

УДК 548.736

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K6, K12 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ И $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$

© 2024 Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова 2,
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

²Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ)
НИИ «Курчатовский институт», 119333, Россия, Москва, Ленинский пр. 59,
e-mail: ilyushin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур семейства $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ ($V = 1069.3 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pnma$) и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ ($V = 1155.89 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pnma$). Для кристаллической структуры $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ установлены 79 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N=2$ (1 вариант), 3 (18 вариантов), 4 (30 вариантов) и 6 (30 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: сдвоенных тетраэдров-димеров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Ni7 и As5 . Для кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ установлены 93 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (2 варианта), 3 (15 варианта), 4 (49 варианта) и 6 (29). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: сдвоенных тетраэдров-димеров $K6(4a) = 0@6(\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетрамеров $K12(4b) = 0@12(\text{CaFeFe}_2\text{As}_2)_2$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CaFe}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Fe}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Pd и As . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$, $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K3, K4, K6, K12

DOI: 10.31857/S0132665124030019, **EDN:** POJGIY

ВВЕДЕНИЕ

По данным [1–3] пространственная группа *Pnma*, установлена для 789 двойных соединений A_nB_n , 2925 тройных соединений $A_nB_nC_n$ и 886 четверных соединений $A_nB_nC_nD_n$. Большие кристаллохимические семейства, содержащие атомы P, As, Sb насчитывают 409, 279, 307 соединений. В таблице 1 приведены все двойные, тройные и четверные соединения с пространственной группой *Pnma* и 72 атомами в элементарной ячейке [4–14].

Тройное соединение $La_8Ni_{40}As_{24}-oP72$ не имеет кристаллохимических аналогов. Параметры ромбической ячейки: $a = 11.179 \text{ \AA}$, $b = 3.913 \text{ \AA}$, $c = 24.443 \text{ \AA}$, $V = 1069.3 \text{ \AA}^3$. Набор элементов точечной симметрии для пространственной группы *Pnma*: $-1(4a, 4b)$, $m(4c)$. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{18} . Рассчитанные значения координационных чисел атомов La = 19 (1 атом) и 17 (1 атом), Ni = 12 (9 атомов), 13 (1 атом), As = 9 (5 атомов) и 1(1 атом). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки не известен.

Четверные соединения $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$ и $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4P_{24}-oP72$ образуют кристаллохимическое семейство (табл. 1). Параметры ромбической ячейки $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$: $a = 26.363 \text{ \AA}$, $b = 3.870 \text{ \AA}$, $c = 11.330 \text{ \AA}$, $V = 1155.90 \text{ \AA}^3$. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{18} . Рассчитанные значения координационных чисел атомов Ca = 16 (1 атом) и 15 (2 атома), Fe = 12 (7 атомов), 13 (1 атом), Pd = 9 (1 атом), As = 9 (3 атома). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений, не известен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $La_8Ni_{40}As_{24}-P72$ и $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$. Установлены кластеры-прекурсоры K3, K4, K6, K12, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [15–18] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением компьютерных методов [3].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ
ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структуры 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. В табл. 2 приведено локальное окружение атомов в кристаллической структуре и значения координационных последовательностей атомов для $La_8Ni_{40}As_{24}-oP72$ и табл. 3 для $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы

Таблица 1. Двойные, тройные и четверные соединения с пространственной группой $Pnma$ и 72 атомами в элементарной ячейке.

Соединение	Группа симметрии	Последовательность Вайкоффа	Параметры ячейки, Å	V, Å ³
Ce ₂ Ni ₇ [4]	P m c n	c18	4.877,8.529,29.626	1232.4
SrHg ₈ [5]	P n m a	c18	13.328,4.913,26.446	1731.6
LaNi ₅ As ₃ [6]	P n m a	c18	11.179,3.913,24.443	1069.3
Pb ₂ Bi ₂ S ₅ [7]	P b n m	c18	19.101,23.913,4.061	1854.9
Ca ₃ Fe ₅ Pd ₄ As ₆ [8]	P n m a	c18	19.855,3.946,15.343	1202.2
Ca ₃ Fe ₇ Pd ₂ As ₆ [8]	P n m a	c18	26.363,3.870,11.330	1155.9
Ca ₃ Fe ₇ Pt ₂ As ₆ [8]	P n m a	c18	26.435,3.918,11.345	1174.9
RbNa ₈ Ga ₃ P ₆ [9]	P n m a	c18	22.276,4.695,16.356	1710.5
RbNa ₈ Ga ₃ As ₆ [9]	P n m a	c18	22.843,4.789,16.861	1844.6
Ti ₄ Ni Si ₄ [10]	P n m a	d3c12	15.639,5.083,12.752	1013.7
Hf ₆ Cr ₅ Si ₇ [11]	P n m a	d3c12	16.385,5.170,13.309	1127.4
Lu ₃ MnSn ₅ [12]	P n m a	d3c12	18.384,6.003,14.898	1644.1
Tm ₃ MnSn ₅ [12]	P n m a	d3c12	18.449,6.013,14.933	1656.5
Ca ₆ Cd ₁₁ Pt [13]	P n m a	d3c12	18.799,5.986,15.585	1753.9
Sn ₈ Co ₇ Zn ₃ [14]	P n m a	d6c6	12.591, 11.630,8.270	1211.0
K ₄ Si ₄ Te ₁₀ [15]	P n m a	d5c8	21.258,12.005,10.608	2707.2

основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР.

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи слоя (2-й уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Таблица 2. $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{--oP72}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре.

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Ni1	7Ni + 4As + 1La	12 46112 198322
Ni2	5Ni + 4As + 3La	12 50115 196330
Ni3	5Ni + 4As + 3La	12 54103 202323
Ni4	6Ni + 6As + 1La	13 41 107 186308
Ni5	5Ni + 4As + 3La	12 48120 204333
Ni6	5Ni + 4As + 3La	12 51 106 200326
Ni7	5Ni + 4As + 3La	12 54112 221335
Ni8	5Ni + 4As + 3La	12 52113 219320
Ni9	8Ni + 5As	13 39114 192316
Ni10	5Ni + 4As + 3La	12 51 108 204327
As1	7Ni + 2La	9 48108 189322
As2	8Ni + 3La	11 52109 198330
As3	7Ni + 2La	9 45109 192315
As4	7Ni + 2La	9 45107 184322
As5	7Ni + 2La	9 45104 195315
As6	7Ni + 2La	9 45112 211311
La1	12Ni + 7As	19 53114 219344
La2	11Ni + 6As	17 47123 218327

Кристаллическая структура $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{--oP72}$

Для $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{--oP72}$ установлены 79 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N=2$ (1 вариант), 3 (18 вариантов), 4 (30 вариантов) и 6 (30 вариантов) (таблица 4).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров:

сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и сдвоенных тетраэдров $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g = -1$,

тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$,

колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$,

атомов-спейсеров Ni7 и As5 (рис. 1).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей

$S_3^1(A) = (K6(4a) + 2\text{Ni7}) + (K6(4b) + 2\text{As5})$ и

$S_3^1(B) = (K4 + 2 K3) + (K4 + 2 K3)$ (рис. 2).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас формируется при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 3.913 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Таблица 3. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72. Координационные последовательности и локальное окружение атомов.

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Ca1	8Fe + 6As+2Pd	16 42116 196310
Ca2	7Fe + 6As+2Pd	15 42107 178295
Ca3	7Fe + 6As+2Pd	15 42110 184299
Fe1	3Ca + 5Fe +4As	12 48 99187 294
Fe2	3Ca + 5Fe +4As	12 48 99187 295
Fe3	4Ca + 4Fe + 4As	12 49108 207305
Fe4	4Ca + 4Fe + 4As	12 49108 204305
Fe5	3Ca + 5Fe + 4As	12 45 92177 282
Fe6	4Ca + 4Fe + 4As	12 47102 191297
Fe7	1Ca + 7Fe + 4As	12 42 88156 263
Fe8	8Fe + 5As	13 39 93163 275
Pd9	6Ca + 3As	9 49 96191 284
As1	4Ca + 4Fe4 + Pd	9 45102 182287
As2	2Ca + 7Fe7	9 41 89166 273
As3	4Ca + 4Fe + 1Pd	9 49104 189296

Кристаллическая структура $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72

Для $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 значения координационных чисел атомов Значения координационных чисел атомов Ca = 16 (1 атом) и 15 (2 атома), Fe = 12 (7 атомов), 13 (1 атом), Pd = 9 (1 атом), As = 9 (3 атома) (табл. 5).

Для кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 установлены 93 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (два варианта), 3 (15 варианта), 4 (49 варианта) и 6 (29) (табл. 5). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров:

димеров K6(4a) = 0@ 6 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2$) с симметрией –1(4a позиция),
тетрамеров K12(4b)=0@12($\text{CaFeFe}_2\text{As}_2$)₂ с симметрией –1(4b позиция),
тетраэдров K4 = 0@4(CaFe_2As), колец K3 = 0@3(Fe_2As),
атомов-спейсеров Pd9 и As3.

Первичные цепи S_3^1 . Образование первичной цепи S_3^1 -А происходит при связывании димеров K6(4a) с тетрамерами K12 (4b) в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 3). Образование второй первичной цепи S_3^1 -В происходит при связывании тетраэдров K4 с кольцами K3 в направлении оси Z в плоскости XZ с участием атомов-спейсеров Pd9 и As3 (рис. 3).

Расстояние между центрами кластеров K6(4a) в направлении оси Z соответствует значению вектора трансляции $c = 11.329 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Микрослой S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании сдвоенных первичных цепей S_3^1 -А + S_3^1 в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 3).

Таблица 4. $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{—oP72}$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, 4, и 6 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке).

Две структурные единицы
$\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ Ni9}(1)(1@14)$
Три структурные единицы
$\text{Ni2}(0)(1) \text{ Ni9}(1)(1@14) \text{ Ni10}(1)(1@12)$ $\text{Ni2}(1)(1@12) \text{ Ni5}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14)$ $\text{Ni2}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14) \text{ As3}(1)(1@9)$ $\text{Ni2}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14) \text{ Ni10}(1)(1@12)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni10}(1)(1@12) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni4}(1)(1@14) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni4}(1)(1@14) \text{ Ni7}(1)(1@12)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni6}(1)(1@12) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni6}(1)(1@12) \text{ Ni7}(1)(1@12)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni7}(1)(1@12) \text{ As2}(1)(1@11)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ Ni7}(1)(1@12) \text{ Ni10}(1)(1@12)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ La2}(1)(1@18)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ Ni7}(1)(1@12) \text{ As5}(1)(1@9)$ $\text{Ni5}(0)(1) \text{ Ni6}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14)$ $\text{Ni5}(1)(1@12) \text{ Ni6}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14)$ $\text{Ni5}(1)(1@12) \text{ Ni9}(1)(1@14) \text{ As4}(1)(1@9)$ $\text{Ni6}(1)(1@12) \text{ Ni7}(1)(1@12) \text{ As5}(1)(1@9)$ $\text{Ni7}(1)(1@12) \text{ Ni10}(1)(1@12) \text{ As5}(1)(1@9)$
Четыре структурные единицы
$\text{As1}(1)(1@9) \text{ As3}(0)(1) \text{ As4}(1)(1@9) \text{ La2}(1)(1@18)$ $\text{As1}(1)(1@9) \text{ As3}(1)(1@9) \text{ As4}(0)(1) \text{ La2}(1)(1@18)$ $\text{As1}(1)(1@9) \text{ As3}(1)(1@9) \text{ As4}(1)(1@9) \text{ La2}(1)(1@18)$ $\text{Ni10}(1)(1@12) \text{ As1}(0)(1) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni10}(1)(1@12) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(0)(1)$ $\text{Ni10}(1)(1@12) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni2}(1)(1@12) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As3}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni2}(1)(1@12) \text{ Ni10}(1)(1@12) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ As2}(0)(1) \text{ As3}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ As2}(1)(1@11) \text{ As3}(0)(1) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni3}(1)(1@12) \text{ As2}(1)(1@11) \text{ As3}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ As1}(0)(1) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As5}(0)(1) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(0)(1)$ $\text{Ni4}(1)(1@14) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9) \text{ As6}(1)(1@9)$ $\text{Ni5}(1)(1@12) \text{ As1}(0)(1) \text{ As4}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9)$ $\text{Ni5}(1)(1@12) \text{ As1}(1)(1@9) \text{ As4}(1)(1@9) \text{ As5}(1)(1@9)$ $\text{Ni5}(1)(1@12) \text{ Ni6}(1)(1@12) \text{ As1}(0)(1) \text{ As5}(1)(1@9)$

Таблица 4. (окончание).

Ni5(1)(1@12) Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) Ni6(1)(1@12) As1(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9) Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) Ni7(1)(1@12) As2(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) Ni7(1)(1@12) As2(1)(1@11) As4(0)(1) As5(1)(1@9) Ni7(1)(1@12) As2(1)(1@11) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) Ni9(1)(1@14) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Шесть структурных единиц
As1(0)(1) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1) As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

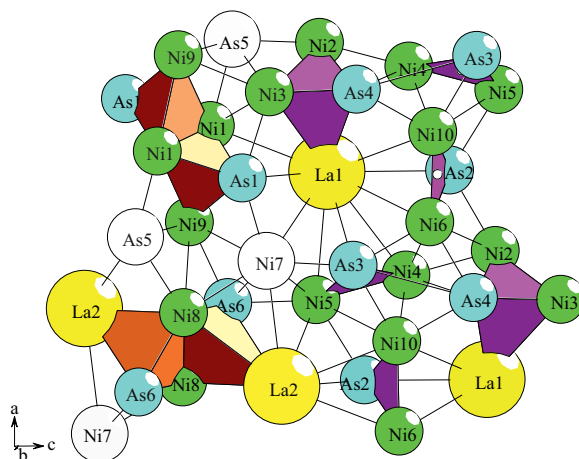


Рис. 1. $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$. Супракластер

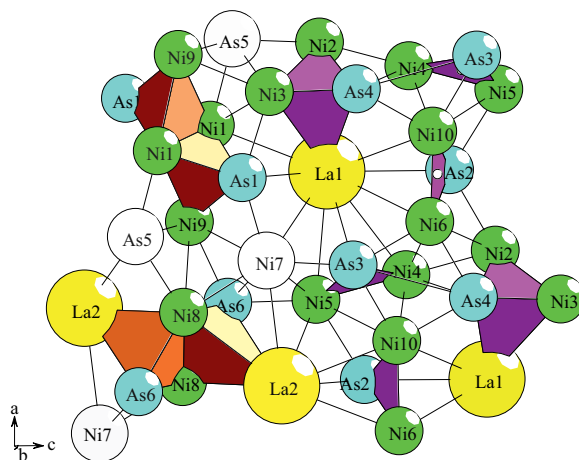


Рис. 2. $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$. Слой S_3^2 кристаллической структуры (две проекции).

Удвоенное расстояние между осями цепей $S_3^1\text{-A}$ в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 26.362 \text{ \AA}$.

Микрокаркас S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 3.869 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ TorosPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров участвующих в образовании кристаллической структуры. Для интерметаллида $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры

Таблица 5. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указан центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке).

Две структурные единицы			
Ca1(1)(1@16)	Fe5(1)(1@12)		
Ca2(1)(1@15)	Fe1(1)(1@12)		
Три структурные единицы			
Ca1(1)(1@16)	Ca2(1)(1@15)	As2(1)(1@9)	
Ca1(1)(1@16)	Ca3(1)(1@15)	As4(1)(1@9)	
Ca1(1)(1@16)	Fe8(1)(1@13)	As1(1)(1@9)	
Ca2(1)(1@15)	Ca3(1)(1@15)	As6(1)(1@9)	
Ca2(1)(1@15)	Fe3(1)(1@12)	As2(1)(1@9)	
Ca2(1)(1@15)	Fe3(1)(1@12)	Fe8(1)(1@13)	
Ca2(1)(1@15)	Fe8(1)(1@13)	As5(1)(1@9)	
Ca3(1)(1@15)	Fe4(1)(1@12)	As4(1)(1@9)	
Ca3(1)(1@15)	Fe4(1)(1@12)	Fe8(1)(1@13)	
Ca3(1)(1@15)	Fe8(1)(1@13)	As3(1)(1@9)	
Fe1(1)(1@12)	Fe5(1)(1@12)	As3(1)(1@9)	
Fe2(1)(1@12)	Fe5(1)(1@12)	As5(1)(1@9)	
Fe3(1)(1@12)	Fe8(1)(1@13)	As1(1)(1@9)	
Fe4(1)(1@12)	Fe8(1)(1@13)	As1(1)(1@9)	
Fe5(1)(1@12)	As6(1)(1@9)	Pd9(1)(1@9)	
Четыре структурные единицы			
As2(1)(1@9)	As4(0)(1)	As6(1)(1@9)	Pd9(1)(1@9)
As2(1)(1@9)	As4(1)(1@9)	As6(1)(1@9)	Pd9(1)(1@9)
Ca1(0)(1)	Ca2(1)(1@15)	Ca3(1)(1@15)	Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16)	As1(0)(1)	As2(1)(1@9)	As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16)	As1(1)(1@9)	As2(0)(1)	As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16)	As1(1)(1@9)	As2(1)(1@9)	As4(0)(1)
Ca1(1)(1@16)	As1(1)(1@9)	As2(1)(1@9)	As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16)	Ca2(0)(1)	Ca3(1)(1@15)	Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16)	Ca2(1)(1@15)	Ca3(0)(1)	Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16)	Ca2(1)(1@15)	Ca3(1)(1@15)	Fe8(0)(1)
Ca1(1)(1@16)	Ca2(1)(1@15)	Ca3(1)(1@15)	Fe8(1)(1@13)
Ca2(1)(1@15)	As2(0)(1)	As5(1)(1@9)	As6(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15)	As2(1)(1@9)	As5(0)(1)	As6(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15)	As2(1)(1@9)	As5(1)(1@9)	As6(0)(1)
Ca2(1)(1@15)	As2(1)(1@9)	As5(1)(1@9)	As6(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15)	As3(0)(1)	As4(1)(1@9)	As6(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15)	As3(1)(1@9)	As4(1)(1@9)	As6(0)(1)
Ca3(1)(1@15)	As3(1)(1@9)	As4(1)(1@9)	As6(1)(1@9)

Таблица 5. (продолжение).

Fe1(0)(1) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe1(0)(1) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(0)(1) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(0)(1) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe2(0)(1) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) As1(0)(1) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(0)(1) As2(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(0)(1) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) As2(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As4(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(0)(1)
 Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(0)(1) Pd9(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(0)(1)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)

Шесть структурных единицы

As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

Таблица 5. (окончание).

As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

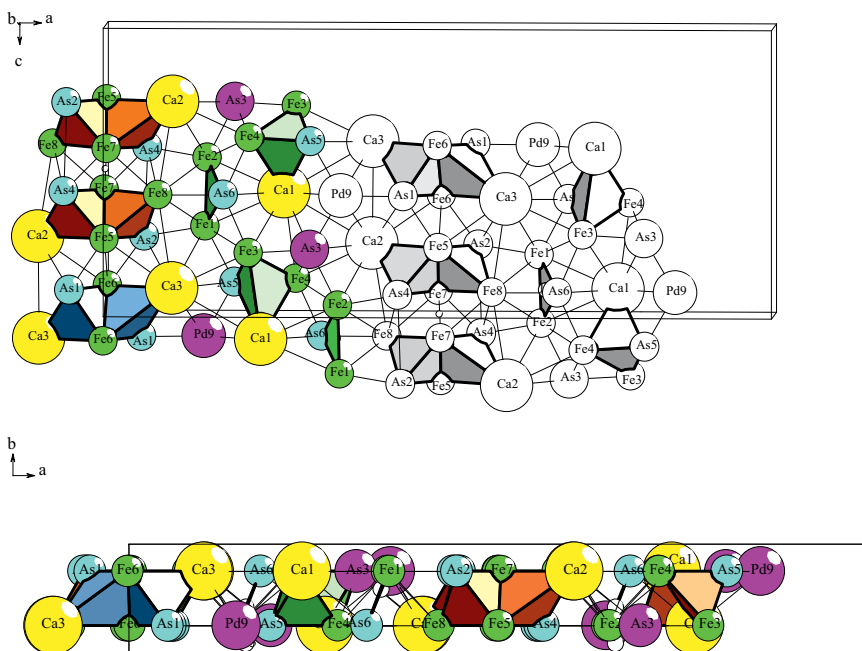


Рис. 3. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72. Слой S_3^2 кристаллической структуры (две проекции).

с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и двоянных тетраэдров $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$, атомов-спейсеров $\text{Ni}7$ и $\text{As}5$. Для интерметаллида $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: димеров $K6(4a) = 0@6(\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2)$ с симметрией $g = -1$ (4a позиции), тетрамеров $K12(4b) = 0@12(\text{CaFeFe}_2\text{As}_2)_2$ с симметрией $g = -1$ (4b позиции), тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CaFe}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Fe}_2\text{As})$, атомов-спейсеров $\text{Pd}9$ и $\text{As}3$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}$ -oP72 и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт», кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21–73–30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. *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. N7. P. 3576–3585. <https://topospro.com/>
4. *Filinchuk Y. E., Yvon K., Emerich H.* Tetrahedral D atom coordination of nickel and evidence for anti-isostructural phase transition in orthorhombic $\text{Ce}_2\text{Ni}_7\text{D}_4$. // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. P. 2914–2920
5. *Tkachuk A. V., Mar A.* In search of the elusive amalgam SrHg_8 : a mercury-rich intermetallic compound with augmented pentagonal prisms. // DALTON TRANS. 2010 V. 39 P. 7132–7135
6. *Babizhetskii V., Guerin R., Simon A.* A new ternary arsenide LaNi_5As_3 : preparation and crystal structure. // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 2004. V. 59. P. 1103–1108
7. *Weitz G., Hellner E.* Ueber komplex zusammengesetzte sulfidische Erze VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1960. V. 113. P. 385–402
8. *Stuerzer T., Hieke C., Loehnert C., Nitsche F., Stahl J., Maak C., Pobel R., Johrendt D.* Framework structures of interconnected layers in calcium iron arsenides. // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 6235–6240.
9. *He Hua, Tyson Chauntae, Bobev Svilen.* Synthesis and crystal structures of the quaternary Zintl phases $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{Pn}_6$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) and $\text{Na}_{10}\text{NbGaAs}_6$. // Crystals. 2012. V. 2. P. 213–223
10. *Chaia N., Francois M., Mathieu S., Elkaim E., Rouillard F., Vilasi M.* Oxidation and crystallographic features of the new prototype structure Ti_4NiSi_4 . // Intermetallics. 2013. V. 40. P. 1–9.
11. *Yarmolyuk Ya. P., Akselrud L. G., Fundamenskii V. S.* Crystal structure of $\text{Hf}_6\text{Cr}_5\text{Si}_7$. // Kristallografiya. 1985. V. 30. P. 587–590

12. *Lei Xiaowu, Hu Chunli, Mao Jiang Gao.* Syntheses and crystal structures of RE₃ Mn Sn(5-x) (RE = Tm, Lu) with 3D Mn-Sn framework. // Journal of Solid State Chemistry Year. 2010. V. 183. P. 2032–2039
13. *Gulo Fakhili, Samal Saroj L., Corbett John D.* Substantial Cd- Cd bonding in Ca₆ Pt Cd₁₁: A condensed intermetallic phase built of pentagonal Cd₇ and rectangular Cd_{4/2} Pt pyramids. // Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 10112–118.
14. *Reynolds P. C., Stojanovic M., Latturmer S.* Flux growth of a new cobalt – zinc – tin ternary phase Co(7+x) Zn(3-x) Sn₈ and its relationship to Co Sn. // Journal of Solid State Chemistry. 2011. V. 184. P. 1875–1881
15. *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.
16. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $Na_k M_n$ ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. N4. P. 539–545.
17. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $K_n M_m$ ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. N7. P. 1095–1105.
18. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $Cs_n M_k$ ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022 Vol. 67. Issue 7. P. 1075–1087.