

Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур

Д. А. Банару¹, С. М. Аксенов²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 19, e-mail: banaru@geokhi.ru

²Кольский научный центр РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14

Поступила в редакцию 02.10.2023 г., принята к печати 13.03.2024 г.

Объект исследования. Числовые индексы, описывающие сложность системы контактов между структурными единицами в кристаллических структурах. **Цель исследования.** Разработка индекса сложности для системы контактов между периодическими структурными единицами на основании индексов, имеющихся для таковой между структурными единицами в островных (молекулярных) структурах. **Материал и методы.** Структурные данные были отобраны из кристаллографических баз данных COD, AMCSO и CSD. Анализ системы контактов в структурах проводили методом полиэдров Вороного – Дирихле (ПВД) в пакете программ ToposPro. **Результаты.** Метод топологического анализа системы контактов в молекулярных кристаллах адаптирован ко всем гетеродесмическим кристаллическим структурам и опробован на структурах соединений нескольких классов. Разработаны целевые индексы сложности. **Выводы.** Сети контактов между периодическими структурными единицами являются низкоразмерными. Обобщенный структурный класс для таких сетей может быть выведен из исходных кристаллоструктурных данных. Алгоритмическая сложность гетеродесмических структур субаддитивна в отличие от супераддитивной комбинаторной сложности. Впервые рассчитано число опорных контактов, отражающее алгоритмическую сложность структуры на соответствующем уровне структурного описания, между периодическими структурными единицами.

Ключевые слова: кристаллическая структура, кристаллографическая орбита, позиция Уайкоффа, комбинаторная сложность, сильная аддитивность

Источник финансирования

Разработка теоретической модели выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Топологические расчеты поддержаны грантом Российского научного фонда № 20-77-10065

Combinatorial and algorithmic complexity of crystal structures

Darya A. Banaru¹, Sergey M. Aksenov²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, 19 Kosygin st., Moscow 119334, Russia, e-mail: banaru@geokhi.ru

²Kola Science Centre, RAS, 14 Fersman st., Apatity, Murmansk region 184209, Russia

Received 02.10.2023, accepted 13.03.2024

Research subject. Numeral indexes describing the complexity of the system of contacts between structural units in crystal structures. **Aim.** Development of a complexity index for the system of contacts between periodic structural units based on the indices available for those between structural units in island (molecular) structures. **Materials and methods.** Structural data were selected from the COD, AMCSO, and CSD crystallographic databases. The system of contacts in the structures was analyzed by the Voronoi–Dirichlet polyhedra (VDP) method in the ToposPro software package. **Results.** The method of topological analysis of the system of contacts in molecular crystals was adapted to all heterodesmic crystal structures and tested on the structures of compounds of several classes. Target complexity indices were developed. **Conclusions.** Networks of contacts between periodic structural units are low-dimensional. A generalized structural class for such networks can be derived from the original crystal structure data. The algorithmic complexity of heterodesmic structures is subadditive, in contrast to superadditive combinatorial complexity. For the first time, the number of bearing contacts was calculated between periodic structural units, reflecting the algorithmic complexity of the structure at the appropriate level of structural description.

Для цитирования: Банару Д.А., Аксенов С.М. (2024) Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур. *Литосфера*, 24(2), 240–253. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-240-253>

For citation: Banaru D.A., Aksenov S.M. (2024) Combinatorial and algorithmic complexity of crystal structures. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 240–253. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-240-253>

© Д.А. Банару, С.М. Аксенов, 2024

Keywords: *crystal structure, crystallographic orbit, Wyckoff position, combinatorial complexity, strong additivity*

Funding information

The development of the theoretical model was carried out within the framework of the state task of GEOKHI RAS. Topologic calculations were supported by the Russian Science Foundation grant No. 20-77-10065

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Prof. N.N. Eremin, a corresponding member of RAS, for his valuable advice, as well as to associate prof. A.M. Banaru for his help in preparing the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению сложности кристаллических структур связан в первую очередь с пятым правилом Полинга, которое также называют “правилом экономичности”, или правилом парсимонии, и которое можно сформулировать следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму (Pauling, 1929). Важной вехой в подтверждении обоснованности пятого правила Полинга стала работа А.Р. Оганова и М. Валле (Oganov, Valle, 2009), использовавших в своем методе эволюционного предсказания кристаллических структур в качестве меры простоты кристаллической структуры два особых функционала – степень упорядочения и квазиэнтропию, рассчитанные по интегральным характеристикам позиций атомов. По результатам исследования (Oganov, Valle, 2009) было сделано заключение о том, что “в основном состоянии [соединение] принимает одну из самых простых структур, совместимых с химическим составом соединения. Такие структуры склонны иметь более низкую [свободную] энергию”, а “в структурах с более низкой энергией атомы каждого элемента стремятся занять сходные кристаллографические позиции”. Таким образом, при термодинамическом контроле кристаллизации более простые структуры имеют преимущество перед более сложными.

В обзоре С.В. Кривовичева (Krivovichev, 2017) показано, как много разработано подходов к описанию кристаллических структур в эпоху рентгеновской кристаллографии. Разумеется, все они взаимосвязаны. Среди подходов можно выделить описание структур с помощью плотных либо плотнейших упаковок ионов, представление структур координационными полиэдрами, поиск фундаментальной структурной единицы кристалла, из существования которой следует, в частности, существование обширного класса модулярных структур (Nespolo et al., 2020). Также это графы и тайлинги (Blatov, 2009), которые среди прочих математических характеристик обладают численной величиной сложности. Существуют так называемые алгоритмическая и комбинаторная разновидности струк-

турной сложности. Согласно А. Маккею, алгоритмическая сложность отвечает сложности алгоритма, который может быть использован для генерирования наблюдаемой структуры из неупорядоченного набора атомов (Mackay, 2001). Алгоритмическая сложность взаимосвязана с числом независимых этапов формирования структуры исходя из ее группы симметрии (Lord, Banaru, 2012), в то время как комбинаторная сложность – это величина, показывающая, насколько вообще вероятно наблюдаемая конфигурация точек, занятых атомами в данной структуре.

Вместо атомов можно рассматривать более крупные структурные единицы кристалла. В химии структурные единицы выделяют исходя из более ли менее простых соображений: то, во что превращается кристалл при плавлении либо при растворении в подходящем растворителе, считается первичной структурной единицей, а наиболее прочно связанные агрегаты первичных структурных единиц считаются вторичными структурными единицами. К сожалению, во многих кристаллических структурах простые химические соображения иногда не дают ответ на вопрос, что же является “настоящей” структурной единицей данного кристалла, в связи с чем и возникла потребность в модулярном подходе к описанию структур. В минералогической кристаллографии принята своя классификация структурных единиц (Liebau, 2003). Можно рассматривать сложность как отдельной структурной единицы, так и всего кристалла. При сравнении величин сложности для одинаковых структурных единиц в разных структурах можно получать сведения об относительной устойчивости, а следовательно, и об условиях формирования кристаллических структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Источники структурных данных

Исходные кристаллоструктурные данные для рассмотренных в работе структур отбирались по базам данных COD (Gražulis et al., 2012), AMCSO (Downs, Hall-Wallace, 2003) и CSD ver. 5.41 с об-

новлениями (Groom et al., 2016). Структуры с разупорядочением хотя бы одного из неводородных атомов в дальнейший расчет не включали. При отсутствии в структурных данных координат атомов H, ковалентно связанных с X, их позиции добавлялись в Mercury (MacRae et al., 2020) по нормализованным значениям $d(X-H)$.

Топологический анализ

Топологические вычисления, а также расчеты информационных индексов, выполнялись в пакете программ ToposPro (Blatov et al., 2014). При построении сети контактов между структурными единицами учитывались все межатомные контакты с телесными углами $\Omega_{at} \geq 1.5\%$ от 4π стерадиан для атомного полиэдра Вороного – Дирихле (ПВД). Стандартное отклонение телесного угла оценивается как $\sigma(\Omega) \approx 0.5\%$, таким образом, выбранная граница отсекается соответствует значению $3\sigma(\Omega)$ (Blatov et al., 1996). Для классификации сетей использовались топологические базы данных RCSR (O’Keeffe et al., 2008) и TopCryst (Shevchenko et al., 2022).

Аддитивность

Пусть на множестве S задана бинарная операция “ \times ”. Тогда функция f , отображающая S во множество действительных чисел, называется супераддитивной, если

$$f(x \times y) \geq f(x) + f(y), \quad (1)$$

и субаддитивной, если

$$f(x \times y) \leq f(x) + f(y), \quad (2)$$

для любых x и y из S (Gajda, Kominek, 1991). В настоящей работе эти понятия используются в более широком смысле, а именно в отношении непересекающихся подструктур одной кристаллической структуры. В отличие от простой аддитивности, при которой функция целого равна сумме функций его частей, что бывает при полной независимости частей друг от друга, супер- и субаддитивность указывают на определенного типа взаимозависимость частей одного целого.

АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ СЛОЖНОСТЬ

Чтобы оценить алгоритмическую сложность структуры, требуется выяснить как минимум две вещи: 1) что является структурной единицей, т. е. относительно чего эта сложность высчитывается; 2) какие орбиты в кристалле заняты выбранными структурными единицами. Решающее значение имеет симметрия занятых орбит. На оба эти вопроса можно дать лаконичный ответ, если записать структурный класс (СК) кристалла по П.М. Зоркому

и В.К. Бельскому (Belsky, Zorky, 1977), который изначально был придуман для удобства описания молекулярных кристаллов, но в настоящее время в обобщенном виде используется для любых кристаллов, не только молекулярных (Banaru et al., 2023a). Понятие обобщенного СК релевантно понятию кристаллов любой размерности, периодичных в любом числе измерений. По сути, алгоритмическая сложность представляет собой минимально допустимое число опорных контактов между структурными единицами для данного СК. Под алгоритмом в таком случае понимается процедура воспроизводства опорных контактов, приводящая к возникновению наблюдаемого СК. Как следует из такого определения, величина алгоритмической сложности подчиняется правилу простой аддитивности, т. е. алгоритмическая сложность на всех уровнях организации структуры равна сумме сложностей на отдельных уровнях организации. У самых простых трехмерных кристаллических структур, где все структурные единицы занимают одну позицию максимальной кратности, число опорных контактов от 2 до 6 включительно, причем 6 – только в группе $Pmmm$ (Banaru, 2009).

У трехмерных гомомолекулярных (состоящих из молекул одного химического сорта) кристаллов наименьшее достаточное число классов эквивалентности опорных контактов $\inf(e'')$ равно (Lord, Banaru, 2012):

$$\inf(e'') = |U_{SG}| + Z'' - 1 - \sum_{i=1}^{Z''} |U_{PG}|, \quad (3)$$

где Z'' – число занятых молекулами орбит; $|U_{SG}|$ – число элементов в минимальном порождающем подмножестве пространственной группы кристалла; $|U_{PG}|$ – число элементов в минимальном порождающем подмножестве точечной группы симметрии (стабилизатора) позиции молекулы за вычетом тех элементов, которые не входят ни в одно из минимальных порождающих подмножеств пространственной группы (непорождающие элементы (Banaru, Shiroky, 2020)). Формула (3) легко модифицируется для любых структур, описываемых группой симметрии в пространстве некоторой размерности.

Приведем пример из нашей недавней работы (Banaru et al., 2023d). Минералов молекулярного строения в природе мало, но они есть, в частности такое строение чаще всего имеют сульфиды мышьяка: реальгар, алактанит, диморфит, узонит и другие минералы. Как видим (табл. 1), перечень структурных классов, встречающихся у молекулярных сульфидов мышьяка, ограничен. Алгоритмическая сложность в последней колонке табл. 1 имеет еще более ограниченное число значений, в данном случае 2 или 3.

Можно показать, что величина $\inf(e'')$ является субаддитивной в отношении уровней организации кристаллической структуры. Если кристаллическая

Таблица 1. Структурные классы молекулярных сульфидов мышьяка

Table 1. Structural classes of molecular arsenic sulfides

СК	Доля от всех гомомолекулярных структур (Banaru et al., 2023b), %	$ U_{SG} $	$\sum_{i=1}^{Z''} U_{PG} $	$\inf(e'')$
$P2_1/m, Z = 2(m)$	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

структура иерархически разделена на n уровней организации, то:

$$\inf(e'')_{1+2+\dots+n} \leq \inf(e'')_1 + \inf(e'')_2 + \dots + \inf(e'')_n, \quad (4)$$

что удовлетворяет условию (2). Например, двумерные цепочки, относящиеся к СК $pg, Z = 2(1)$, согласно (3), имеют $\inf(e'') = 1$. В то же время эти цепочки могут быть составлены из двух промежуточных структурных единиц – цепочек СК $p1, Z = 1(1)$, связанных действием плоскости скользящего отражения g . В этом случае на каждом из двух уровней организации $\inf(e'')_1 = \inf(e'')_2 = 1$, следовательно, $\inf(e'')_{1+2} < \inf(e'')_1 + \inf(e'')_2$, что является иллюстрацией условия (4).

КОМБИНАТОРНАЯ СЛОЖНОСТЬ

Кривовичевская сложность

С.В. Кривовичев разработал метод (Krivovichev, 2012), позволяющий рассчитывать комбинаторную сложность кристаллов I_G^{str} :

$$I_G^{\text{str}} = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ бит/атом.} \quad (5)$$

В этом подходе кристаллическая структура является “сообщением”, символы в котором – это атомы, а позиции, занятым символами, соответствующим кристаллографические орбиты, занятые атомами. Вероятность обнаружить некоторый атом на i -й орбите p_i равна отношению кратности этой орбиты v_i , т. е. числа симметрически эквивалентных точек к сумме кратностей всех орбит v :

$$p_i = v_i / v. \quad (6)$$

Расчет дается в пределах одной приведенной (примитивной) ячейки кристаллической структуры. Трансляции фактически не увеличивают количество информации, ведь они повторяют тот же структурный фрагмент во всех направлениях. Если требуется посчитать общее количество информации на приведенную ячейку, то I_G^{str} умножается на v .

Несмотря на лаконичность и красоту, так называемая комбинаторная, или Кривовичевская, сложность имеет некоторые недостатки. Во-первых, у

структур с одинаковым распределением атомов по орбитам значения сложности совпадают, причем так иногда бывает не только среди родственных структур, например у α - и β -кварца, но и среди структур, совсем не похожих друг на друга. Однако для того чтобы индекс сложности мог использоваться для поиска корреляций “структура – свойство” и обладал предсказательной способностью, количество информации у разных структур должно различаться. Во-вторых, если все атомы занимают одну орбиту, то, согласно формуле (5), $I_G^{\text{str}} = -\log_2 1 = 0$ бит информации. В то же время важным достоинством индекса I_G^{str} является взаимосвязь с конфигурационной энтропией кристалла S_{cfg} (Krivovichev, 2016). Однако существует и критический взгляд на появившуюся в последние годы во многих публикациях тенденцию к сближению понятий информационной и термодинамической энтропии. Критика этой тенденции обстоятельно и доказательно изложена в монографии В.С. Урусова (2012).

Германские кристаллографы (Kaußler, Kieslich, 2021) разработали схему расчета комбинаторной сложности для структур, в которых есть разупорядочение либо частичная заселенность. Они предложили при расчете вероятности p_i домножать кратность орбиты на заселенность. Суммирование в таком случае должно проводиться по всем сочетаниям орбит и заселенностей, т. е. по всем частям орбит, которые заселены разными частицами, в том числе вакансиями:

$$I_G^{\text{KK}} = -\sum_t \frac{m_t \cdot \text{occ}_t}{P} \log_2 \frac{m_t \cdot \text{occ}_t}{P}, \quad (7)$$

где каждое t отвечает сочетанию атома некоторого химического элемента (или вакансии) с орбитой пространственной группы, m_t отвечает заселенности, а P – общее число точек на всех занятых орбитах в пределах приведенной ячейки. Попутно авторы (Kaußler, Kieslich, 2021) разработали программный код на языке Python под названием `crystIT`, с помощью которого можно считать большие массивы структурных данных, и использовали его для учета большого числа структур типа перовскита (Hallweger et al., 2022). Эта программа по-

мимо сложности рассчитывает также значение S_{cfg} по способу, изначально предложенному С.В. Кривовичевым (Krivovichev, 2016) для упорядоченных структур, но теперь и для структур, в которых имеется позиционное разупорядочение. Позже было предложено обоснование более корректного способа расчета S_{cfg} для структур с разупорядочением (Krivovichev et al., 2022), поэтому уже в ближайшем будущем можно ожидать корректировки программного расчета этой величины с учетом новых данных.

Расширения Кривовичевской сложности

В. Хорнфек предложил дополнить комбинаторную сложность кристаллической структуры так называемой координационной сложностью H_{coord} , учитывающей число степеней свободы атома в зависимости от симметрии позиции (Hornfeck, 2020). Координационная сложность H_{coord} рассчитывается по формуле, аналогичной выражению (5), при $p_i = a_i / A$, где $a_i \in \{0, 1, 2, 3\}$ – число степеней свободы (арность) i -й занятой орбиты, $A = \sum_i a_i$. По аналогии с H_{coord} обычная Кривовичевская сложность $I_{\text{G}}^{\text{str}}$ была обозначена H_{comb} (комбинаторная сложность), а их взвешенная сумма – H_{conf} (конфигурационная сложность) (Hornfeck, 2020):

$$H_{\text{conf}} = H(v, A) + \frac{v}{v+A} H_{\text{comb}} + \frac{A}{v+A} H_{\text{coord}}, \quad (8)$$

$$H(v, A) = -\frac{M}{v+A} \log_2 \frac{v}{v+A} - \frac{A}{v+A} \log_2 \frac{A}{v+A}. \quad (9)$$

Фактически H_{coord} характеризует распределение поступательных степеней свободы по занятым орбитам. В отличие от простого суммирования информации от двух подсистем внутри одной системы, в выражении (9) используется свойство сильной аддитивности, которое является разновидностью супераддитивности (1): помимо слагаемых, отвечающих двум отдельным подсистемам, в сумму включается дополнительное слагаемое $H(v, A)$, которое учитывает прирост информации за счет смешивания подсистем. Сильная аддитивность необходима для того, чтобы информационный индекс в полной мере удовлетворял алгебраическим свойствам энтропийного функционала (Csiszár, 2008). Это дополнительное слагаемое имеет тот же смысл, что и при сложении информации от подсистем любого другого типа, например молекул в молекулярном ансамбле, где такое слагаемое называют кооперативной энтропией, представляющей собой “эмерджентный параметр, отражающий факт объединения молекул в ансамбль” (Sabirov, 2020).

Величины H_{coord} и, как следствие, H_{conf} потенциально способны различать кристаллические структуры, у которых значения H_{comb} одинаковы, например α - и β -кварц. В структуре α -кварца с группой

$P3_121$ или $P3_221$ атомы Si занимают общую позицию c (стабилизатор 1), атомы О – частную позицию a (стабилизатор 2). Общая позиция тривариантна: атом может менять координаты по трем независимым направлениям без потери симметрии позиции, а позиция на поворотных осях 2 моновариантна, без ущерба для симметрии атом может смещаться лишь в единственном направлении вдоль оси. Следовательно, $A = 3 + 1 = 4$. В структуре β -кварца с группой $P6_222$ или $P6_122$ атомы Si занимают позицию j (стабилизатор 2), атомы О – позицию c (стабилизатор 222). Первая позиция моновариантна, вторая нонвариантна, откуда следует, что $A = 1 + 0 = 1$. Это приводит к различию H_{coord} у α - и β -кварца. Из-за аналогичного различия вариантностей позиций эти величины также различаются у полиморфных модификаций силиката алюминия $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – силлиманит, андалузит и кинанит (табл. 2).

Аналогичным образом конфигурационная сложность дополняется химической сложностью, что дает общую кристаллохимическую сложность кристаллической структуры H_{crys} (Hornfeck, 2020):

$$H_{\text{crys}} = H(v, A, Z) + \frac{1}{v+A+Z} \times (vH_{\text{comb}} + AH_{\text{coord}} + ZH_{\text{chem}}), \quad (10)$$

$$H(v, A, Z) = -\frac{1}{v+A+Z} \times \left(v \log_2 \frac{v}{v+A+Z} + A \log_2 \frac{A}{v+A+Z} + Z \log_2 \frac{Z}{v+A+Z} \right), \quad (11)$$

где $Z = \sum_i z_i$, а z_i можно определять по-разному. В оригинальной работе (Hornfeck, 2020) в качестве примера приводится расчет, в котором z_i определено как заряд ядра i -го элемента, входящего в состав соединения, однако там же указывается, что можно было бы использовать стехиометрические коэффициенты в формуле соединения, как это сделано в (Siidra et al., 2014).

Правило сильной аддитивности также применялось для сложения сложности молекул и связей между ними в гомомолекулярном кристалле (Banaru et al., 2023b). Если молекулы занимают одну орбиту ($Z'' = 1$), то:

$$H_{\text{mnet}} = H(2N, \text{CN}_{\text{mol}}) + \frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} H_{\text{mol}} + \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} H_{\text{edge}}, \quad (12)$$

$$H(2N, \text{CN}_{\text{mol}}) = -\frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} \times \log_2 \frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} - \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} \log_2 \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}}, \quad (13)$$

где N – число атомов в молекуле; CN_{mol} – молекулярное координационное число; H_{mol} – комбинаторная (Кривовичевская) сложность структуры, в дан-

Таблица 2. Комбинаторная и координационная сложности у модификаций SiO_2 и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, бит/степень свободы

Table 2. Combinatorial and coordinational complexities of SiO_2 and $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ modifications, bit/degree of freedom

Состав	Модификация	M	H_{comb}	A	H_{coor}
SiO_2	α -кварц	9	0.918	4	0.811
SiO_2	β -кварц	9	0.918	1	0
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Силлиманит	32	2.750	13	2.565
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Андалузит	32	2.750	14	2.753
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Кианит	32	4.000	48	4.000

ном случае совпадающая с комбинаторной сложностью самой молекулы; H_{edge} – комбинаторная (Кривовичевская) сложность центроидов пар контактирующих молекул; H_{mnet} – общая сложность молекулярной кристаллической структуры. При $Z'' > 1$ для корректного расчета в формулах (12), (13) вместо $2N$ используется общее число атомов в приведенной ячейке (M), а вместо CN_{mol} – общее число центроидов пар контактирующих молекул в приведенной ячейке (e). Величина H_{mnet} обладает гораздо большей дискриминационной (различительной) способностью, чем H_{comb} , хотя ее термодинамический смысл остается под вопросом. Сильная аддитивность позволила получить ненулевую величину индекса сложности даже для тех кристаллических структур, в которых все молекулы и все центроиды молекулярных пар занимают по одной орбите, например для структуры $\alpha\text{-N}_2$ (Banaru et al., 2021).

Обобщенная сложность сети контактов

Одномерная сеть контактов

Общая Кривовичевская сложность H_{lay} слоистой кристаллической структуры может быть записана в следующем виде:

$$H_{\text{lay}} = \sum_{j=1}^{L''} \frac{v_j}{\sum_j v_j} H_{\text{lay},j} + H_{L''}, \quad (14)$$

$$H_{L''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{L''}) = - \sum_{j=1}^{L''} \frac{v_j}{\sum_j v_j} \log_2 \frac{v_j}{\sum_j v_j}, \quad (15)$$

где v – общее число атомов в приведенной ячейке группы симметрии исходной кристаллической структуры G_3^3 ; v_j – количество 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 между цепочками в приведенной элементарной ячейке группы G_3^3 . В случае если $v_1 = v_2 = \dots = v_{L''}$, $H_{L''} = \log_2 L''$. Величина $H_{L''}$ (бит/слой) представляет собой дополнительную прибавку к структурной сложности кристалла в результа-

те сложения нескольких источников информации (слоев).

Еще одним источником структурной сложности являются симметрически неэквивалентные межслоевые контакты (пары соседних слоев). Систему межслоевых контактов можно описывать с помощью группы G_1^1 , которая является результатом проекции слоев на направление их укладки. Если в группе G_3^3 кристаллической структуры содержится хотя бы одна ρ -операция симметрии, переводящая верхнюю сторону слоя в нижнюю сторону того же слоя или соседнего, т. е. ревертирующая слой (Đurović, Hybler, 2006), получается одномерная группа $p1m$ (m – отражение в точке), в противном случае – $p1$. Если имеется ρ -операция, которая связывает две стороны одного слоя (λ - ρ -операция), то в группе $p1m$ проекция данного слоя занимает орбиту m , в противном случае – общую орбиту. В результате суммирования сложности системы контактов и Кривовичевской сложности получается следующая величина:

$$H_{\text{layNet}} = \frac{v}{v+e} H_{\text{lay}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}} + H(v, e), \quad (16)$$

$$H(v, e) = - \frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (17)$$

где $v = \sum_j v_j$. Величины H_{layNet} и $H(v, e)$ выражаются в бит/с.с. (степень свободы).

В табл. 3 приведены результаты расчета сложности по структурным данным, использованным при построении моделей структурных типов гидроксидов щелочных металлов и родственного им гидроксида таллия (Yamnova et al., 2022). Топологический тип слоев, выделенных в структурных типах LiOH и NaOH (oP12), представляет собой простую квадратную сетку (RCSR-рефкод **sql**), в то время как в структурных типах $\alpha\text{-NaOH}$ и $\beta\text{-NaOH}$ квадратные сетки sdвоены (topcryst-рефкод **(4,4) Ia**) и имеют почти вдвое большую топологическую плотность TD_{10} . Сетки в структуре TiOH (topcryst-рефкод **KIb**, точечный символ 4.10^2) менее плотны, чем простая квадратная сетка, однако в отличие от нее являются непланарными (не укладываются на плоскость без пересечения ребер), так же как сетка **(4,4) Ia**. В структуре TiOH имеется 3 симметрически неэквивалентных слоя, один из которых име-

Таблица 3. Топологические характеристики и сложность моделей структурных типов гидроксидов щелочных металлов и таллия, рассчитанные без учета атомов H**Table 3.** Topologic characteristics and complexity of structural type models for alkaline metal and thallium hydroxides computed with no H atoms

Структурный тип	LiOH	α -NaOH	β -NaOH	NaOH (oP12)	TlOH
v	4	4	4	8	16
v''	2	2	2	2	8
e	1	1	1	1	4
e''	1	1	1	1	2
Топологический тип слоев	sql	(4, 4)Ia	(4, 4)Ia	sql	KIb
TD_{10}	221	402	402	221	192
Точечный символ	$4^4.6^2$	$4^8.6^2$	$4^8.6^2$	$4^4.6^2$	4.10^2
$H_{L''}$, бит/слой	0	0	0	0	1.5
H_{lay} , бит/атом	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0
H_{edges} , бит/контакт	0	0	0	0	1.0
$H(v, e)$, бит/с.с.	0.722	0.722	0.722	0.503	0.722
H_{layNet} , бит/с.с.	1.522	1.522	1.522	1.391	3.322

ет $H_{lay,1} = 2.0$ бит/атом, а другие – $H_{lay,2} = H_{lay,3} = 1.0$ бит/атом. В связи с этим только в структуре TlOH $H_{L''} \neq 0$ и H_{lay} отличается от $H_{lay,j}$: $H_{L''} = H(2, 1, 1) = 1.5$ бит/слой, $H_{lay}(TlOH) = 2/4 \cdot 2.0 + 1/4 \cdot 1.0 + 1/4 \cdot 1.0 + 1.5 = 3.0$ бит/атом.

Во всех пространственных группах (пр. гр.) модельных структур содержатся ρ -операции симметрии, поэтому межслоевым контактам во всех случаях отвечает одномерная группа $p1m$ (рис. 1a). Во всех структурных типах, за исключением TlOH, все

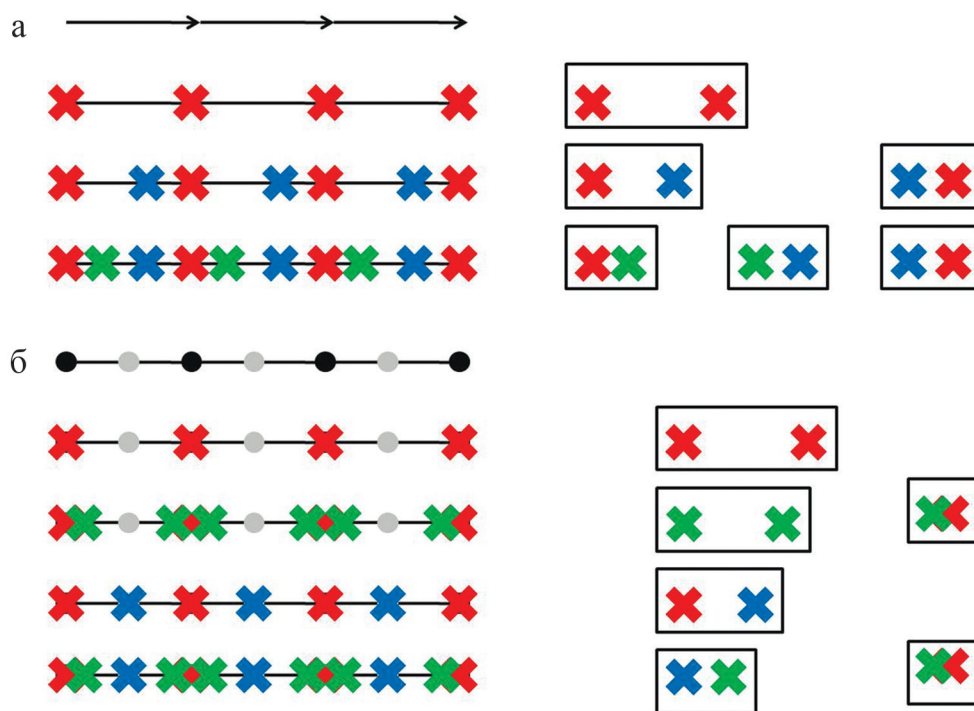


Рис. 1. Слева одномерная группа $p1$ и схемы ее СК (сверху вниз) $p1, Z = 1(1)$; $p1, Z = 2(1^2)$; $p1, Z = 3(1^3)$ (a); одномерная группа $p1m$ и схемы ее структурных классов (сверху вниз) $p1m, Z = 1(m)$; $p1m, Z = 3(1; m)$; $p1m, Z = 2(m^2)$; $p1m, Z = 4(1; m^2)$ (б); справа (в прямоугольниках) показаны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

Fig. 1. On the left 1-dimensional group $p1$ and schemes of its SCs (from top to bottom) $p1, Z = 1(1)$; $p1, Z = 2(1^2)$; $p1, Z = 3(1^3)$ (a); 1-dimensional group $p1m$ and schemes of its SCs (from top to bottom) $p1m, Z = 1(m)$; $p1m, Z = 3(1; m)$; $p1m, Z = 2(m^2)$; $p1m, Z = 4(1; m^2)$ (б); on the right (in rectangles) the contacts generating a stacking of layers are shown.

слои эквивалентны и занимают в группе $p1m$ одну частную позицию со стабилизатором m (рис. 16). В этих структурах слои накладываются друг на друга с помощью одного и того же симметрически уникального межслоевого контакта, в связи с чем $H_{\text{edge}} = 0$. Важно, что в структуре CsOH (тип α -NaOH) из-за C -центрировки на приведенную ячейку приходится по одному слою и межслоевому контакту ($e = 1$), а не по два, как в конвенциональной ячейке. В то же время в приведенной ячейке TiOH число слоев и контактов в расчете на конвенциональную ячейку ($e = 4$) не уменьшается по сравнению с C -центрированной конвенциональной ячейкой, потому что центрированная грань параллельна слоям. В структуре TiOH слоям, через которые проходят кристаллографические винтовые и поворотные оси, в группе $p1m$ отвечают две позиции m , в то время как слоям, через которые проходят оси псевдосимметрии, отвечает одна общая позиция. Число уникальных межслоевых контактов в

этой структуре равно 2, $H_{\text{edge}} = 1.0$ бит/контакт. Общая сложность структуры TiOH, рассчитанная по формуле (16) с учетом $v = 16$, $e = 4$ (см. табл. 3) $H_{\text{layNet}} = 16/20 \cdot 3.0 + 4/20 \cdot 1.0 + H(16, 4) = 2.4 + 0.2 + 0.722 = 3.322$ бит/с.с. У остальных структур, кроме NaOH (oP12), $H_{\text{layNet}} = 1.522$ бит/с.с. Следовательно, структура TiOH имеет наибольшую сложность слоев, межслоевых контактов и общую шэнноновскую сложность среди рассмотренных слоистых структур. Позиционное усложнение структуры TiOH по сравнению со структурой гидроксидов щелочных металлов, как было отмечено О. Сийдрой (Siidra et al., 2010), проистекает из наличия у катиона Ti^{+} стереохимически активной неподеленной пары (SALEP), что характерно и для катионов и других тяжелых элементов главных групп Периодической системы Д.И. Менделеева, таких как Pb^{2+} и Bi^{3+} .

У слоистых структур сульфидов мышьяка дуранузита, аурипигмента и AsS (рис. 2) имеются

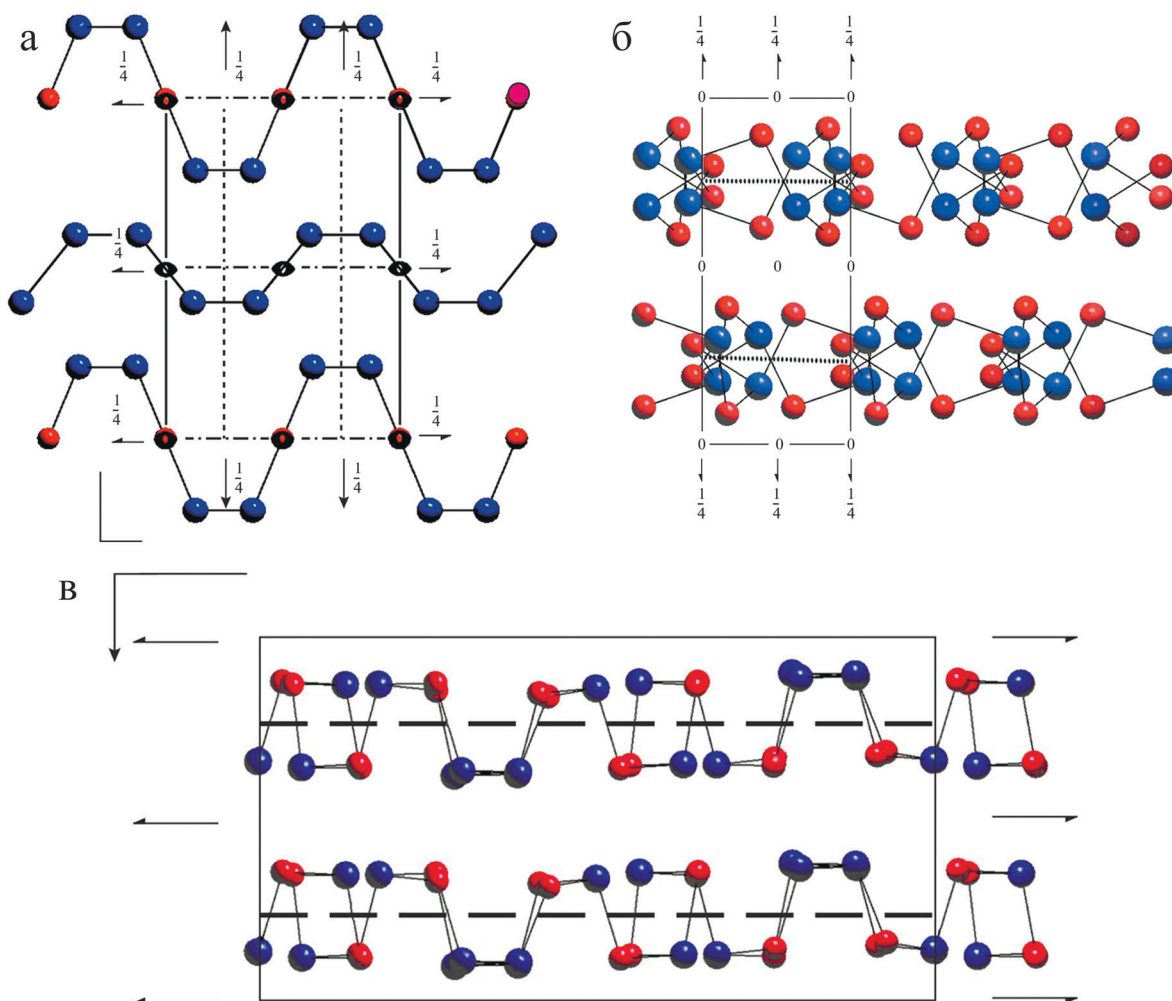


Рис. 2. Слои в структуре дуранузита, вид вдоль X (а); аурипигмента, вид вдоль Z (б); AsS, вид вдоль Y (в).

Fig. 2. The layers in the structures of duranusite, view along X (a); orpiment, view along Z (б); AsS, view along Y (в).

Таблица 4. Сложность слоистых структур As_xS_y .Table 4. The complexity of layered structures As_xS_y .

Структура	Пр. гр.	ν	e	$H(\nu, e)$, бит/с.с.	H_L , бит/атом	H_{lay} , бит/атом	H_{layNet} , бит/с.с.
As_4S	$Pmna$	10	2	0.650	0.971	1.522	1.918
As_2S_3	$P2_1/c$	20	2	0.439	0	2.322	2.550
AsS	$Pca2_1$	64	2	0.196	0	4.000	4.075

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

Результаты расчета других вкладов в сложность структуры приведены в табл. 4. Неэквивалентные слои содержатся только в структуре дуранузита. Слой $(As)_{ss}$, гомеоморфный слоям в структуре черного фосфора, содержит только эквивалентные атомы (As_2), $H_{lay,1}(As_4S) = 0$. Другой слой имеет состав As_2S и содержит два сорта атомов ($As1$ и $S1$), $H_{lay,2}(As_4S) = H(2, 1) = 0.918$ бит/атом. $H_L = H(2, 3) = 0.971$ бит/атом, поэтому, согласно формуле (16), $H_{lay}(As_4S) = 0 + 3/5 \cdot 0.918 + 0.971 = 1.522$ бит/атом.

Из-за большого соотношения ν/e относительный вклад H_{lay} в H_{layNet} для дуранузита, аурипигмента и AsS составляет соответственно 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.

Двумерная сеть контактов

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 проекцирования цепочек на плоское сечение кристаллической структуры. Алгоритм расчета структурной сложности (14)–(17), использованный для слоистых структур, применим и к цепочечным структурам с учетом изменения размерности структурного мотива и при формальной замене символов $L'' \rightarrow C''$, “lay” \rightarrow “cha”, “layNet” \rightarrow “chaNet”. При этом

$$H_{chaNet} = H(\nu, e) + \frac{\nu}{\nu + e} H_{cha} + \frac{e}{\nu + e} H_{edge}, \quad (18)$$

$$H(\nu, e) = -\frac{\nu}{\nu + e} \log_2 \frac{\nu}{\nu + e} - \frac{e}{\nu + e} \log_2 \frac{e}{\nu + e}, \quad (19)$$

$$H_{cha,j} = -\sum_{i=1}^{\nu_j''} \frac{\nu_{ij}}{\nu_j} \cdot \log_2 \frac{\nu_{ij}}{\nu_j}, \quad (20)$$

$$H_{cha} = \sum_{j=1}^{C''} \frac{\nu_j}{\sum_j \nu_j} H_{cha,j} + H_{C''}, \quad (21)$$

$$H_{C''} = H(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{C''}). \quad (22)$$

Структура AsS_2 в оригинальной статье со структурными данными (Bolotina et al., 2014) трактовалась как слоистая, хотя и 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 AsS_2 и AsS , поскольку характер строения второй из них – слоистый. Вместе с тем факт цепочечного строения AsS_2 остается бесспорным, что подтверждает топологический анализ структуры (рис. 3а). Структура содержит симметрически эквивалентные цепочки AsS_2 ($H_{C''} = 0$), контакты между которыми относительно группы pg (рис. 3б) распадаются на три класса эквивалентности, так как их середины на плоскости занимают три позиции (a^3). Отсюда следует, что $H_{edge} = H(2, 2, 2) = 1.585$ бит/контакт. $H_{cha} = 3.585$ бит/атом, $H(\nu, e) = H(24, 6) = 0.723$ бит/с.с., $H_{chaNet} = 24/30 \cdot 3.585 + 6/30 \cdot 1.585 + 0.723 = 3.908$ (бит/с.с.), $H_{chaNet,tot} = 30 \cdot 3.908 = 117.24$ бит/эл. яч.

В качестве еще одного примера рассмотрим ромбическую структуру α - $PdCl_2$ (Evers et al., 2010), кристаллизующуюся в пространственной группе $Pnnm$ и состоящую из цепочек, параллельных $[001]$ (рис. 4а). В (Evers et al., 2010) обсуждаются изменения кристаллической структуры при изменении температуры монокристаллического образца в широком интервале температур, но геометрические параметры цепочки при этом меняются незначительно. Даже при переходе α - $PdCl_2$ в δ -фазу при 504°C цепочки сохраняются, изменяется только их взаимное расположение.

В структуре α - $PdCl_2$ все атомы Pd занимают одну позицию a со стабилизатором $2/m$, все атомы Cl – одну позицию g со стабилизатором m . Таким образом, если в качестве структурных единиц выбирать атомы, то структура относится к СК $Pnnm$, $Z = 6(2/m; m)$. Слабо связанные друг с другом параллельные цепочки сохраняют поступательную степень свободы вдоль своего направления, реализация которой никак не препятствует формированию эквивалентных межцепочечных контактов. Подстройка цепочек друг под друга в вертикальном

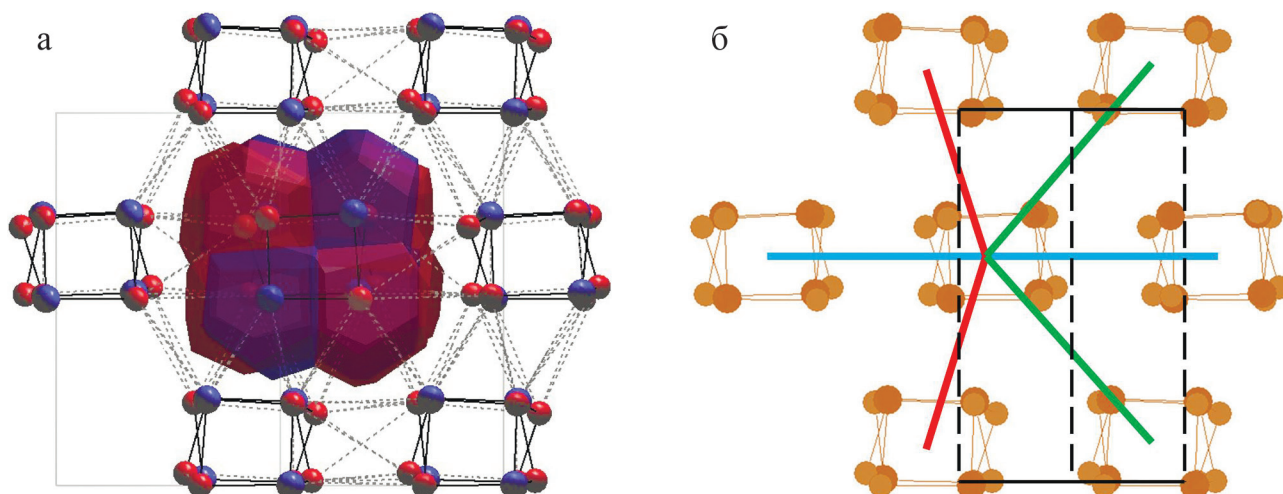


Рис. 3. Цепочечный ПВД и координационное окружение цепочки в структуре AsS_2 (а) и плоская группа межцепочечных контактов pg (б), вид вдоль $[101]$.

Тонкими штриховыми линиями обозначены межатомные ван-дер-ваальсовы контакты, жирными цветными линиями – симметрически неэквивалентные контакты цепочек.

Fig. 3. VDP of the chain and its coordination sphere in the structure of AsS_2 (a) and the plane group of interchain contacts pg (б), view along $[101]$.

Thin dotted lines denote van der Waals interatomic contacts. Thick colored lines denote symmetrically nonequivalent contacts of chains.

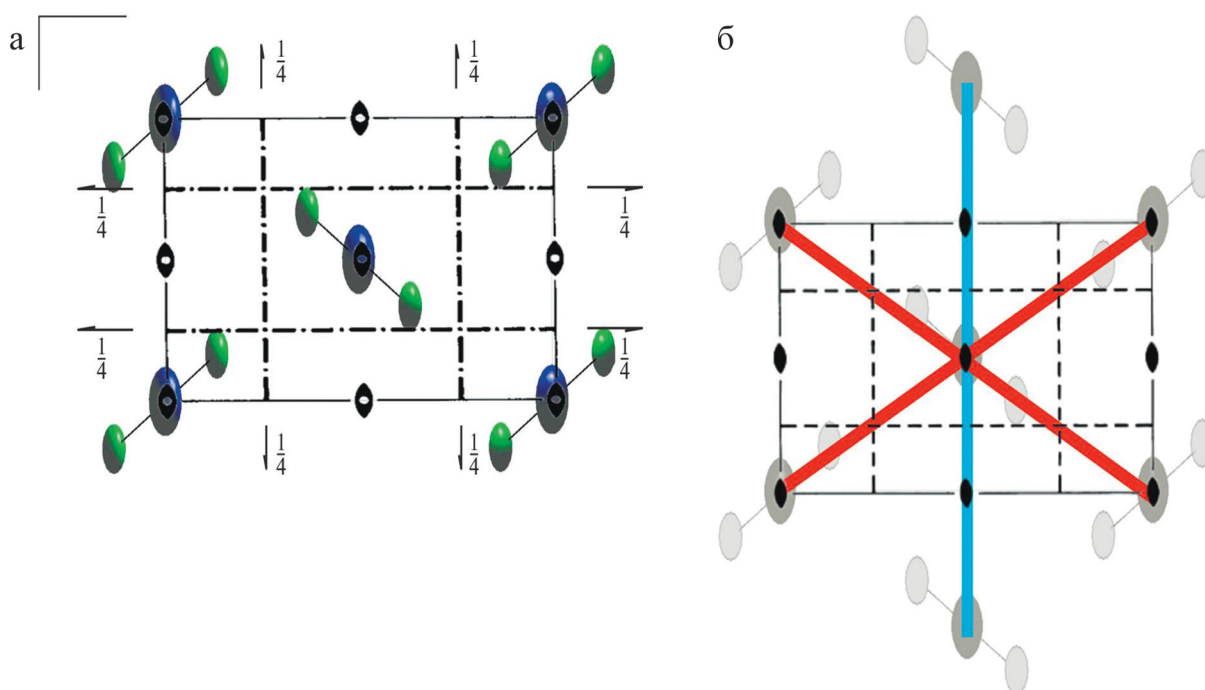


Рис. 4. Кристаллическая структура PdCl_2 , схема проекции вдоль $[001]$ (а); группа симметрии контактов цепочек PdCl_2 (б).

Жирными цветными линиями обозначены симметрически неэквивалентные контакты цепочек.

Fig. 4. Crystal structure of PdCl_2 , projection scheme along $[001]$ (a), and the symmetry group of chains PdCl_2 (б).

Thick colored lines denote symmetrically nonequivalent contacts of chains.

направлении для минимизации общей энергии структуры не меняет матрицу вращения (собственного либо несобственного), но влияет на величину сдвига в составе операции симметрии, преобразующей цепочки друг в друга. При построении двумерной проекции все вертикальные сдвиги исчезают, но сохраняются сдвиги в горизонтальном направлении. Таким образом, в структуре α -PdCl₂ плоскости n при проецировании превращаются в плоскости скользящего отражения с горизонтальным сдвигом (см. рис. 4б).

В отличие от G_3^3 группа G_2^2 не должна содержать операций симметрии, ревертирующих цепочку (аналоги p -операций в слоистых структурах (Đurović, Hybler, 2006)), поэтому соответствующие им несобственные вращения в G_2^2 могут заменяться на собственные, и наоборот. Так, центр инверсии всегда заменяется на вертикальную поворотную ось 2, горизонтально расположенная ось 2 – на вертикальную плоскость m и т. д. В результате таких преобразований в структуре α -PdCl₂ двумерный СК $p2gg$, $Z = 2(2)$, где стабилизатор 2 отбрасывает позиции проекций цепочек. Очевидно, что классы эквивалентности контактов между цепочками в группах G_3^3 и G_2^2 совпадают. Проекция контактирующих цепочек можно соединить ребрами и получить сеть определенного топологического типа. Число классов эквивалентности ребер сети обусловлено количеством орбит группы G_2^2 , занятых серединами ребер. В структуре α -PdCl₂ таких классов эквивалентности два (см. рис. 4б), несмотря на то что идеализированная сеть того же типа **hxl** (O’Keeffe et al., 2008) (плотнейший шаровой слой) имеет всего один сорт ребер. Согласно формуле (3), в структуре α -PdCl₂ $\inf(e'') = 2 + 1 - 1 - 1 = 1$, т. е. цепочки можно соединить в односвязную сеть посредством лишь одного симметрически уникального контакта (на рис. 4б этот контакт соответствует действию плоскости g), и такая сеть относится к типу **sql** (плотный шаровой слой). Следовательно, СК $p2gg$, $Z = 2(2)$ является одним из СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек. Все возможные СК данного типа были выведены в недавней работе (Banaru et al., 2023c).

ВЫВОДЫ

1. Метод топологического анализа сетей контактов в молекулярных кристаллах адаптирован ко всем гетеродесмическим кристаллическим структурам и опробован на структурах соединений разных классов. Разработаны целевые индексы сложности.

2. Сети контактов между периодическими структурными единицами являются низкоразмерными. Обобщенный структурный класс для таких сетей может быть выведен из исходных кристаллоструктурных данных.

3. Алгоритмическая сложность гетеродесмических структур субаддитивна в отличие от супераддитивной комбинаторной сложности.

4. Впервые рассчитано число опорных контактов, отражающее алгоритмическую сложность структуры на соответствующем уровне структурного описания, между периодическими структурными единицами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН проф. Н.Н. Еремину за ценные советы, а также доценту А.М. Банару за помощь в подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Урусов В.С. (2012) Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: от рождения Вселенной до развития жизни на Земле. М.: URSS, 258 с.
- Banaru A.M. (2009) Critical coordination number in homomolecular crystals. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **64**(2), 80–82. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
- Banaru A.M., Shiroky V.R. (2020) A minimal generating set of cubic Fedorov groups. *Cryst. Rep.*, **65**(3), 417–421. <https://doi.org/10.1134/S1063774520030050>
- Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. (2021) Complexity parameters for molecular solids. *Symmetry*, **13**(8), 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. (2023a) Groupoid of intermolecular contacts and its fuzzy Cayley graph. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **78**(3), 103–113. <https://doi.org/10.3103/S0027131423030033>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksenov S.M. (2023b) Belsky–Zorky structural classes in homomolecular crystals: general statistics until 2022. *J. Struct. Chem.*, **64**(1), 46–57. <https://doi.org/10.1134/S002247662301002X>
- Banaru D.A., Aksenov S.M., Banaru A.M., Potekhin K.A. (2023c) Structural classes with a sole bearing contact of chained structural units. *Cryst. Rep.*, **68**(4), 546–565. <https://doi.org/10.1134/S1063774523600333>
- Banaru D.A., Aksenov S.M., Yamnova N.A., Banaru A.M. (2023d) Structural complexity of molecular, chain, and layered crystal structures of natural and synthetic arsenic sulfides. *Cryst. Rep.*, **68**(2), 223–236. <https://doi.org/10.1134/S1063774523020037>
- Belsky V.K., Zorky P.M. (1977) Distribution of homomolecular crystals by chiral types and structural classes. *Acta Cryst.*, **A33**, 1004–1006. <https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
- Blatov V.A. (2009) Methods for topological analysis of atomic nets. *J. Struct. Chem.*, **50**(1), 160–167. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0204-y>
- Blatov V.A., Pogildyakova L.V., Serezhkin V.N. (1996) Environment of potassium ions in oxygen-containing compounds. *Dokl. Chemistry*, **351**(1–3), 305–308.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth Des.*, **14**(7), 3576–3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I., Katayama Y.,

- Kulikova L.F., Lityagina L.V., Nikolaev N.A. (2014) High-pressure polymorphism of As_2S_3 and new AsS_2 modification with layered structure. *JETP Lett.*, **98**(9), 539-543. <https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
- Csiszár I. (2008) Axiomatic Characterizations of Information Measures. *Entropy*, **10**, 261-273. <https://doi.org/10.3390/e10030261>
- Downs R.T., Hall-Wallace M. (2003) The American Mineralogist crystal structure database. *Amer. Miner.*, **88**(1), 247-250.
- Đurovič S., Hybler J. (2006) OD structures in crystallography – basic concepts and suggestions for practice. *Z. Krist. – Crystalline Materials*, **221**(1), 63-76. <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
- Evers J., Beck W., Göbel M., Jakob S., Mayer P., Oehlinger G., Rotter M., Klapötke T.M. (2010) The structures of $\delta\text{-PdCl}_2$ and $\gamma\text{-PdCl}_2$: phases with negative thermal expansion in one direction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(33), 5677-5682. <https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
- Gajda Z., Kominek Z. (1991) On separation theorems for subadditive and superadditive functionals. *Studia Mathematica*, **100**(1), 25-38.
- Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quirós M., Serebryanaya N.R., Moeck P., Downs R.T., Le Bail A. (2012) Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.*, **40**(D1), D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. (2016) The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Hallweger S.A., Kaußler C., Kieslich G. (2022) The structural complexity of perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**(16), 9196-9202. <https://doi.org/10.1039/D2CP01123A>
- Hornfeck W. (2020) On an extension of Krivovichev's complexity measures. *Acta Cryst.*, **A76**, 534-548. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Kaußler C., Kieslich G. (2021) CrystIT: complexity and configurational entropy of crystal structures via information theory. *J. Appl. Cryst.*, **54**(1), 306-316. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016386>
- Krivovichev S.V. (2012) Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst.*, **A68**, 393-398. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
- Krivovichev S.V. (2016) Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 274-276. <https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>
- Krivovichev S.V. (2017) Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography. *Cryst. Rev.*, **23**(1), 2-71. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Akse-
nov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.,
Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Mor-
rison S., Panikorovskii T., Starova G.L. (2022) Struc-
tural and chemical complexity of minerals: an update. *Min. Mag.*, **86**(2), 183-204. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.23>
- Liebau F. (2003) Ordered microporous and mesoporous ma-
terials with inorganic hosts: definitions of terms, formu-
la notation, and systematic classification. *Microporous*
Mesoporous Mat., **58**(1), 15-72. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00546-2)
- Lord E.A., Banaru A.M. (2012) Number of generating
elements in space group of a crystal. *Moscow Univ.*
Chem. Bull., **67**(2), 50-58. <https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
- Mackay A.L. (2001) On complexity. *Cryst. Rep.*, **46**(4), 524-526. <https://doi.org/10.1134/1.1387117>
- MacRae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCa-
be P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Ste-
vens J.S., Towler M., Wood P.A. (2020) Mercury 4.0:
from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
- Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. (2020) Groupoid de-
scription of modular structures. *Acta Cryst.*, **A76**(3), 334-344. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>
- O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. (2008) The reticular chemistry structure resource (RCSR). Database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.*, **41**(12), 1782-1789. <https://doi.org/10.1021/ar800124u>
- Oganov A.R., Valle M. (2009) How to quantify energy
landscapes of solids. *J. Chem. Phys.*, **130**(10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.3079326>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of
complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
- Sabirov D.S. (2020) Information entropy of mixing mole-
cules and its application to molecular ensembles and
chemical reactions. *Comput. Theor. Chem.*, **1187**(July), 112933. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933>
- Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Bla-
tov V.A. (2022). Topological representations of crystal
structures: generation, analysis and implementation in
the TopCryst system. *Sci. Techn. Advanced Mat.: Me-
thods*, **2**(1), 250-265. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
- Siidra O.I., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W. (2010) Polytypism of layered alkaline hydroxides: crys-
tal structure of TlOH. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **636**(3-4), 595-599. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900367>
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. (2014) Struc-
tural complexity of lead silicates: crystal structure of
 $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ and its comparison to hyttsjöite. *Amer. Miner.*, **99**, 817-823.
- Yamnova N.A., Banaru D.A., Banaru A.M., Akse-
nov S.M. (2022) Comparative crystal chemistry, sym-
metry features, and structural complexity of LiOH,
NaOH, RbOH, CsOH, and TlOH hydroxides. *J. Struct. Chem.*, **63**(12), 2054-2067. <https://doi.org/10.1134/S0022476622120174>

REFERENCES

- Banaru A.M. (2009) Critical coordination number in homo-
molecular crystals. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **64**(2),
80-82. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
- Banaru A.M., Shiroky V.R. (2020) A minimal generating
set of cubic Fedorov groups. *Cryst. Rep.*, **65**(3), 417-421.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520030050>
- Banaru A.M., Akse-
nov S.M., Krivovichev S.V. (2021)
Complexity parameters for molecular solids. *Symmetry*,
13(8), 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>

- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksekov S.M. (2023a) Groupoid of intermolecular contacts and its fuzzy Cayley graph. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **78**(3), 103-113. <https://doi.org/10.3103/S0027131423030033>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksekov S.M. (2023b) Belsky–Zorky structural classes in homomolecular crystals: general statistics until 2022. *J. Struct. Chem.*, **64**(1), 46-57. <https://doi.org/10.1134/S002247662301002X>
- Banaru D.A., Aksekov S.M., Banaru A.M., Potekhin K.A. (2023c) Structural classes with a sole bearing contact of chained structural units. *Cryst. Rep.*, **68**(4), 546-565. <https://doi.org/10.1134/S1063774523600333>
- Banaru D.A., Aksekov S.M., Yamnova N.A., Banaru A.M. (2023d) Structural complexity of molecular, chain, and layered crystal structures of natural and synthetic arsenic sulfides. *Cryst. Rep.*, **68**(2), 223-236. <https://doi.org/10.1134/S1063774523020037>
- Belsky V.K., Zorky P.M. (1977) Distribution of homomolecular crystals by chiral types and structural classes. *Acta Cryst.*, **A33**, 1004-1006. <https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
- Blatov V.A. (2009) Methods for topological analysis of atomic nets. *J. Struct. Chem.*, **50**(1), 160-167. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0204-y>
- Blatov V.A., Pogilydyakova L.V., Serezhkin V.N. (1996) Environment of potassium ions in oxygen-containing compounds. *Dokl. Chemistry*, **351**(1-3), 305-308.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth Des.*, **14**(7), 3576-3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I., Katayama Y., Kulikova L.F., Lityagina L.V., Nikolaev N.A. (2014) High-pressure polymorphism of As₂S₃ and new AsS₂ modification with layered structure. *JETP Lett.*, **98**(9), 539-543. <https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
- Csiszár I. (2008) Axiomatic Characterizations of Information Measures. *Entropy*, **10**, 261-273. <https://doi.org/10.3390/e10030261>
- Downs R.T., Hall-Wallace M. (2003) The American Mineralogist crystal structure database. *Amer. Miner.*, **88**(1), 247-250.
- Đurovič S., Hybler J. (2006) OD structures in crystallography – basic concepts and suggestions for practice. *Z. Krist. – Crystalline Materials*, **221**(1), 63-76. <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
- Evers J., Beck W., Göbel M., Jakob S., Mayer P., Oehlinger G., Rotter M., Klapötke T.M. (2010) The structures of δ -PdCl₂ and γ -PdCl₂: phases with negative thermal expansion in one direction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(33), 5677-5682. <https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
- Gajda Z., Kominek Z. (1991) On separation theorems for subadditive and superadditive functionals. *Studia Mathematica*, **100**(1), 25-38.
- Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Luterotti L., Quirós M., Serebryanaya N.R., Moeck P., Downs R.T., Le Bail A. (2012) Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.*, **40**(D1), D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. (2016) The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Hallweger S.A., Kaußler C., Kieslich G. (2022) The structural complexity of perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**(16), 9196-9202. <https://doi.org/10.1039/D2CP01123A>
- Hornfeck W. (2020) On an extension of Krivovichev's complexity measures. *Acta Cryst.*, **A76**, 534-548. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Kaußler C., Kieslich G. (2021) CrystIT: complexity and configurational entropy of crystal structures via information theory. *J. Appl. Cryst.*, **54**(1), 306-316. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016386>
- Krivovichev S.V. (2012) Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst.*, **A68**, 393-398. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
- Krivovichev S.V. (2016) Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 274-276. <https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>
- Krivovichev S.V. (2017) Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography. *Cryst. Rev.*, **23**(1), 2-71. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksekov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S., Panikorovskii T., Starova G.L. (2022) Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Min. Mag.*, **86**(2), 183-204. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.23>
- Liebau F. (2003) Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification. *Microporous Mesoporous Mat.*, **58**(1), 15-72. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00546-2)
- Lord E.A., Banaru A.M. (2012) Number of generating elements in space group of a crystal. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **67**(2), 50-58. <https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
- Mackay A.L. (2001) On complexity. *Cryst. Rep.*, **46**(4), 524-526. <https://doi.org/10.1134/1.1387117>
- MacRae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. (2020) Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
- Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. (2020) Groupoid description of modular structures. *Acta Cryst.*, **A76**(3), 334-344. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>
- O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. (2008) The reticular chemistry structure resource (RCSR). Database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.*, **41**(12), 1782-1789. <https://doi.org/10.1021/ar800124u>
- Oganov A.R., Valle M. (2009) How to quantify energy landscapes of solids. *J. Chem. Phys.*, **130**(10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.3079326>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
- Sabirov D.S. (2020) Information entropy of mixing molecules and its application to molecular ensembles and

- chemical reactions. *Comput. Theor. Chem.*, **1187**(July), 112933. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933>
- Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. (2022). Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system. *Sci. Techn. Advanced Mat.: Methods*, **2**(1), 250-265. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
- Siidra O.I., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W. (2010) Polytypism of layered alkaline hydroxides: crystal structure of TlOH. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **636**(3-4), 595-599. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900367>
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. (2014) Structural complexity of lead silicates: crystal structure of $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ and its comparison to hyttsjöite. *Amer. Miner.*, **99**, 817-823.
- Urusov V.S. (2012) Symmetry-dissymmetry in the evolution of the World: from the birth of the Universe to the development of life on Earth. Moscow, URSS, 258 p. (In Russ.)
- Yamnova N.A., Banaru D.A., Banaru A.M., Akse-
nov S.M. (2022) Comparative crystal chemistry, symmetry features, and structural complexity of LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, and TlOH hydroxides. *J. Struct. Chem.*, **63**(12), 2054-2067. <https://doi.org/10.1134/S0022476622120174>