

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K15$, $K6$, $K5$, $K4$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}tI204$, $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}\text{-}tI32$,
 $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)\text{-}tI28$, $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)\text{-}tI28$, $\text{Bi}_4\text{-}tI8$**

© 2023 г. В. Я. Шевченко¹, *, Г. Д. Илюшин², **

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

²Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур с пространственной группой $I4/mcm$: $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}tI204$: $a = 11.076 \text{ \AA}$, $c = 36.933 \text{ \AA}$, $V = 4530.86 \text{ \AA}^3$, $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}\text{-}tI32$: $a = 10.882 \text{ \AA}$, $c = 5.665 \text{ \AA}$, $V = 670.8 \text{ \AA}^3$, $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)\text{-}tI28$: $a = 10.475 \text{ \AA}$, $c = 5.340 \text{ \AA}$, $V = 585.9 \text{ \AA}^3$, $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)\text{-}tI28$: $a = 10.554 \text{ \AA}$, $c = 4.814 \text{ \AA}$, $V = 536.2 \text{ \AA}^3$, $\text{Bi}_4\text{-}tI8$: $a = 8.518 \text{ \AA}$, $c = 4.164 \text{ \AA}$, $V = 302.15 \text{ \AA}^3$. Для кристаллической структуры $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}tI204$ установлены 113 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 4 (14 вариантов), 5 (61 вариант) и 6 (38 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15 = \text{Pu}@14(\text{Rh}_2\text{Pu}_5)_2$ с симметрией $-42m$, сдвоенных пирамид $K10 = (\text{Rh}@\text{Pu}_4)_2$ с симметрией 4, октаэдров $K6 = 0@8(\text{Rh}_2\text{Pu}_6)$ с симметрией mmm и спейсеров Rh. Для кристаллической структуры $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}\text{-}tI32$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды $K5 = 0@Os\text{Pu}_4$ с симметрией 4, и спейсеры Pu и Os. Для кристаллической структуры $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)$ определены каркас-образующие пирамиды $K5 = 0@Ti_4Ni$ и тетраэдры $K4 = 0@Bi_4$. Для кристаллической структуры $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)\text{-}tI28$ определены каркас-образующие пирамиды $K5 = 0@Pu_4Co$ и тетраэдры $K4 = 0@Pu_4$. Для кристаллической структуры $\text{Bi}_4\text{-}tI8$ определены каркас-образующие тетраэдры $K4 = 0@Bi_4$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}tI204$, $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}\text{-}tI32$, $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)\text{-}tI28$, $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)\text{-}tI28$, $\text{Bi}_4\text{-}tI8$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры $K15$, $K6$, $K5$, $K4$

DOI: 10.31857/S0132665123600413, **EDN:** ENRTPB

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $A\text{--}B$ с участием 73 химических элементов установлено образование 30926 двойных соединений A_nB_m [1, 2].

В системах $\text{Pu}\text{--}M$ установлена кристаллизация 197 соединений с участием 52 элементов. Наибольшее число интерметаллидов — девять — образуются в системе $\text{Pu}\text{--}\text{Pt}$

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов Pu_nPt_m и Pu_nRh_m

Интерметаллид	Группа симметрии	Последовательность Вайкоффа	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{\AA}^3$
$Pu_2Pt-oP12$ [3]	$Pnma$ (62)	c3	7.046, 4.707, 8.865	294.0
Pu_5Pt_3-hP16 [4]	$P6_3/mcm$ (193)	g2 d	8.490, 8.490, 6.084	379.8
Pu_5Rh_3-tP32 [5]	$P4/ncc$ (130)	g f c b	10.941, 10.941, 6.020	720.7
$Pu_{31}Pt_{20}-tI204$ [6]	$I4/mcm$ (140)	m3 l3 h2 g2 f2 c b a	11.302, 11.302, 37.388	4775.8
$Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ [6]	$I4/mcm$ (140)	m3 l3 h2 g2 f2 c b a	11.076, 11.076, 36.933	4530.9
Pu_5Rh_4-oP36 [7]	$Pnma$ (62)	d3 c3	7.276, 14.332, 7.419	773.7
Pu_4Pt_4-oC8 [8]	$Cmcm$ (63)	c2	3.816, 10.694, 4.428	180.7
$Pu_2(Pt_4)-cF24$ [9]	$Fd-3m$ (227)	d a	7.633, 7.633, 7.633	444.7
$Pu_2(Rh_4)-cF24$ [10]	$Fd-3m$ (227)	d a	7.488, 7.488, 7.488	419.9
$PuPt_3-tI32$ [11]	$I-4$ (82)	g4	10.390, 10.390, 4.600	496.6
$PuPt_3-cP4$ [10]	$Pm-3m$ (221)	c a	4.107, 4.107, 4.107	69.3
$PuRh_3-cP4$ [12]	$Pm-3m$ (221)	c a	4.009, 4.009, 4.009	64.4
$PuPt_4-oS10$ [13]	$Cmmm$ (65)	i f a	5.258, 8.759, 5.463	251.6
$PuPt_5-hP6$ [13]	$P6/mmm$ (191)	g c a	5.262, 5.262, 4.393	105.3

(табл. 1, [3–13]). В системе $Pu-Rh$ образуются пять интерметаллидов и три имеют аналогов в системе $Pu-Pt$ (табл. 1). В системе $U-Pt$ установлена кристаллизация восьми интерметаллидов и только интерметаллид U_4Pt_4-oC8 [14] имеет кристаллохимический аналог Pu_4Pt_4-oC8 .

Наиболее кристаллохимически сложными интерметаллидами с 204 атомами в элементарной ячейке являются $Pu_{31}Pt_{20}-tI204$ и $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ (табл. 1 и 2). Для 8 независимых атомов Pt и Rh определены значения $KЧ = 9$ (1 атом), 10 (6 атомов), 11 (1 атом) и для 7 атомов Pu — значения $KЧ = 13$ (1 атом), 14 (2 атома), 15 (3 атома). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров для интерметаллидов $Pu_{31}Pt_{20}-tI204$ и $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ не известен.

В настоящей работе проведены геометрический и топологический анализы кристаллических структур с пространственной группой $I4/mcm$ семейства $Pu_{31}Pt_{20}-tI204$, семейства $Pu_{20}Os_{12}-tI32$, семейства $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$, семейства $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$ и семейства Bi_4-tI8 [15] (табл. 2). Впервые для этих семейств установлены кластеры-прекурсоры $K15$, $K6$, $K5$, $K4$ и осуществлена реконструкция процессов самосборки кристаллических структур из в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [21].

Таблица 2. Кристаллохимические семейства интерметаллидов и металлов с пр. группой $I4/mc$ (140) [1, 2]

Соединение		
$(\text{Pu}_4\text{Fe})_2(\text{Pu}_4)-tI28$	10.410,10.410,5.359	580.7
$(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)-tI28$	10.475,10.475,5.340	585.9
$(\text{U}_4\text{Ni})_2(\text{U}_4)-tI28$	10.384,10.384,5.156	556.0
$(\text{U}_4\text{Co})_2(\text{U}_4)-tI28$	10.360,10.360,5.210	559.2
$(\text{U}_4\text{Fe})_2(\text{U}_4)-tI28$	10.290,10.290,5.240	554.8
$(\text{U}_4\text{Mn})_2(\text{U}_4)-tI28$	10.290,10.290,5.240	554.8
$(\text{Np}_4\text{Fe})_2(\text{U}_4)-tI28$	10.224,10.224,5.238	547.5
$(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)-tI28$	10.554,10.554,4.814	536.2
$(\text{Ti}_4\text{Co})_2(\text{Bi}_4)-tI28$	10.506,10.506,4.882	538.9
$(\text{Ti}_4\text{Fe})_2(\text{Bi}_4)-tI28$	10.486,10.486,4.933	542.4
$(\text{Ti}_4\text{Mn})_2(\text{Bi}_4)-tI28$	10.491,10.491,4.978	547.9
$\text{Pu}_5\text{Ru}_3-tI32$	10.745,10.745,5.719	660.3
$\text{Pu}_5\text{Os}_3-tI32$	10.882,10.882,5.665	670.8
$\text{Pu}_5\text{Ir}_3-tI32$	11.012,11.012,5.727	694.5
$\text{Pu}_5\text{Ga}_3-tI32$	11.735,11.735,5.511	758.9
$\text{Pu}_5\text{Pb}_3-tI32$	12.310,12.310,6.084	921.9
$\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}-tI204$	11.076,11.076,36.933	4530.9
$\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}-tI204$	11.302,11.302,37.388	4775.8
Sc_4-tI8	7.550,7.550,3.439	196.0
Sr_4-tI8	6.958,6.958,3.959	191.7
Ba_4-tI8	8.346,8.346,4.697	327.2
Sb_4-tI8	8.032,8.032,3.899	251.5
Bi_4-tI8	8.518,8.518,4.164	302.2

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [21], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для интерметаллидов $(\text{U}_4\text{Ni})_2(\text{U}_4)-tI28$, $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)-tI28$, $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}-tI32$, $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}-tI204$ приведены в табл. 3.

Кристаллическая структура $(\text{U}_4\text{Ni})_2(\text{U}_4)-tI28$ и $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)-tI28$

Пространственная группа $I4/mc$ (но. 140) с симметрией частных позиций 422 (4a), $-42m$ (4b), $4/m$ (4c), mmm (4d), $2/m$ (8e), 4 (8f), $m2m$ (8h), $2mm$ (8g) и др. Кратность общего положения 32.

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности
			N1 N2 N3 N4 N5
(Pu ₄ Co) ₂ (Pu ₄)- <i>tI</i> 28	Co1	2Co+8Pu	10 34 94 178 294
	Pu1	13Pu	13 54 114 191 314
	Pu2	2Co +11Pu	13 46 110 204 309
Pu ₂₀ Os ₁₂ - <i>tI</i> 32	Os1	2Os + 8 Pu	10 46 110 214 330
	Os2	10Pu	10 51 114 211 354
	Pu1	4Os + 10 Pu	14 54 118 214 334
Pu ₃₁ Rh ₂₀ - <i>tI</i> 204	Pu2	6Os + 9 Pu	15 52 122 223 351
	Pu1	4Rh + 10Pu	14 54 120 210 358
	Pu2	6Rh + 7Pu	13 50 118 204 349
	Pu3	4Rh + 10Pu	14 59 116 221 350
	Pu4	5Rh+ 10Pu	15 56 120 219 342
	Pu5	6Rh + 9Pu	15 53 122 224 358
	Pu6	6Rh + 8Pu	14 49 119 218 351
	Pu7	6Rh + 9Pu	15 51 120 222 350
	Rh1	2Rh+8Pu	10 50 110 202 326
	Rh2	2Rh+8Pu	10 46 110 230 330
	Rh3	2Rh +8Pu	10 46 110 206 334
	Rh4	2Rh+ 8Pu	10 42 102 202 318
	Rh5	1Rh +9Pu	10 49 113 200 326
	Rh6	1Rh+ 8Pu	9 45 106 206 327
	Rh7	1Rh +10Pu	11 51 115 214 353
	Rh8	10Pu	10 51 113 212 362

Атом Ni занимает позицию с симметрией 422, атомы U – позицию с симметрией $m2m$ и позицию в плоскости $m(16k)$.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов U и Ni и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Определены КЧ атома Ni = 9, атомов U = 13 (табл. 3). Установлены структурные единицы в виде пирамид $K5 = 0@NiU_4$ с центром в позиции 8f (0, 0, 0.05) с симметрией 4, и тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с центром 4b(0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$) с симметрией $-42m$ (рис. 1).

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K5 = 0@NiU_4$ с индексом связанности $P = 8 + 1$ (рис. 2). Другая первичная цепь S_3^1 образуется при связывании тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с индексом связанности $P = 4$.

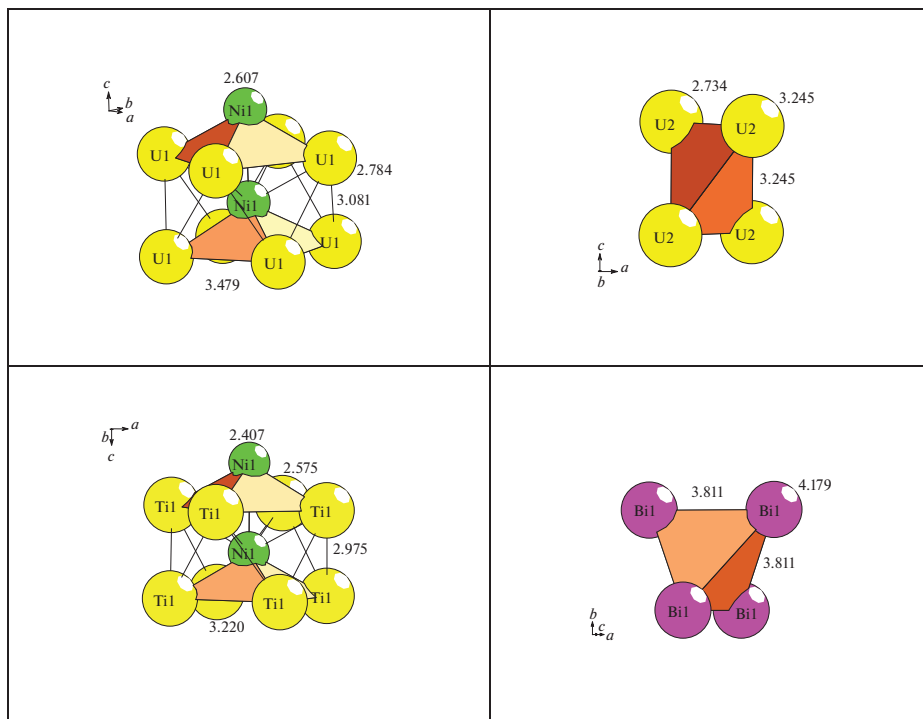


Рис. 1. Кластерные прекурсоры интерметаллида $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$ (слева) и $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$ (справа). Цифры — длины связей атомов в Å.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании цепей образованных из пирамид $K5 = 0@NiU_4(U_4Ni)$ с цепями образованных из тетраэдров $K4 = 0@U_4$ (рис. 3).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев. Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 10.370$ Å (рис. 3).

Кристаллическая структура Bi_4-tI8

Атом Bi занимает позицию 8h с симметрией $m2m$. Значение КЧ атома Bi = 11.

Кластер-прекурсор — тетраэдр $K4 = 0@Bi_4$ с симметрией $-42m$ и с центром в позиции 4b.

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 образуется при связывании тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с индексом связанности $P = 8$. Расстояние между центрами кластеров $K4$ определяет значение вектора трансляции $c = 4.164$ Å (рис. 4).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ (рис. 4).

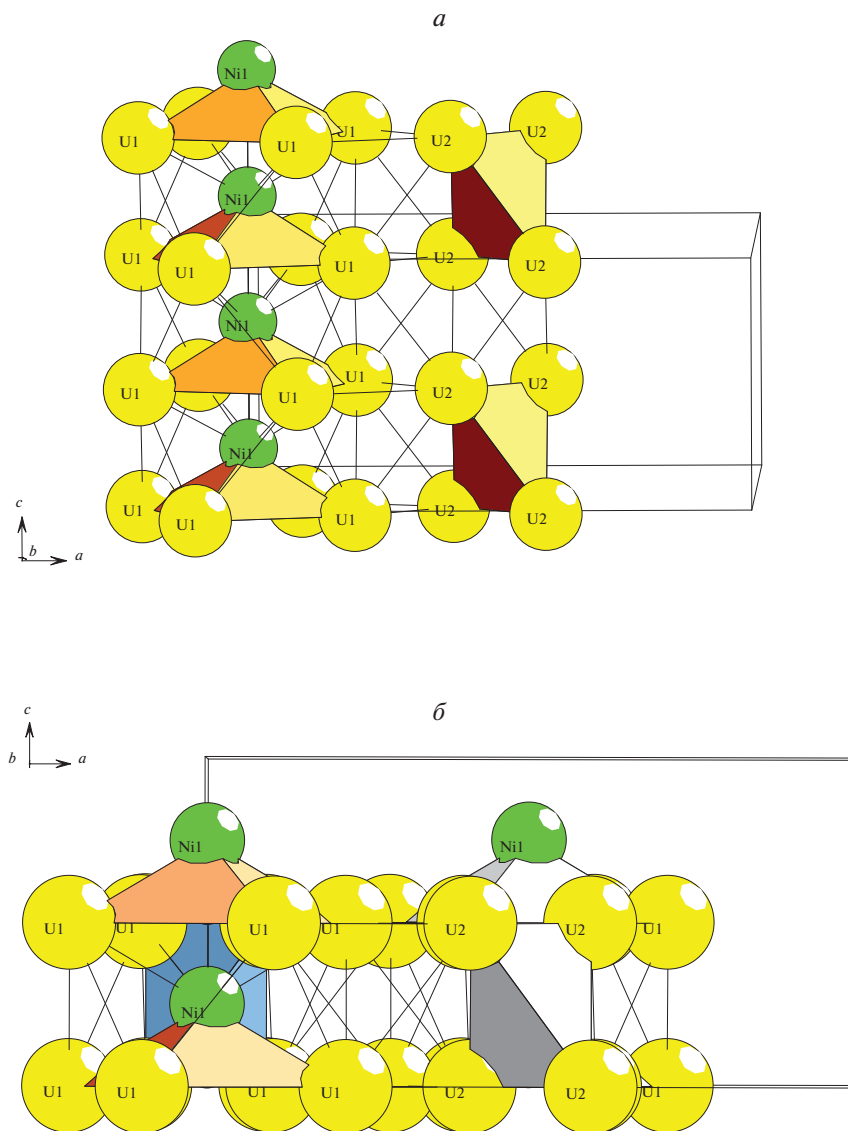


Рис. 2. $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$. Слой S_3^2 (a) и каркас S_3^3 (б).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев $S_3^2 + S_3^2$ (рис. 4). Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 8.518 \text{ \AA}$.

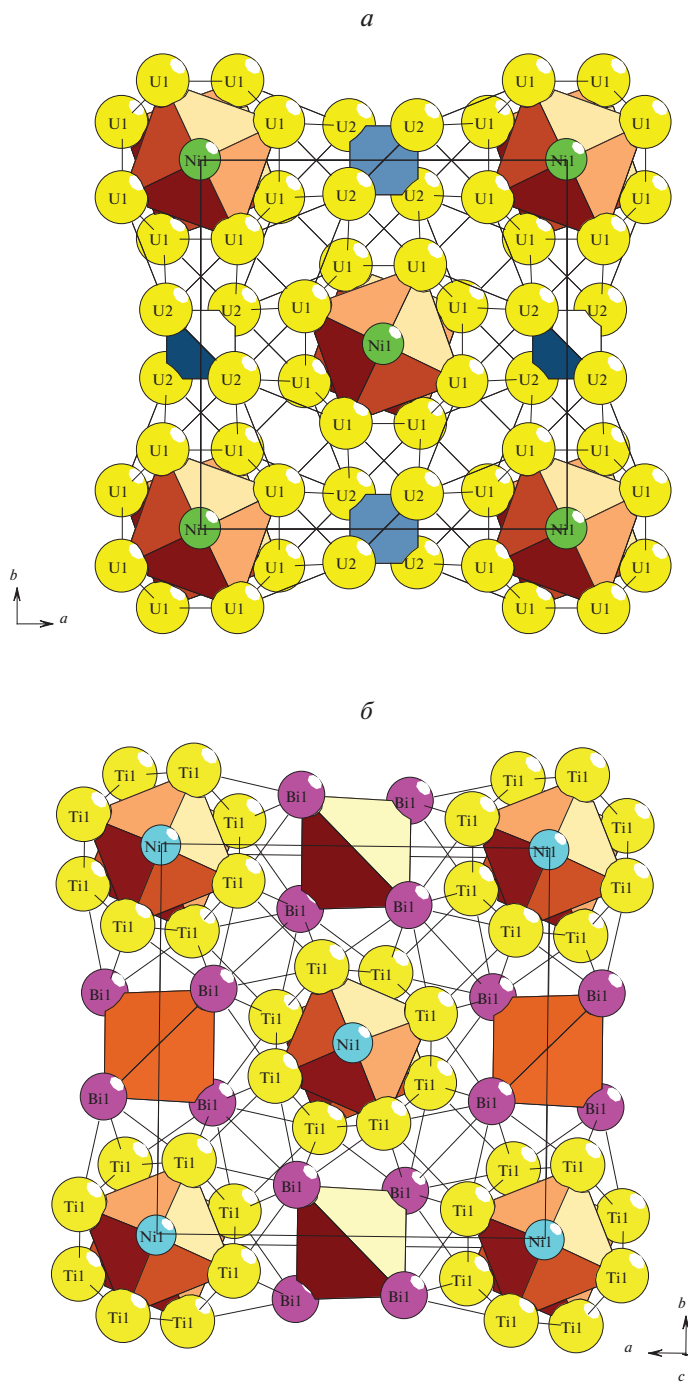


Рис. 3. $(\text{U}_4\text{Ni})_2(\text{U}_4)\text{-}t/28$ и $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)\text{-}t/28$. Каркас S_3^3 .

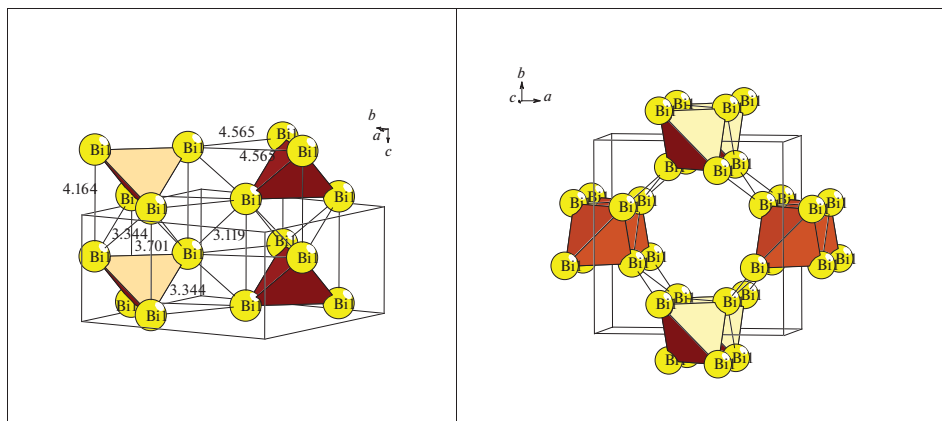


Рис. 4. $\text{Bi}_4\text{-}tI8$. Слой S_3^2 (слева) и каркас S_3^3 (справа).

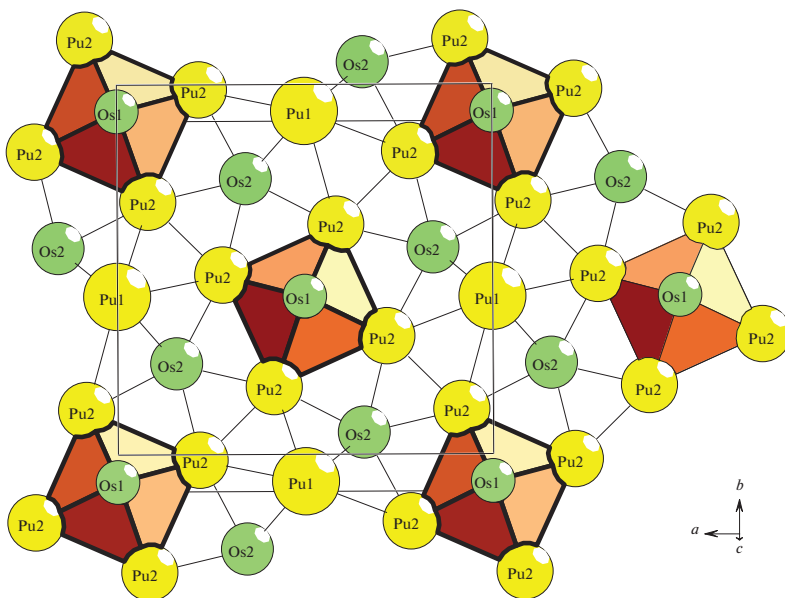


Рис. 5. $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-}tI32$. Слой S_3^2 .

Кристаллическая структура $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-}tI32$

Значения КЧ атомов Os = 10, атомов U – 14 и 15 (табл. 3).

Определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@\text{OsPu}_4$ с центром в позиции 8f (0, 0, 0.05) с симметрией 4, и спейсеры Pu1 и Os2.

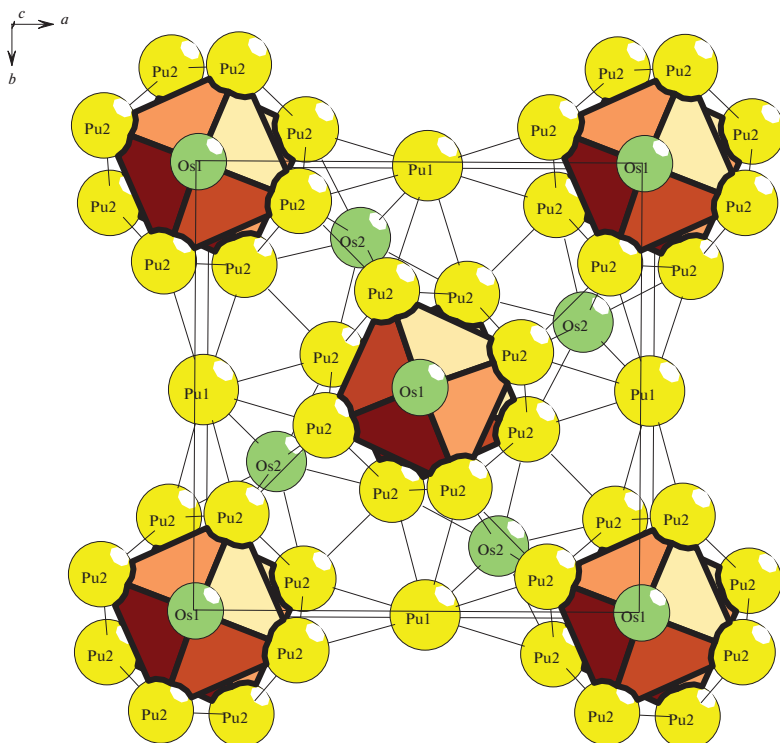


Рис. 6. $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-tI32}$. Каркас S_3^3 .

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K5$ с индексом связанности $P = 8 + 1$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит за счет связывания первичных цепей S_3^1 из пирамид $K5$ (рис. 5). Атомы спейсеры Pu1 и Os2 занимают позиции между первичными цепями S_3^1 .

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев (рис. 6). Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 10.370 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-tI204}$

В табл. 3 приведено локальное окружение 7 и 8 кристаллографически-независимых атомов Pu и Rh и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Для атомов Rh значения КЧ = 9 (1 атом), 10 (6 атомов), 11 (1 атом) и для атомов Pu значения КЧ = 13 (1 атом), 14 (2 атома), 15 (3 атома).

Таблица 4. Pu₃₁Rh₂₀. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 4, 5 и 6 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2

4 структурные единицы

4:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)

5 структурных единиц

5:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
 5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)

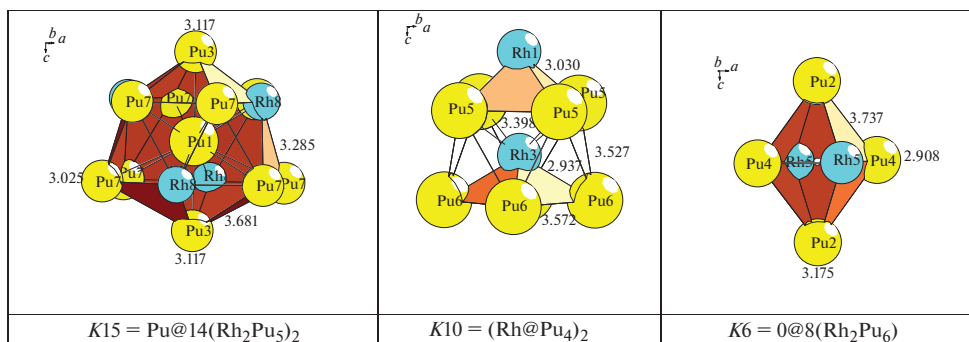
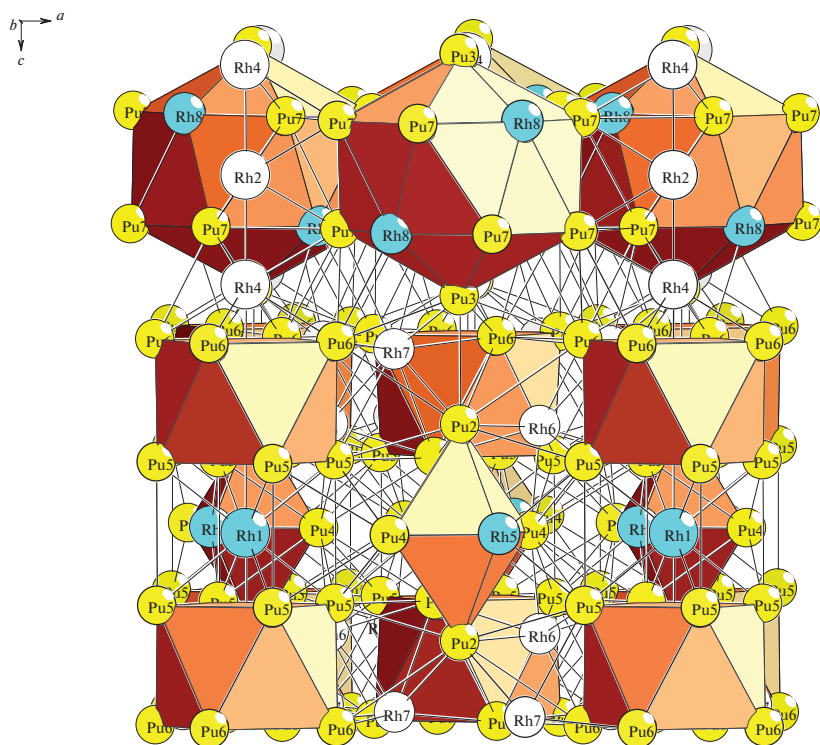
Таблица 4. Продолжение

5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)

Таблица 4. Окончание

6 структурных единиц

6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)

Рис. 7. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}/\text{f}204$. Кластеры.Рис. 8. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}/\text{f}204$. Четырехслойный пакет.

Для кристаллической структуры установлены 113 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 4 (14 вариантов), 5 (61 вариантов) и 6 (38 вариантов) (табл. 4).

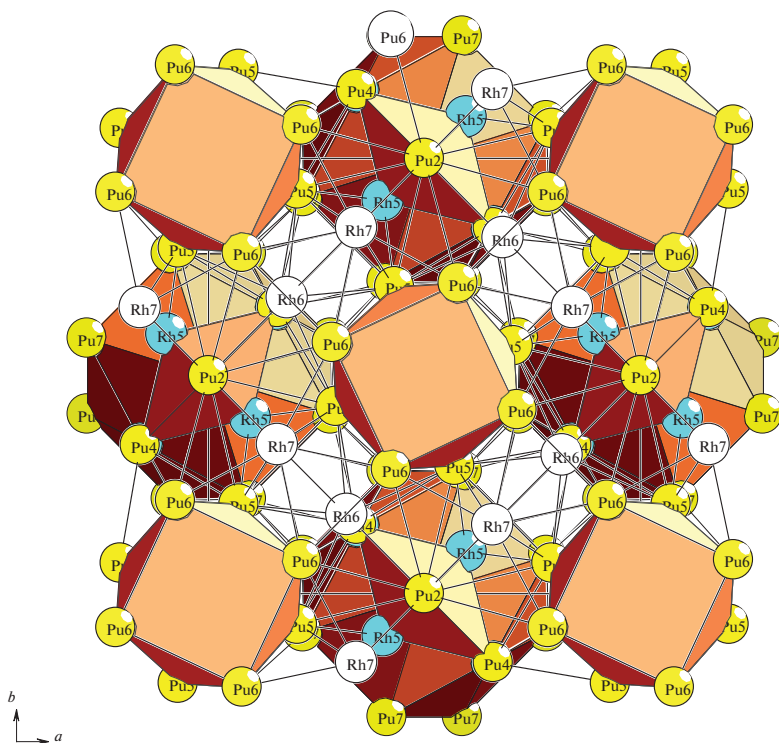


Рис. 9. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}\text{-}t/204$. Проекция каркаса S_3^3 в направлении оси c .

Рассматривается вариант с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15(4b) = \text{Pu}@14(\text{Rh}_2\text{Pu}_5)_2$ с симметрией $-42m$, двоянных пирамид $K10(8f) = (\text{Rh}@\text{Pu}_4)_2$ с симметрией 4, октаэдров $K6(4d) = 0@8(\text{Rh}_2\text{Pu}_6)$ с симметрией mmm (рис. 7).

Самосборка 4-слойного пакета S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании трехслойного пакета из полиэдров $K10$ и октаэдров $K6$ со слоем из полиэдров $K15(4b) = \text{Pu}@14(\text{Rh}_2\text{Pu}_5)_2$ (рис. 8). Атомы-спейсеры $\text{Rh}2$ и $\text{Rh}4$ расположены в слое из полиэдров $K15$ (рис. 8 и 9). Другие атомы-спейсеры $\text{Rh}6$ и $\text{Rh}7$ расположены в трехслойном пакете из полиэдров $K10$ и октаэдров $K6$. Толщина четырехслойного пакета S_3^2 соответствует половине значения параметра тетрагональной ячейки $c/2 = 36.933 \text{ \AA}/2$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке 4-х слойных пакетов S_3^2 в направлении оси c . В элементарной ячейке находятся два четырехслойных пакета S_3^2 (рис. 10). Толщина восьмислойного пакета S_3^3 соответствует значению параметра тетрагональной ячейки $c = 36.933 \text{ \AA}$.

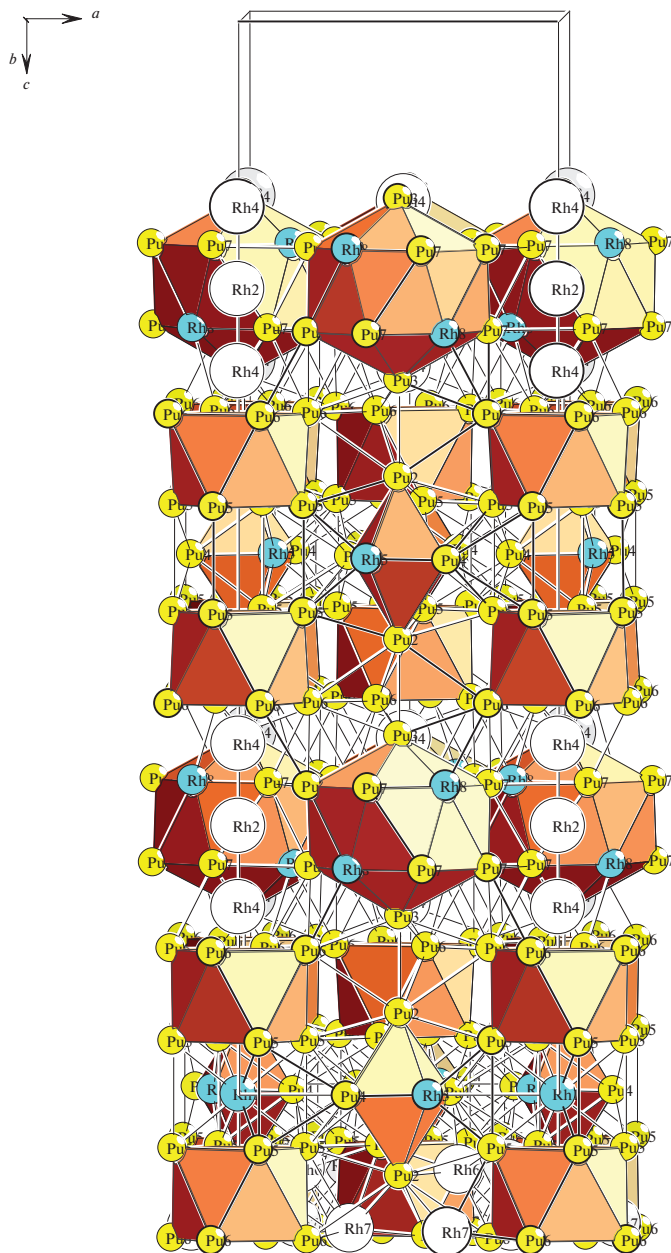


Рис. 10. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}\text{-}t/204$. Проекция каркаса S_3^3 в направлении оси b .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров используя пакет программ TorosPro. Самосборка кристаллической структуры $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}t/204$ происходит с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15$, $K10$ и октаэдр-

ров K_6 . В слое из полиэдров K_{15} и в трехслойном пакете из полиэдров K_{10} и октаэдров K_6 расположены спейсеры Rh. Для кристаллической структуры $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}$ - $t/32$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды $K_5 = 0@Os\text{Pu}_4$ с симметрией 4, и спейсеры Pu и Os. Для кристаллической структуры $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды K_5 и тетраэдры K_4 . Для кристаллической структуры $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)$ - $t/28$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды K_5 и тетраэдры K_4 . Для кристаллической структуры Bi_4 - $t/8$ определены каркас-образующие тетраэдры $K_4 = 0@Bi_4$.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Cromer D.T. Plutonium-platinum Pu_2Pt // *Acta Crystallographica B*. 1978. V. 34. P. 2608–2610.
4. Cromer D.T., Larson A.C. The structure of Pu_5Pt_3 // *Acta Crystallographica B*. 1975. V. 31. P. 1758–1759.
5. Beznosikova A.V., Chebotarev N.T., Lukyanov A.S., Chernyi A.V., Smirnova A.E. Crystal structures of Pu_5Ru_3 , Ph_5Rh_3 , Pu_5Os_3 , Pu_5Ir_3 , Pu_5Pt_3 // *Atomnaya Energiya*. 1974. V. 37. P. 144–148.
6. Cromer D.T., Larson A.C. The crystal structure of $\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$ and $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$ // *Acta Crystallographica B*. 1977. V. 33. P. 2620–2627.
7. Cromer D.T. Plutonium-rhodium Pu_5Rh_4 . The crystal structures of the compounds Pu_5Rh_4 and Pu_5Ir_4 // *Acta Crystallographica B*. 1977. V. 33. P. 1993–1995.
8. Kutaitsev V.I., Chebotarev N.T., Andrianov M.A., Konev V.N., Lebedev I.G., Bagrova V.I., Beznosikova A.V., Kruglov A.A., Petrov P.N., Smotritskaya E.S. Phase diagrams of plutonium with metals of groups IIA, IVA, VIII, and IB // *Soviet Atomic Energy*. 1967. V. 23. P. 1279–1287.
9. Erdman B., Keller C. The preparation of actinide (+ zirconium and hafnium) – noble metal alloy phases by coupled reductions // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1971. V. 7. P. 675–683.
10. Kutaitsev V.I., Chebotarev N.T., Lebedev I.G., Andrianov M.A., Konev V.M., Menshikova T.S. Phase diagrams of plutonium with metals of groups IIA, IVA, VIII, and IB // *Plutonium 1965, Proc. Int. Conf.* 1967. P. 420–449. *Atomnaya Energiya*. 1967. V. 23. P. 511–519.
11. Land C.C., Peterson D.E., Roof R.B. Phase investigations of the Pu–Pt, Pu–Rh, and Pu–Pt–Rh systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. 75. P. 262–273.
12. Erdman B., Keller C. Noble metal alloy phases, preparation and properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 1973. 7. P. 40–48.
13. Land C.C., Peterson D.E., Roof R.B. Phase investigations of the Pu–Pt, Pu–Rh, and Pu–Pt–Rh systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. 75. P. 262–273.
14. Lawson A.C. Jr., Williams A., Huber J.G., Roof R.B. Jr. Magnetic structure of UPt // *Journal of the Less-Common Metals*. 1986. V. 120. P. 113–122.
15. Degtyareva O., McMahon M.I., Nelmes R.J. Crystal structure of the high pressure phase of bismuth Bi-III // *Materials Science Forum*. 2001. V. 378. P. 469–474.
16. Ilyushin G.D. New Cluster Precursors K_5 Pyramids and K_4 Tetrahedra for Self-Assembly of Crystal Structures of $\text{Mn}_4(\text{ThMn}_4)(\text{Mn}_4)$ - $t/26$, $\text{Mn}_4(\text{CeCo}_4)(\text{Co}_4)$ - $t/26$, and MoNi_4 - $t/10$ Families // *Crystallography Reports*. 2022. V. 67. Issue 7. P. 1088–1094.
17. Shevchenko V.Y., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // *Structural Chemistry*. 2019. V. 30. P. 2015–2027.

18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022 V. 67. Iss. 7. P. 1075–1087.
21. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.