

УДК 548, 546

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K13, K11, K4, K3
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
Ce₅₆Ni₂₄Si₄₄-mS124 и Ba₁₀La₂Si₁₂-oP48**

© 2024 г. Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²

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

²Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59
e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 20.12.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур Ce₅₆Ni₂₄Si₄₄-mS124 ($a = 34.08 \text{ \AA}$, $b = 4.245 \text{ \AA}$, $c = 21.37 \text{ \AA}$, $\beta = 113.52(3)^\circ$, $V = 2835.14 \text{ \AA}^3$, $C12/m1$) и Ba₁₀La₂Si₁₂-oP48 ($a = 17.144$, $b = 4.876$, $c = 17.910 \text{ \AA}$, $V = 1497.46 \text{ \AA}^3$, $Pnma$). Для кристаллической структуры Ce₅₆Ni₂₄Si₄₄-mS124 установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 5 (28 вариантов), 6 (943 варианта), 7 (2316 вариантов), 8 (1704 варианта), 9 (520 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров K13 = 0@13 (Ce₆CeNi₂Si₄), K4 = 0@4 (Ce₂NiSi), K3 = 0@3 (CeNiSi) и атомов-спейсеров Si. Для кристаллической структуры Ba₁₀La₂Si₁₂-oP48 установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 2 и 3. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров K11 = 0@11 (Ba₅LaSi₅) и атомов-спейсеров Si. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K13, K11, K4, K3.

DOI: 10.31857/S0132665124020034, **EDN:** QYYRSB

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленное семейство тройных интерметаллидов A_nB_nC_n с пространственными группами $Pnma$ и $C2/m$, насчитывает 1882 и 482 кристаллических структур, и они занимают 1-е и 9-е место по числу соединений [1–3].

Кристаллохимические данные для 12 структурных типов тройных Ce- и Pr-интерметаллидов приведены в табл. 1. Большинство из них — 9 структурных типов — характеризуются небольшими значениями векторов трансляций 4.1–4.3 Å.

В семействе с пространственной группой $C2/m$ наиболее кристаллохимически сложными являются интерметаллиды $Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ и $Pr_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ ([4–15], табл. 1). Параметры моноклинной ячейки $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}-mS124$: $a = 34.08 \text{ \AA}$, $b = 4.245 \text{ \AA}$, $c = 21.37 \text{ \AA}$, $\beta = 113.52^\circ$, $V = 2835.14 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 124 атома. Последовательность Вайкоффа для 32 кристаллографически независимых атомов имеет вид $i^{30}d a$. Координационные числа атомов Si = 9, атомов Ni = 9, атомов Ce = 13 (три атома), 14 (2 атома), 15 (6 атомов), 16 (2 атома), 17 (2 атома). Тип кластеров-прекурсоров для кристаллических структур $Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ и $Pr_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ неизвестен.

Среди интерметаллидов $A_nB_nC_n$ кристаллическая структура $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$ [16] с пространственной группой $Pnma$ не имеет кристаллохимических аналогов. Параметры ромбической ячейки $a = 17.144$, $b = 4.876$, $c = 17.910 \text{ \AA}$, $V = 1497.46 \text{ \AA}^3$. Последовательность Вайкоффа для 12 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{12} . Координационные числа атомов Si равны 9, атома La и атомов Ba равны 15. Тип кластеров-прекурсоров для кристаллической структуры $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$ неизвестен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ и $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$. Установлены кластеры-прекурсоры $K13$, $K11$, $K4$, $K3$ участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [16–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического

Таблица 1. Кристаллохимические данные Ce- и Pr-интерметаллидов. Выделены значения параметров коротких векторов трансляций

N	Интерметаллид	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки	$V, \text{ \AA}^3$
1	$Ce_6Ni_2Si_3-hP22$ [4]	$P 6_3/m$	12.112,12.112,4.323	549.2
	$Pr_6Ni_2Si_3-hP22$ [4]	$P 6_3/m$	12.005,12.005,4.273	533.3
2	Pr_4NiSi_7-tI24 [5]	$I 4_1/amd$	4.187,4.187,13.846	242.7
3	$Ce_3Ni_2Si_8-oC26$ [6]	$Cmmm$	4.085,25.956,4.179	443.1
4	$Ce_2Ni_{15}Si_2-hP38$ [7]	$P 6_3/mmc$	8.289,8.289,8.085	481.1
5	$Ce_2NiSi-hP40$ [8]	$P6_3/m$	16.110,16.110,4.300	966.5
6	$Pr_5Ni_2Si_3-hP42$ [4]	$P6_3/m$	15.927,15.927,4.255	934.8
7	$Ce_3Ni_6Si_2-cI44$ [9]	$Im -3m$	8.858,8.858,8.858	695.0
	$Pr_3Ni_6Si_2-cI44$ [9]	$Im -3m$	8.976,8.976,8.976	723.2
8	$Ce_7Ni_2Si_5-oP56$ [10]	$Pnma$	23.310,4.299,13.900	1392.9
	$Pr_7Ni_2Si_5-oP56$ [10]	$Pnma$	23.320,4.302,13.840	1388.5
9	$Ce_{16}Ni_3Si_{13}-hP64$ [11]	$P6_3/m$	20.300,20.300,4.300	1534.6
	$Pr_{15}Ni_7Si_{10}-hP64$ [12]	$P6_3/m$	19.881,19.881,4.255	1456.6
10	$Pr_6Ni_7Si_4-oP68$ [13]	$P bcm$	5.888,7.426,29.558	1292.5
11	$Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mC124$ [14]	$C12/m 1$	34.080,4.246,21.370,113.52	2835.1
	$Pr_{14}Ni_6Si_{11}-mC124$ [15]	$C12/m 1$	33.991,4.233,21.330,113.72	2809.6
12	Ba_5LaSi_6-oP48 [16]	$Pnma$	17.144, 4.876, 17.910	1497.46

и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [3].

Методики, использованные при компьютерном анализе

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ TorosPro [3], 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 -й координационной сфере данного атома.

Полученные значения координационных последовательностей атомов для $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$ и $Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mSi24$ приведены в табл. 2, 3. Варианты кластерного

Таблица 2. $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Si1	1Si + 8Ba	9	50119	224358		
Si2	2Si + 5Ba + 2La	9	44103	210346		
Si3	3Si + 4Ba + 2La	9	3899210	344		
Si4	2Si + 5Ba + 2La	9	44107	208354		
Si5	2Si + 5Ba + 2La	9	44109	209339		
Si6	2Si + 5Ba + 2La	9	44105	216346		
Ba1	6Si + 8Ba + 1La	15	59129	232367		
Ba2	6Si + 8Ba + 1La	15	58137	236361		
Ba3	7Si + 7Ba + 1La	15	54136	234381		
Ba4	6Si + 8Ba + 1La	15	58125	239368		
Ba5	7Si + 7Ba + 1La	15	54127	231385		
La1	10Si + 5Ba	15	41122	233373		

Таблица 3. Ba_5LaSi_6-oP48 . Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указаны центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

2 структурные единицы
2: Si1(0)(1) La1(1)(1@15)
2: Si1(1)(1@9) La1(1)(1@15)
2: Si2(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)
3 структурные единицы
3: Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si5(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si5(1)(1@9)
3: Si1(1)(1@9) Si4(0)(1) Si6(1)(1@9)

Таблица 3. Окончание

3: Si1(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Si6(1)(1@9)
3: Si2(0)(1) Si5(0)(1) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(0)(1) Si5(1)(1@9) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(1)(1@9) Si5(0)(1) Ba3(1)(1@15)
3: Si2(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba3(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si5(0)(1) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si5(1)(1@9) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(0)(1) Si6(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si5(0)(1) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba4(0)(1)
3: Si3(1)(1@9) Si5(1)(1@9) Ba4(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si6(0)(1) Ba1(1)(1@15)
3: Si3(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ba1(0)(1)
3: Si3(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ba1(1)(1@15)

Таблица 4. $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ -*mC124*. Координационные последовательности и локальное окружение атомов

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Si1	1Si + 1Ni + 7Ce	9	49	107	204	330
Si2	2Ni + 7Ce	9	49	113	206	329
Si3	1Si + 2Ni + 6Ce	9	46	92	207	322
Si4	1Ni + 8Ce	9	46	120	206	343
Si5	1Ni + 8Ce	8	43	108	208	306
Si6	2Ni + 7Ce	9	45	98	198	331
Si7	2Ni + 7Ce	9	46	112	214	343
Si8	2Ni + 7Ce	9	47	115	200	345
Si9	1Si + Ni + 7Ce	9	49	106	207	339
Si10	1Si + 2Ni + Ce	9	46	90	202	331
Si11	2Ni + 7Ce	9	43	110	218	348
Ni1	3Si + 6Ce	9	46	96	209	321
Ni2	3Si + 6Ce	9	41	102	213	313
Ni3	3Si + 6Ce	9	43	104	212	321
Ni4	3Si + 6Ce	9	41	104	225	337
Ni5	3Si + 6Ce	9	46	92	202	326
Ni6	3Si + 6Ce	9	44	105	214	331
Ce1	5Si + 2Ni + 8Ce	15	58	126	219	373
Ce2	5Si + 2Ni + 8Ce	14	57	131	224	356
Ce3	6Si + 2 Ni + 7Ce	15	54	123	224	371
Ce4	5Si + 2Ni + 6Ce	13	48	117	219	343
Ce5	5Si + 2Ni + 7Ce	14	53	119	220	346

Ce6	5Si + 1Ni + 7Ce	13 52133 223354
Ce7	6Si + 2Ni + 7Ce	15 54127 217349
Ce8	6Si + 6Ni + 5Ce	17 45131 223348
Ce9	5Si + 2Ni + 8Ce	15 59124 217362
Ce10	5Si + 2Ni + 8Ce	15 56133 217366
Ce11	5Si + 1Ni + 8Ce	14 53127 227348
Ce12	5Si + 2Ni + 6Ce	13 47106 222349
Ce13	6Si + 6Ni + 5Ce	17 44128 224358
Ce14	8Si + 4Ni + 4Ce	16 44126 212356
Ce15	8Si + 4Ni + 4Ce	16 44124 222362

Таблица 5. $\text{Ce}_{14}\text{Ni}_6\text{Si}_{11}$ -*mC124*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указаны центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA

5 структурных единиц

Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ni5(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si11(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si9(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si8(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si9(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Si9(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce15(1)(1@16) Si1(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni1(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Ce14(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Ce14(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si1(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si1(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA1(2b)(1)(0@8) Si5(1)(1@8) Ni1(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ce15(1)(1@16) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ce15(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ni4(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Ni5(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si11(1)(1@9) Ni5(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si8(1)(1@9) Ce3(1)(1@15) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si9(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
ZA2(2c)(1)(0@8) Si9(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)

Таблица 5. Продолжение

ZA2(2c)(1)(0@8) ZA1(2b)(1)(0@8) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
6 структурных единиц (59 вариантов из 943)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Ce4(1)(1@13) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Ni3(1)(1@9) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Ni3(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Si5(1)(1@8) Si6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Si5(1)(1@8) Si6(1)(1@9) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(0)(1) Si6(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(1)(1@13) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(0)(1) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(0)(1) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni2(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ce6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni3(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(0)(1) Si6(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(0)(1) Si6(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(0)(1) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce6(1)(1@13) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ce11(1)(1@14) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si6(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si7(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si2(1)(1@9) Si7(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(0)(1) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(0)(1) Si5(1)(1@8) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17)

Таблица 5. Окончание

Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si4(1)(1@9) Si5(1)(1@8) Ce8(1)(1@17) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ni6(1)(1@9)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Ni2(1)(1@9) Ni6(1)(1@9) Ce2(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si6(0)(1) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si6(1)(1@9) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si5(1)(1@8) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce2(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si6(1)(1@9) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce2(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni2(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce4(1)(1@13)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ce2(1)(1@14) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni3(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si7(1)(1@9) Ni4(1)(1@9) Ce4(1)(1@13) Ce10(1)(1@15)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si8(0)(1) Si11(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Si8(1)(1@9) Si11(1)(1@9) Ce8(1)(1@17) Ce11(1)(1@14)
Ce14(1)(1@16) Ce15(1)(1@16) Ce4(1)(1@13) Ce6(1)(1@13) Ce10(1)(1@15) Ce13(1)(1@17)

представления кристаллических структур $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$ и $Ce_{14}Ni_6Si_{11}-mS124$ приведены в табл. 4, 5.

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

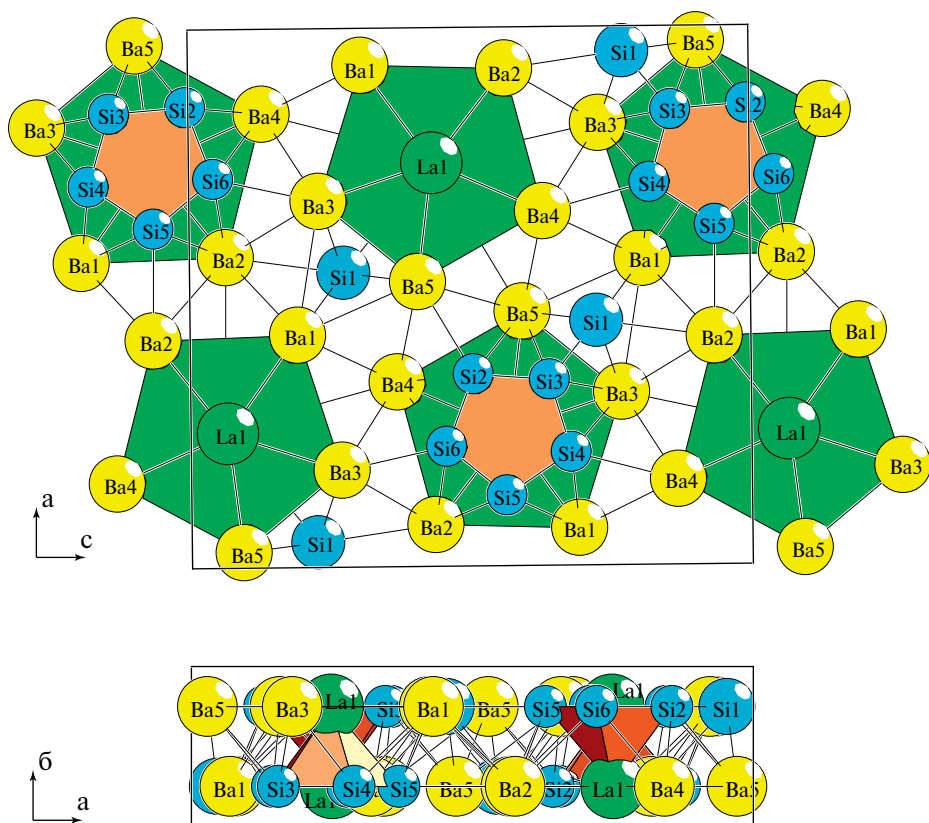


Рис. 1. Кристаллическая структура $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$. Две проекции.

Кристаллическая структура $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$

Для кристаллической структуры $Ba_{10}La_2Si_{12}-oP48$ установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 2 и 3 (табл. 3).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров $K11 = 0@11(Ba_5LaSi_5)$ и атомов-спейсеров Si1 (рис. 1).

Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании кластеров $K11$ в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 1). Удвоенное расстояние между центрами кластеров-прекурсоров $K11$ соответствует значению вектора трансляции $c = 17.910 \text{ \AA}$ (рис. 1).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании со сдвигом первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 1).

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании микрослоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.876 \text{ \AA}$ (рис. 1).

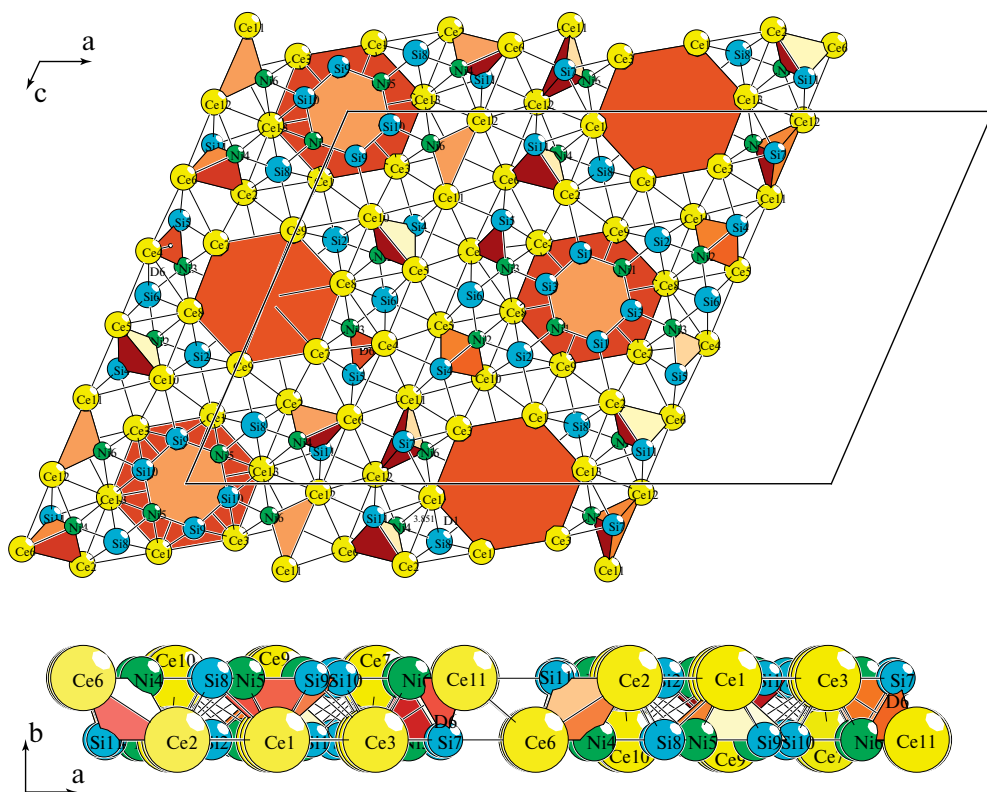


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Ce}_{56}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{44}\text{-mS124}$. Две проекции.

Кристаллическая структура $\text{Ce}_{56}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{44}\text{-mS124}$

Для кристаллической структуры $\text{Ce}_{56}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{44}\text{-mS124}$ установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 5 (28 вариантов), 6 (943 варианта), 7 (2316 вариантов), 8 (1704 варианта), 9 (520 вариантов) (табл. 5).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров:

$K12 = 0@12(\text{Ce}_6(\text{CeNi}_2\text{Si}_4))$, $K4 = 0@4(\text{Ce}_2\text{NiSi})$, $K3 = 0@3(\text{CeNiSi})$ — и атомов-спейсеров Si2, Si6, Si8 (рис. 2).

Центральная первичная цепь S_3^1 образована из чередующихся в направлении оси Z кластеров $K12 + K12$ и атомов Si2 + Si8, а также двумя боковыми цепями из чередующихся кластеров $K4 - K4 - K3$ и атомов Si6 (рис. 2). Удвоенное расстояние между центрами кластеров-прекурсоров $K12$ соответствует значению вектора трансляции $c = 21.370 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в плоскости XZ ($g = -1$, 4f-позиция ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$) (рис. 2).

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании микрослоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.246 \text{ \AA}$ (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода разложения в 3D-атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ TorosPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров, участвующих в образовании кристаллической структуры. Для кристаллической структуры $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}$ -*mS124* установлены 5511 вариантов кластерного представления 3D-атомной сетки. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: $K13 = 0@13(Ce_6CeNi_2Si_4)$, $K4 = 0@4(Ce_2NiSi)$, $K3 = 0@3(CeNiSi)$. Для кристаллической структуры $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*oP48* установлен 21 вариант кластерного представления 3D-атомной сетки. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковок кластеров-прекурсоров $K11 = 0@11(Ba_5LaSi_5)$ и атомов-спейсеров Si. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур $Ce_{56}Ni_{24}Si_{44}$ -*mS124* и $Ba_{10}La_2Si_{12}$ -*oP48* 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 госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии 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. № 7. P. 3576–3585.
4. Bodak O. I., Gladyshevskii E. I., Kharchenko O. I. Crystal structure of $Ce_6Ni_2Si_3$ and related compounds // Kristallografiya. 1974. V. 19. P. 80–83.
5. Mayer I., Felner I. Structure types of ternary rare earth — Transition metal silicides of the LnM_xSi_{2-x} type // Journal of Solid State Chemistry. 1973. V. 7. P. 292–296.
6. Stepien J. A., Lukaszewicz K., Gladyshevskii E. I., Bodak O. I. Crystalline structure of the intermetallic compound $Ce_3Ni_7Si_8$ // Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques. 1972. V. 20. P. 1029–1036.
7. Isnard O., Buschow K. H. J. Crystal structure and magnetic properties of the compound $Ce_2Ni_{15}Si_2$ // Journal of Alloys and Compounds. 1998. V. 267. P. 50–53.
8. Bodak O. I., Myskiv M. G., Tyvanchuk A. T., Kharchenko O. I., Gladyshevskii E. I. The system cerium-nickel-silicon in the region 33.3–100 at.% Ce // Inorganic Materials (USSR) (see: Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.). 1973. V. 9. P. 777–779.

9. Gladyschewskiy E. I., Krypiakewytsh P. I., Bodak O. I. Die Kristallstruktur von $Ce_3Ni_6Si_2$ und verwandten Verbindungen // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 1966. V. 344. P. 95–101.
10. Myskiv M. G. The crystal structure of the compound $Ce_7Ni_2Si_5$ // Tezisy Dokl. Vses. Konf. Kristallokhim. Intermet. Soeden. 1974. P. 15–17.
11. Myskiv M. G., Bodak O. I., Gladyshevskii E. I. Crystal structure of $Ce_7Ni_2Si_5$, $Ce_{14}Ni_8Si_9$ and related compounds // Tezisy Dokl. Vses. Konf. Kristallokhim. Intermet. Soeden. 1974. P. 31–32.
12. Hovestreydt E., Parthe E. $Pr_{15}Ni_7Si_{10}$ with an Atom Ordering on the Trigonal-Prism Centre Sites in Agreement with the Waist-Contact Restriction Rule // Acta Crystallographica C. 1985. V. 41. P. 310–313.
13. Hovestreydt E., Parthe E. Hexapraseodymium Heptanickel Tetrasilicide, $Pr_6Ni_7Si_4$, an Intergrowth of $ThSi_2$ - and $Y_3Rh_2Si_2$ - Type Slabs // Acta Crystallographica C. 1984. V. 40. P. 1992–1995.
14. Hovestreydt E. Crystal data for $Ce_{14}Ni_6Si_{11}$ isotypic with $Pr_{14}Ni_6Si_{11}$ // Journal of the Less-Common Metals. 1984. V. 102. L27–L29.
15. Hovestreydt E., Klepp K. O., Parthe E. Tetradecapraseodymium Hexanickel Undecasilicide, $Pr_{14}Ni_6Si_{11}$, with Centered Trigonal Rare-Earth Prisms // Acta Crystallographica C. 1983. V. 39. P. 422–425.
16. Hashimoto T., Yamane H., Yamada T., Sekiguchi T. Synthesis and crystal structures of $BaLaSi_2$ with cis-trans Si chains and Ba_5LaSi_6 with pentagonal Si rings // Inorganic Chemistry. 2015. V. 54. P. 9188–9194.
17. Ilyushin G. D. New Cluster Precursors — K5 Pyramids and K4 Tetrahedra — for Self-Assembly of Crystal Structures of $Mn_4(ThMn_4)(Mn_4)$ -tI26, $Mn_4(CeCo_4)(Co_4)$ -tI26, and $MoNi_4$ -tI10 Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1088–1094.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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. Issue 7. P. 1075–1087.