяка.** Структурная сложность дуранузита, аурипигмента и других структур, имеющих слоистое строение, может быть оценена способом, аналогичным (4)–(6), с заменой молекулярной сети на сеть, сформированную контактами соседних слоев. При замене молекул на бесконечные слои система контактов между структурными единицами описывается не федоровской группой  $G_3^3$ , а одномерной группой  $G_1^1$ , сами слои при этом описываются субпериодическими группами  $G_2^3$ . Группа  $G_1^1$  является результатом проекции слоев на направление нормали к ним. Если в группе  $G_3^3$  кристаллической структуры содержится хотя бы одна  $\rho$ -операция симметрии, переводящая верхнюю сторону слоя в нижнюю сторону того же или соседнего слоя, т.е. ревертирующая слой, то  $G_1^1 = p1m$ . В противном случае  $G_1^1 = p1$ . Если имеется  $\rho$ -операция, связывающая две стороны одного слоя ( $\lambda$ – $\rho$ -операция), то в группе  $p1m$  проекция данного слоя занимает орбиту со стабилизатором  $m$ , в противном случае он занимает общую орбиту (рис. 8). В группе  $G_1^1$  возможны разные значения  $Z$  и  $Z'$ , но число симметрически неэквивалентных слоев в структуре обозначим не  $Z''$ , а  $L''$ , чтобы подчеркнуть иную размерность группы. При этом

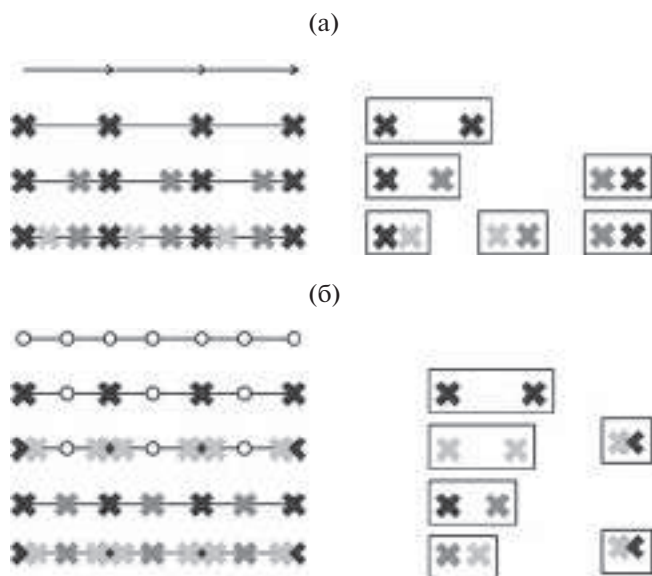


Рис. 8. Слева: а — одномерная группа  $p1$  и схемы ее структурных классов (сверху вниз)  $p1$ ,  $Z = 1(1)$ ;  $p1$ ,  $Z = 2(1^2)$ ;  $p1$ ,  $Z = 3(1^3)$ ; б — одномерная группа  $p1m$  и схемы ее структурных классов (сверху вниз)  $p1m$ ,  $Z = 1(m)$ ;  $p1m$ ,  $Z = 3(1; m)$ ;  $p1m$ ,  $Z = 2(m^2)$ ;  $p1m$ ,  $Z = 4(1; m^2)$ . Справа (в прямоугольниках) показаны контакты, порождающие укладку слоев.

$$H_{\text{layNet}} = H(v, e) + \frac{v}{v+e} H_{\text{lay}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}}, \quad (17)$$

$$H(v, e) = -\frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (18)$$

$$H_{\text{layNet,tot}} = (v+e) H_{\text{layNet}}, \quad (19)$$

$$H_{\text{lay},j} = -\sum_{i=1}^{v_j''} \frac{v_{ij}}{v_j} \log_2 \frac{v_{ij}}{v_j}, \quad (20)$$

$$H_{\text{lay}} = \sum_{j=1}^{L''} \sum_j \frac{v_j}{v_j} H_{\text{lay},j} + H_{L''}, \quad (21)$$

$$H_{L''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{L''}), \quad (22)$$

где  $v$  — общее число атомов в приведенной элементарной ячейке группы  $G_3^3$ ,  $v_i$  — число атомов, входящих в состав слоев  $j$ -го типа, в расчете на приведенную элементарную ячейку;  $v_{ij}$  — число атомов, входящих в состав слоев  $j$ -го типа и занимающих  $i$ -ю кристаллографическую орбиту  $G_3^3$ ;  $v_j''$  — число орбит, занятых атомами, входящих в состав слоев  $j$ -го типа,  $e$  — число контактов (теперь не межмолекулярных, а межслоевых) в приведенной элементарной ячейке группы  $G_3^3$ . Значение  $H_{\text{edge}}$  для межслоевых контактов рассчитается по формуле, аналогичной (2).

У структур дуранузита, аурипигмента и  $\text{AsS}$  (рис. 9) имеются  $\lambda$ – $\rho$ -операции, вследствие чего

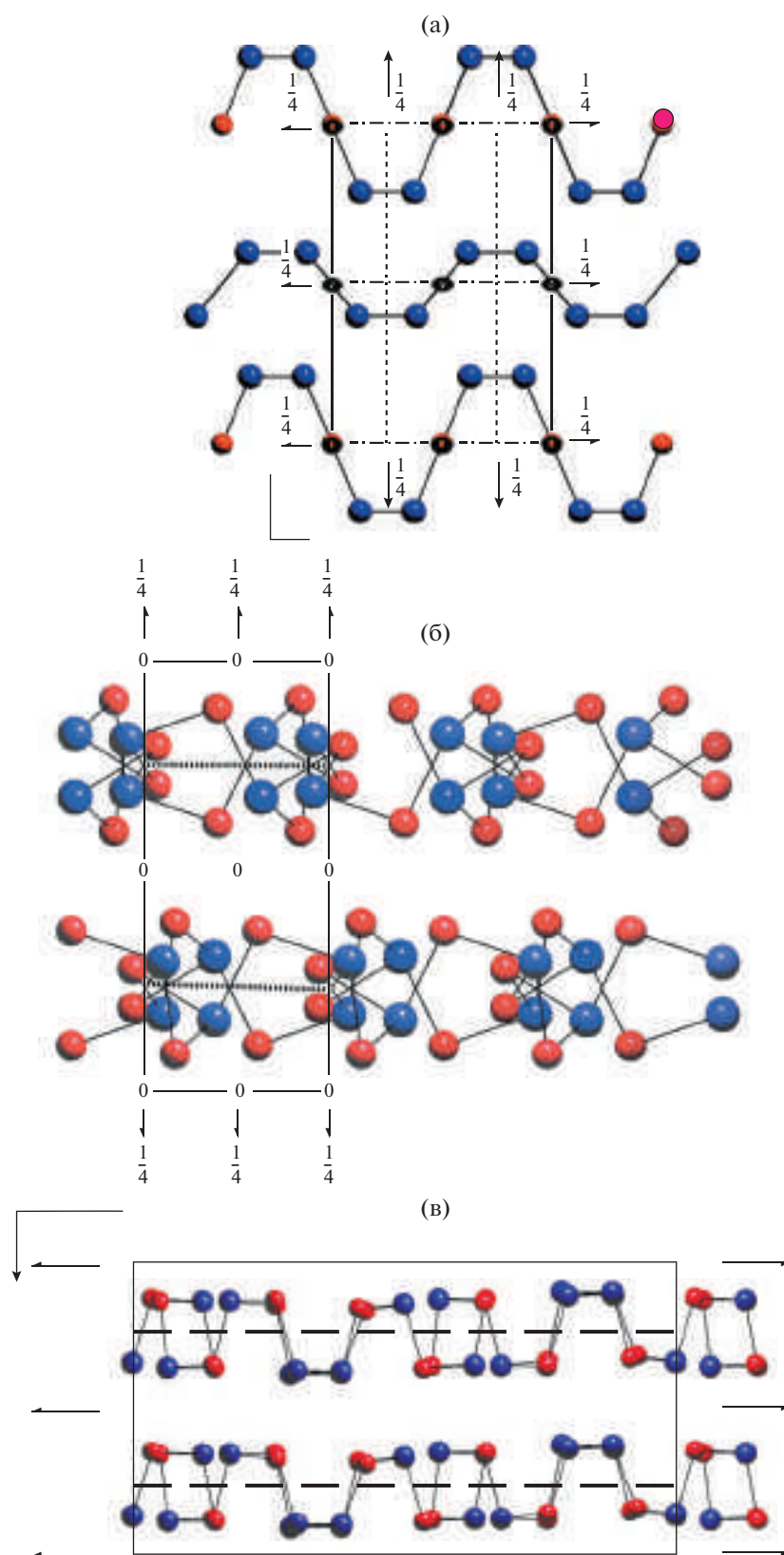


Рис. 9. Слои в структуре: а – дуранузита, вид вдоль  $X$ ; б – аурипигмента, вид вдоль  $Z$ ; в – AsS, вид вдоль  $Y$ .

Таблица 7. Сложность слоистых структур  $\text{As}_x\text{S}_y$ 

| Структура               | Пр. гр.  | $\nu$ | $e$ | $H(\nu, e)$ ,<br>бит/с.с. | $H_{L^*}$ ,<br>бит/атом | $H_{\text{lay}}$ ,<br>бит/атом | $H_{\text{layNet}}$ ,<br>бит/с.с. | $H_{\text{layNet,tot}}$ ,<br>бит/эл.яч. |
|-------------------------|----------|-------|-----|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{As}_4\text{S}$   | $Pmna$   | 10    | 2   | 0.650                     | 0.971                   | 1.522                          | 1.918                             | 23.02                                   |
| $\text{As}_2\text{S}_3$ | $P2_1/c$ | 20    | 2   | 0.439                     | 0                       | 2.322                          | 2.550                             | 56.10                                   |
| $\text{AsS}$            | $Pca2_1$ | 64    | 2   | 0.196                     | 0                       | 4.000                          | 4.075                             | 268.95                                  |

контакты между слоями описываются СК  $p1m$ ,  $Z=1(m)$  (аурипигмент и  $\text{AsS}$ ) и  $p1m$ ,  $Z=2(m^2)$  (дуранузит). Межслоевые контакты в обоих классах симметрически эквивалентны ( $e'' = 0$ ), следовательно,  $H_{\text{edge}} = 0$ .

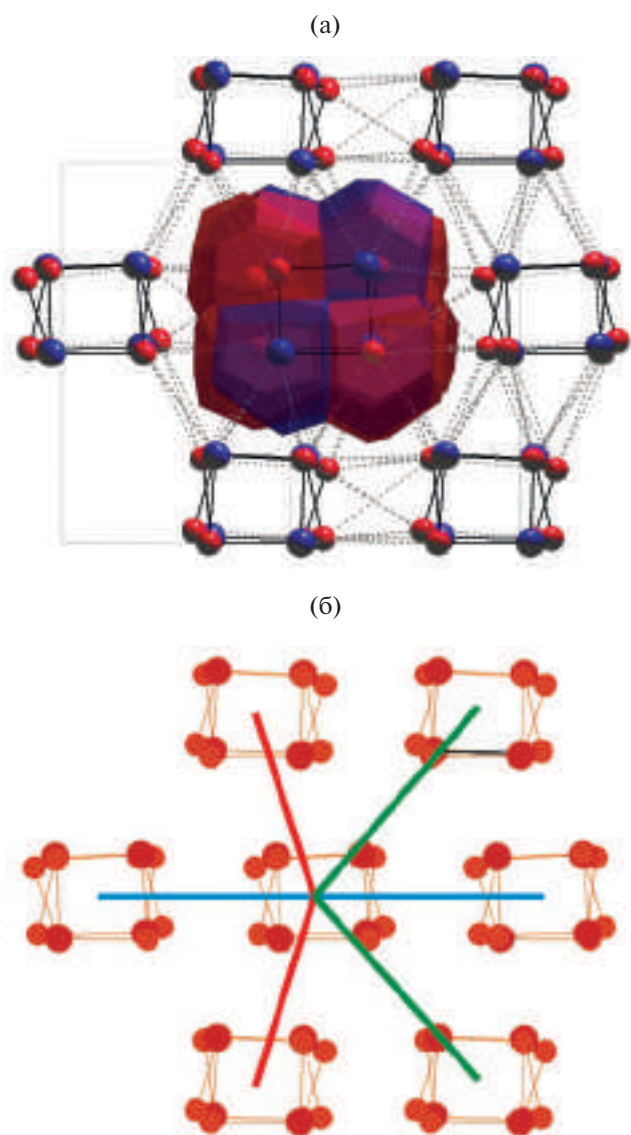


Рис. 10. Цепочечный ПВД и координационное окружение цепочки в структуре  $\text{AsS}_2$  (а) и плоская группа межцепочечных контактов  $pg$  (б), вид вдоль  $[101]$ .

Результаты расчета других вкладов в сложность структуры представлены в табл. 7. Неэквивалентные слои содержатся только в структуре дуранузита. Слой  $(\text{As})_\infty$ , гомеоморфный слоям в структуре черного фосфора, содержит только эквивалентные атомы ( $\text{As}_2$ ),  $H_{\text{lay},1}(\text{As}_4\text{S}) = 0$ . Другой слой имеет состав  $\text{As}_2\text{S}$  и содержит два сорта атомов ( $\text{As}_1$  и  $\text{S}_1$ ),  $H_{\text{lay},2}(\text{As}_4\text{S}) = H(2, 1) = 0.918$  бит/атом.  $H_{L^*} = H(2, 3) = 0.971$  бит/атом, поэтому согласно (16)  $H_{\text{lay}}(\text{As}_4\text{S}) = 0 + 3/5 \times 0.918 + 0.971 = 1.522$  (бит/атом).

Из-за большого соотношения  $\nu/e$  относительный вклад  $H_{\text{lay}}$  в  $H_{\text{layNet}}$  для дуранузита, аурипигмента и  $\text{AsS}$  составляет 66, 83 и 95% соответственно, в то же время для молекулярных сульфидов мышьяка этот показатель не превышал 50% (среднее 39.7%,  $SD = 4.5\%$ ). Таким образом, сложность слоистых кристаллических структур в отличие от молекулярных определяется главным образом Кривовичевской сложностью.

**Сложность цепочечного  $\text{AsS}_2$ .** При замене молекул на бесконечные цепочки система контактов между ними снова описывается не федоровской группой  $G_3^3$ , а плоской группой  $G_2^2$ , сами цепочки при этом описываются субпериодическими группами  $G_1^3$ . Группа  $G_2^2$  является результатом проекции цепочек на плоское сечение кристаллической структуры. Перечисление получающихся СК вида  $G_2^2$ ,  $Z = k \left( \bigcup_{j=1}^{C''} G_{0,j}^2 \right)$ , где  $C''$  – число симметрически независимых цепочек, выходит за рамки настоящей работы. Алгоритм расчета структурной сложности (17)–(22) применим и к цепочечным структурам с учетом изменения размерности структурного мотива и при замене  $L'' \rightarrow C''$ , “lay”  $\rightarrow$  “cha”, “layNet”  $\rightarrow$  “chaNet”.

В [46]  $\text{AsS}_2$  трактовалась как слоистая структура, впрочем, с указанием на то, что слои в этой структуре “...состоят из отдельных слабо связанных зигзагообразных колонок, которые протягиваются вдоль диагоналей в плоскости слоя”. Такая трактовка была удобна для сравнения структур  $\text{AsS}_2$  и  $\text{AsS}$ , так как характер строения второй из них – слоистый. Вместе с тем факт цепочечного строения  $\text{AsS}_2$  остается бесспорным, что подтверждает топологический анализ структуры (рис. 10а). Структура содержит симметрически

эквивалентные цепочки  $\text{AsS}_2$  ( $H_{\text{C}} = 0$ ), контакты между которыми относительно группы  $pg$  (рис. 106) распадаются на три класса эквивалентности, так как их середины на плоскости занимают три позиции ( $a^3$ ). Из этого следует, что  $H_{\text{edge}} = H(2, 2, 2) = 1.585$  бит/контакт,  $H_{\text{cha}} = 3.585$  бит/атом,  $H(v, e) = H(24, 6) = 0.723$  бит/с.с.,  $H_{\text{chaNet}} = 24/30 \times 3.585 + 6/30 \times 1.585 + 0.723 = 3.908$  (бит/с.с.),  $H_{\text{chaNet,tot}} = 30 \times 3.908 = 117.24$  бит/эл.яч.

## ВЫВОДЫ

Для всякой кристаллической структуры разные источники структурной информации аддитивны.

Лестничная сложность кристаллических структур может быть измерена независимо от вида образующих кристалл структурных единиц (молекул, цепочек, слоев) основного структурного мотива в соответствии со схемой: топологическая сложность основного мотива  $\rightarrow$  структурная сложность основного мотива  $\rightarrow$  структурная сложность кристаллической структуры  $\leftarrow$  структурная сложность контактов за пределами основного мотива  $\leftarrow$  топологическая сложность контактов за пределами основного мотива.

Данная схема продемонстрирована на примере кристаллических структур состава  $\text{As}_x\text{S}_y$ .

Для расчета сложности контактов за пределами основного мотива требуется дополнительная (химическая) информация о взаимодействии структурных единиц кристалла, полученная методами ПВД, поверхностей Хиршфельда и/или анализа электронной плотности.

Предложенная схема может быть полезна для оценки различных структурных вкладов в конфигурационную энтропию кристалла, а также для сравнения сложности полиморфных модификаций одного вещества.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (гранты № 20-77-10065 (расчеты информационных индексов) и № 22-13-00122 (топологические расчеты). Концептуализация и теоретический анализ проведены Д.А. Банару в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. P. 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
2. Krivovichev S.V. // Angew. Chemie – Int. Ed. 2014. V. 53. P. 654. <https://doi.org/10.1002/anie.201304374>
3. Batsanov A.S. // Acta Cryst. E. 2018. V. 74. P. 570. <https://doi.org/10.1107/S2056989018005339>
4. Spackman M.A., Jayatilaka D. // CrystEngComm. 2009. V. 11. P. 19. <https://doi.org/10.1039/B818330A>
5. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serenzhkin V.N. // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. P. 909. <https://doi.org/10.1107/S0108767395006799>
6. Blatov V.A. // Cryst. Rev. 2004. V. 10. P. 249. <https://doi.org/10.1080/08893110412331323170>
7. Shevchenko A.P., Blatov V.A. // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 507. <https://doi.org/10.1007/s11224-020-01724-4>
8. Banaru A.M., Banaru D.A. // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. P. 1485. <https://doi.org/10.1134/S0022476620100017>
9. Sabirov D.S., Shepelevich I.S. // Entropy. 2021. V. 23. <https://doi.org/10.3390/e23101240>
10. Hornfeck W. // Acta Cryst. A. 2020. V. 76. P. 534. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
11. Banaru A.M., Aksenov S.M. // Symmetry (Basel). 2022. V. 14. P. 220. <https://doi.org/10.3390/sym14020220>
12. Banaru D.A., Banaru A.M., Aksenov S.M. // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id96300](https://doi.org/10.26902/JSC_id96300)
13. Lloyd S. // IEEE Control Syst. Mag. 2001. V. 21. P. 7. <https://doi.org/10.1109/MCS.2001.939938>
14. Nagaraj N., Balasubramanian K. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2017. V. 226. P. 3251. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2016-60347-2>
15. Zefirov Y.V., Zorky P.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. P. 415. <https://doi.org/10.1070/rc1995v064n05abeh000157>
16. Bader R.F.W. // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. P. 9. <https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
17. Jabłoński M. // ChemistryOpen. 2019. V. 8. P. 497. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/open.201900109>
18. Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. P. 101. <https://doi.org/10.3103/S0027131419030039>
19. van Eijck B.P., Kroon J. // Acta Cryst. B. 2000. V. 56. P. 535. <https://doi.org/10.1107/S0108768100000276>
20. Banaru A.M. // Moscow Univ. Chem. Bull. 2009. V. 64. P. 80. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
21. Belsky V.K., Zorky P.M. // Acta Cryst. A. 1977. V. 33. P. 1004.
22. 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>
23. Talis A.L., Kraposhin V.S., Arestov V. // Met. Sci. Heat Treat. 2022. V. 63. P. 618. <https://doi.org/10.1007/s11041-022-00738-5>
24. 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>
25. Maleev A.V., Gevorgyan A.A., Potekhin K.A. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. P. 455. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020294>

26. Mackenzie C.F., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A. // *IUCrJ*. 2017. V. 4. P. 575.  
<https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>
27. Lord E.A., Banaru A.M. // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2012. V. 67. P. 50.  
<https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
28. Bonazzi P., Bindi L. // *Z. Krist. - Cryst. Mater.* 2008. V. 223. P. 132.  
<https://doi.org/doi:10.1524/zkri.2008.0011>
29. Gibbs G.V., Wallace A.F., Downs R.T. et al. // *Phys. Chem. Mineral.* 2011. V. 38. P. 267.  
<https://doi.org/10.1007/s00269-010-0402-3>
30. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.  
<https://doi.org/10.1021/cg500498k>
31. 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>
32. The Samara Topological Data Center "TopCryst," available at <https://topcryst.com/>, n.d.
33. Zorky P.M. // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 374. P. 9.
34. Madelung O., Rössler U., Schulz M. 2010  
<http://www.springermaterials.com>
35. Kyono A. // *Am. Mineral.* 2009. V. 94. P. 451.  
<https://doi.org/doi:10.2138/am.2009.3075>
36. Lepore G.O., Ballaran T.B., Nestola F. et al. // *Mineral. Mag.* 2012. V. 76. P. 963.  
<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.4.12>
37. Kutoglu A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976. V. 419. P. 176.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/zaac.19764190211>
38. Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G. // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. P. 400.  
<https://doi.org/10.2138/am-1995-3-422>
39. Bindi L., Popova V., Bonazzi P. // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 1463.  
<https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.6.1463>
40. Bindi L., Bonazzi P. // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. P. 617.  
<https://doi.org/doi:10.2138/am.2007.2332>
41. Pratesi G., Zoppi M. // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 1222.  
<https://doi.org/doi:10.2138/am-2015-5045>
42. Gavezzotti A., Demartin F., Castellano C., Campostrini I. // *Phys. Chem. Miner.* 2013. V. 40. P. 175.  
<https://doi.org/10.1007/s00269-012-0559-z>
43. Bonazzi P., Lepore G.O., Bindi L. // *Eur. J. Mineral.* 2016. V. 28. P. 147.  
<https://doi.org/10.1127/ejm/2015/0027-2474>
44. Mullen D.J.E., Nowacki W. // *Z. Krist.* 1972. B. 136. S. 48.  
<https://doi.org/doi:10.1524/zkri.1972.136.1-2.48>
45. Brazhkin V.V., Bolotina N.B., Dyuzheva T.I. et al. // *CrystEngCommun.* 2011. V. 13. P. 2599.  
<https://doi.org/10.1039/C0CE00861C>
46. Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I. et al. // *JETP Lett.* 2014. V. 98. P. 539.  
<https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
47. Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S. V // *Am. Mineral.* 2014. V. 99. P. 817.
48. Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Orobengoa D. et al. // *Bulg. Chem. Commun.* 2011. V. 43. P. 183.
49. McKinnon J.J., Mitchell A.S., Spackman M.A. // *Chem. - A Eur. J.* 1998. V. 4. P. 2136.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19981102\)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19981102)4:11<2136::AID-CHEM2136>3.0.CO;2-G)
50. Mckinnon J.J., Mark A., Anthony S. // *Acta Cryst. B.* 2004. V. 60. P. 627.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768104020300>
51. Meyer A.Y. // *Chem. Soc. Rev.* 1986. V. 15. P. 449.  
<https://doi.org/10.1039/CS9861500449>
52. Jelsch C., Ejsmont K., Huder L. // *IUCrJ.* 2014. V. 1. P. 119.  
<https://doi.org/10.1107/S2052252514003327>
53. O'Keeffe M., Treacy M.M.J. // *Symmetry (Basel)*. 2022. V. 14. P. 822.  
<https://doi.org/10.3390/sym14040822>
54. Shpotyuk O., Hyla M., Shpotyuk Y. et al. // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 198. P. 110715.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110715>
55. Pidcock E., Motherwell W.D.S., Cole J.C. // *Acta Cryst. B.* 2003. V. 59. P. 634.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768103012278>
56. Carugo O., Blatova O.A., Medrish E.O. et al. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12699-4>
57. Eon J.G. // *Acta Cryst. A.* 2016. V. 72. P. 376.  
<https://doi.org/10.1107/S2053273316003867>
58. Krivovichev S.V. // *Acta Cryst. B.* 2016. V. 72. P. 274.  
<https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>