

УДК 548.736

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: НОВЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K6, K11 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ И СЕМЕЙСТВА $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$

© 2024 г. 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)
НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 119333, Москва, Ленинский пр. 59
e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 5.04.24

После доработки 9.04.24

Принята к публикации 11.07.24

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ ($V = 1082.85 \text{ \AA}^3$, $Pnma$), $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ ($V = 955.14 \text{ \AA}^3$, $Pnma$). Для кристаллической структуры $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @ 11(\text{Li}_5(\text{LiGe}_5))$ в виде пентагональных пирамид LiGe_5 с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(\text{Li}_2\text{P})$ и атомов-спейсеров Li. Для кристаллической структуры $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$ и 6. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров в виде 6-атомных сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, $K6(4b) = 0@6(\text{Ti}_4\text{P}_2)$, 3-атомных колец $K3 = 0@3(\text{TiP}_2)$ и $K3 = 0@3(\text{Ti}_2\text{P})$, и тетраэдров $K4 = 0@4(\text{Ti}_3\text{P})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$, $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K3, K4, K6, K11

DOI: 10.31857/S0132665124040014, EDN: QCMLHY

ВВЕДЕНИЕ

В базе данных кристаллических структур интерметаллических соединений ICSD [1-3] наибольшее число соединений характеризуются пространственной группой $Pnma$, которая установлена для 789 двойных соединений A_nB_n , 2925 тройных соединений $A_nB_nC_n$ и 886 четверных соединений $A_nB_nC_nD_n$.

Три кристаллохимических семейства с пространственной группой $Pnma$ и с 64 атомами в элементарной ячейке, которые занимают только частные s -позиции в плоскостях $m(010)$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рентгеноструктурные данные химических соединений

Соединение	Группа симметрии	Параметры ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
$\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ [4]	<i>P n m a</i>	10.360, 4.307, 24.267	1082.8
$\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Si}_{20}\text{-oP64}$ [4]	<i>P n m a</i>	10.243, 4.278, 23.976	1050.9
$\text{Ti}_3\text{P}_3\text{-oP64}$ [5]	<i>P n m a</i>	24.843, 3.426, 11.223	955.1
$\text{Nb}_5\text{P}_3\text{-oP64}$ [6]	<i>P n m a</i>	25.384, 3.433, 11.483	1000.7
$\text{Nb}_5\text{As}_3\text{-oP64}$ [7]	<i>P n m a</i>	26.070, 3.520, 11.787	1081.6
$\text{Ta}_5\text{P}_3\text{-oP64}$ [8]	<i>P n m a</i>	25.321, 3.401, 11.461	987.1
$\text{Hf}_3\text{As}_3\text{-oP64}$ [9]	<i>P n m a</i>	27.388, 3.611, 12.305	1217.1
$\text{Sm}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [10]	<i>P n m a</i>	17.440, 4.100, 24.920	1781.9
$\text{Eu}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [11]	<i>P n m a</i>	17.170, 4.060, 24.880	1734.4
$\text{Eu}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [11]	<i>P n m a</i>	17.600, 4.120, 24.740	1793.9

Уникальное кристаллохимическое семейство состоит из тройных соединений $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ и $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Si}_{20}\text{-oP64}$ ([4], табл. 1). Параметры ромбической ячейки $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$: $a = 10.359 \text{ Å}$, $b = 4.307 \text{ Å}$, $c = 24.267 \text{ Å}$, $V = 1082.85 \text{ Å}^3$. Последовательность Вайкоффа для 16 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Второе кристаллохимическое семейство состоит из $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ [5], $\text{Nb}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ [6], $\text{Nb}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP64}$ [7], $\text{Ta}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ [8], $\text{Hf}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP64}$ [9] (табл. 1). Параметры ромбической ячейки $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$: $a = 24.843 \text{ Å}$, $b = 3.426 \text{ Å}$, $c = 11.223 \text{ Å}$, $V = 955.14 \text{ Å}^3$, *Pnma*). Последовательность Вайкоффа также имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Третье кристаллохимическое семейство состоит из $\text{Sm}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [10], $\text{Eu}_3\text{Sb}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [11], $\text{Eu}_3\text{Bi}_4\text{Se}_9\text{-oP64}$ [11] (табл. 1). Последовательность Вайкоффа для 16 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{16} . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений не известен.

Все другие немногочисленные кристаллохимические семейства с индексом Пирсона *oP64* характеризуются удвоенным значением короткого вектора трансляций b и последовательности Вайкоффа имеют вид $c^a d^m$. Например, кристаллическая структура $\text{Ba}_8\text{Au}_{40}\text{Ge}_{16}\text{-oP64}$ [12] ($\text{Ba}_8\text{Au}_{40}\text{Ga}_{16}\text{-oP64}$ [13]) характеризуется параметрами ромбической ячейки: $a = 8.895 \text{ Å}$, $b = 7.175 \text{ Å}$, $c = 20.658 \text{ Å}$, $V = 1318.43 \text{ Å}^3$ и последовательностью Вайкоффа $c^8 d^4$.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$. Установлены кластеры-прекурсоры *K3*, *K4*, *K6*, *K11*, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$ и $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-oP64}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [14–17] 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 *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. В табл. 2, 3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для **Li₄₀P₄Ge₂₀-oP64** и **Ti₄₀P₂₄-oP64**.

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 кластеров-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).

Кристаллическая структура Li₄₀P₄Ge₂₀-oP64

Значения координационных чисел атомов Li равны 9 (1 атом), 10 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома), атомов Ge – 9 (1 атом), 10 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома) и атома P равны 9 (табл. 2)

Установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (1 вариант), 3 (28 вариантов), 4 (7 вариантов) (табл. 4).

Рассматривается самосборка кристаллической структуры с участием кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @11(\text{Li}_5\text{LiGe}_5)$ в виде пентагональных пирамид LiGe_5 с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(\text{Li}_2\text{P})$ и атомов-спейсеров Li8 и Li12 (рис. 1). Центр кластера-прекурсора LiGe_5 находится в позиции 8d (0.25, 0.66, 0.89) и центр кластера-прекурсора Li_2P находится в позиции 8d (0.19, 0.58, 0.66).

Образование димера происходит при связывании кластеров $K11$ и $K3$ с индексом связывания $Pc = 5$ (рис.1).

При связывании димеров $(K11 + K3) + (K11 + K3)$ образуется тетрамер с симметрией $g = -1$ (с центром в позиции 4b) и индексом связывания $Pc = 10$. На этой стадии происходит локализация атомов-спейсеров Li12 и Li8, находящихся над и под плоскостью XZ.

Таблица 2. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-}o\text{P64}$

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	5Li + 10Ge	15	44	102	188	299
Li2	6Li + 1P1Ge	11	41	91	179	279
Li3	6Li + 1P1Ge	11	42	93	178	278
Li4	8Li + 5Ge	13	45	98	179	281
Li5	8Li + 5Ge	13	46	105	183	303
Li6	8Li + 1P + 4Ge	13	48	104	190	289
Li7	7Li + 2P + 3Ge	12	39	100	175	276
Li8	6Li + 1P + 4Ge	11	42	104	183	282
Li11	7Li + 2P + 2Ge	11	45	101	173	288
Li12	7Li + 1P + 3Ge	11	43	98	173	280
P1	9Li	9	40	94	169	270
Ge1	7Li + 2Ge	9	41	89	174	282
Ge2	10Li + 2Ge	12	44	97	176	291
Ge3	10Li + 2Ge	12	44	97	186	291
Ge4	9Li + 2Ge	11	43	101	183	293
Ge5	8Li + 2Ge	10	43	98	179	294

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $\text{Ti}_{40}\text{P}_{24}\text{-}o\text{P64}$

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
P1	4P + 7Ti	11	48	106	192	308
P2	9Ti	9	40	100	185	314
P3	2P + 8Ti	10	40	105	200	324
P4	4P + 7Ti	11	48	111	214	321
P5	2P + 8Ti	10	43	106	196	314
P6	9Ti	9	40	99	190	310
Ti1	5P + 7Ti	12	44	113	203	328
Ti2	5P + 8Ti	13	47	115	211	337
Ti3	5P + 8Ti	13	49	115	203	312
Ti4	5P + 6Ti	11	46	120	215	349
Ti5	5P + 8Ti	13	51	124	225	351
Ti6	4P + 10Ti	14	52	118	217	342
Ti7	5P + 7Ti	12	44	110	199	332
Ti8	4P + 10Ti	14	53	111	198	331
Ti9	5P + 8Ti	13	46	110	202	325
Ti10	5P + 8Ti	13	47	109	202	320

Таблица 4. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -*oP64*. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, и 4 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке)

Две структурные единицы
2:Li1(1)(1@15) P1(1)(1@9)
Три структурные единицы
3:Li1(1)(1@15) Li7(1)(1@12) Li12(0)(1)
3:Li1(1)(1@15) Li7(1)(1@12) Li12(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(0)(1) Li11(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(1)(1@11) Li11(1)(1@11)
3:Li1(1)(1@15) Li8(1)(1@11) Li12(1)(1@11)
3:Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge3(1)(1@12)
3:Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:Li12(1)(1@11) Ge3(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1)
3:Li2(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9)
3:Li2(1)(1@11) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:Li2(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9)
3:Li2(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge2(1)(1@12)
3:Li3(1)(1@11) Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(0)(1) Li7(1)(1@12) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(1)(1@13) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:Li6(1)(1@13) Li7(1)(1@12) Ge1(1)(1@9)
3:Li6(1)(1@13) Li7(1)(1@12) Ge2(1)(1@12)
3:Li7(1)(1@12) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li7(1)(1@12) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:Li8(1)(1@11) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
3:Li8(1)(1@11) Li11(0)(1) Ge1(1)(1@9)
3:Li8(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9)
3:Li8(1)(1@11) Li12(1)(1@11) Ge5(1)(1@10)
3:P1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9) Ge3(1)(1@12)
3:P1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
3:P1(1)(1@9) Ge2(1)(1@12) Ge5(1)(1@10)
Четыре структурные единицы
4:Li3(0)(1) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(0)(1) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(0)(1) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(0)(1)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@11)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(0)(1)
4:Li3(1)(1@11) Li11(1)(1@11) Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@11)

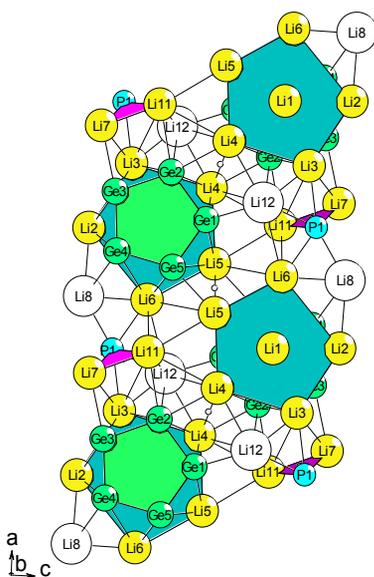


Рис. 1. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$. Первичная цепь $S_3^1 =$.

При связывании тетрамеров $2(\text{K11}+\text{K3}) + 2(\text{K11}+\text{K3})$ образуется октамер с симметрией $g = -1$ с центром в позиции $4a$ (рис. 2). Расстояние между центрами тетрамеров в направлении оси X определяет значение вектора трансляций $a = 10.359 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей в направлении оси Z в плоскости XZ . Удвоенное расстояние между соседними первичными цепями определяет значения вектора трансляции $c = 24.267 \text{ \AA}$.

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев. Расстояние между первичными цепями из соседних микрослоев определяет значения вектора трансляции $c = b = 4.307 \text{ \AA}$.

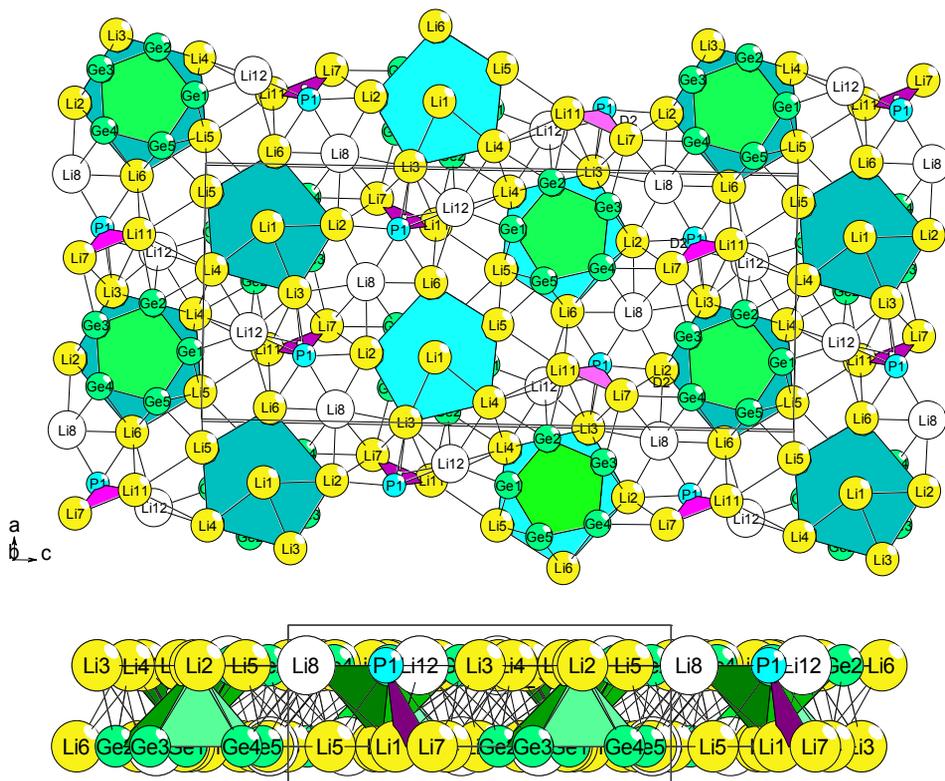


Рис. 2. $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}\text{-oP64}$. Слой S_3^2 (две проекции).

Кристаллическая структура

Ti₄₀P₂₄-oP64

Значения координационных чисел для атомов Ti равны 11 (1 атом), 12 (2 атома), 13 (4 атома) 14 (2 атома), атомов P – 9 (2 атома), 10 (2 атома), 11 (2 атома).

Установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров N = 2 (1 вариант), 3 (3 варианта), 4 (19 вариантов), 6 (31 вариант) (табл. 5).

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: 6-атомных сдвоенных тетраэдров K6(4a) = 0@6(Ti₄P₂), K6(4b) = 0@6(Ti₄P₂), 3-атомных колец K3 = 0@3(TiP₂) и K3 = 0@3(Ti₂P), и тетраэдров K4 = 0@4(Ti₃P) (рис. 3).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тримеров K4 + K6 + K4, комплементарно связанных с пентамерами из структурных единиц (K3+K3) + K6+ (K3+K3).

Первичная цепь S₃¹. Образование первичной цепи происходит в плоскости XZ при комплементарном связывании тримеров с пентамерами (рис. 3, 4).

Самосборка слоя S₃². Образование микрослоя S₃² происходит в плоскости XZ при связывании первичных цепей S₃¹ + S₃¹ в направлении оси X (рис. 3).

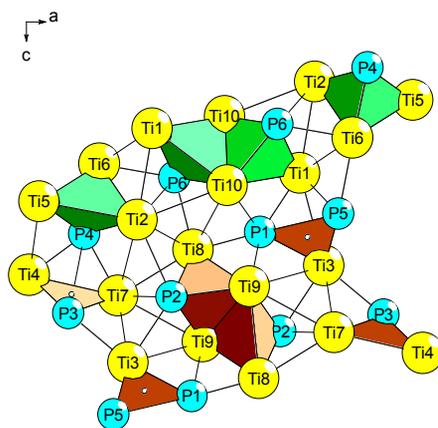


Рис. 3. Ti₄₀P₂₄-oP64. Первичная цепь S₃¹ = K14 + K18.

Таблица 5. Ti₄₀P₂₄-oP64. 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			
Ti1(1)(1@12) Ti7(1)(1@12)			
Три структурные единицы			
P1(1)(1@7) Ti2(1)(1@13) Ti4(1)(1@11)			
P1(1)(1@7) Ti2(1)(1@13) Ti5(1)(1@13)			
P2(1)(1@9) Ti1(1)(1@12) Ti5(1)(1@13)			
Четыре структурные единицы			
P1(0)(1) P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11)			
P1(0)(1) P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)			
P1(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9) Ti7(1)(1@12)			
P1(0)(1) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11) Ti7(1)(1@12)			
P1(1)(1@7) P2(0)(1) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)			
P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P6(0)(1) Ti4(1)(1@11)			
P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P6(0)(1) Ti5(1)(1@13)			
P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11)			
P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P6(1)(1@9) Ti5(1)(1@13)			
P1(1)(1@7) P3(0)(1) P5(1)(1@8) Ti2(1)(1@13)			

Четыре структурные единицы

P1(1)(1@7) P3(1)(1@8) P5(0)(1) Ti2(1)(1@13)

P1(1)(1@7) P3(1)(1@8) P5(1)(1@8) Ti2(1)(1@13)

P1(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(0)(1) Ti7(1)(1@12)

P1(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9) Ti7(1)(1@12)

P1(1)(1@7) P6(0)(1) Ti4(1)(1@11) Ti7(1)(1@12)

P1(1)(1@7) P6(1)(1@9) Ti4(1)(1@11) Ti7(1)(1@12)

P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) Ti1(1)(1@12)

P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) Ti1(1)(1@12)

P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) Ti1(1)(1@12)

Шесть структурных единиц

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(0)(1) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(0)(1) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(0)(1) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(0)(1) P6(1)(1@9)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(0)(1)

P1(1)(1@7) P2(1)(1@9) P3(1)(1@8) P4(1)(1@7) P5(1)(1@8) P6(1)(1@9)

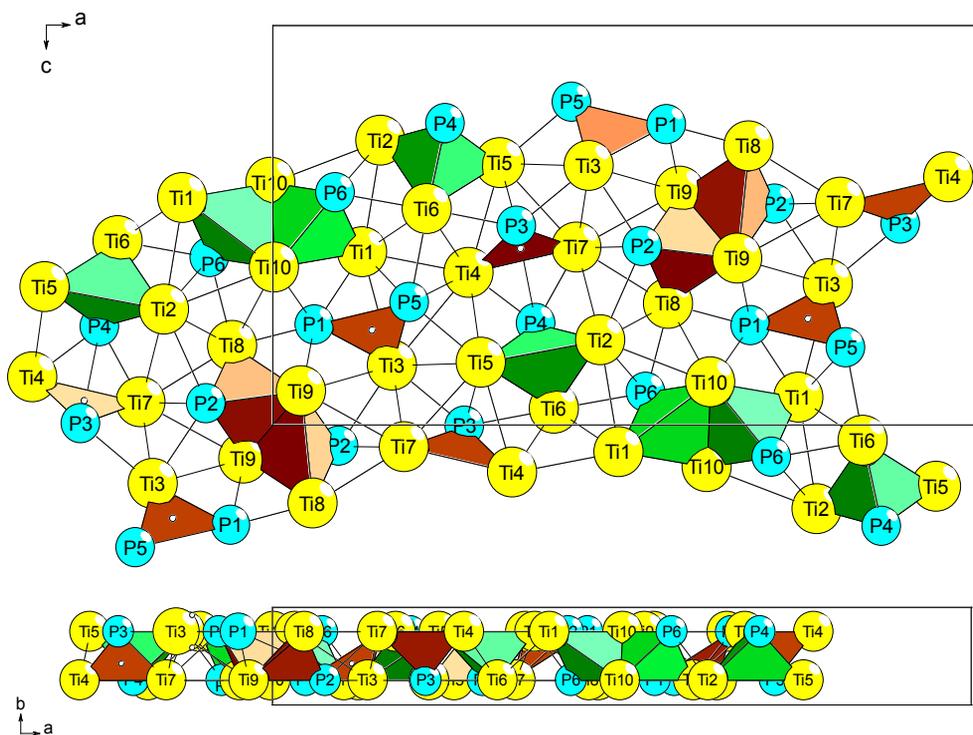


Рис. 4. $Ti_{40}P_{24}\text{-}oP64$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$ (две проекции).

Удвоенное расстояние между осями первичных цепей соответствует значению вектора трансляции $a = 24.843 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $b = 3.426 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ TorosPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров участвующих в образовании кристаллических структур.

Для кристаллической структуры $Li_{40}P_4Ge_{20}\text{-}oP64$ установлены 36 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4$. Рассмотрен вариант с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров $K11 = 0 @ 11 (Li_5(LiGe_3))$ в виде пентагональных пирамид $LiGe_5$ с 5 атомами Li, расположенными на пяти гранях пирамиды, колец $K3 = @3(Li_2P)$ и атомов-спейсеров Li. Для кристаллической структуры $Ti_5P_3\text{-}oP64$ установлены 55 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2, 3, 4, 6$. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: 6-атомных двоянных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(Ti_4P_2)$, $K6(4b) = 0@6(Ti_4P_2)$, 3-атомных колец $K3 = 0@3(TiP_2)$ и $K3 = 0@3(Ti_2P)$, и тетраэдров $K4 = 0@4(Ti_3P)$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки

3D структур $\text{Li}_{40}\text{P}_4\text{Ge}_{20}$ -*oP64* и Ti_5P_3 -*oP64* из кластеров-прекурсоров в виде: пер-
вичная цепь → слой → каркас.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при под-
держке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному зада-
нию НИЦ «Курчатовский институт», кластерный анализ выполнен при поддерж-
ке 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. *Villars P., Cenzual K.* 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. N 7. P. 3576–3585. <https://topospro.com/>
4. *Eickhoff H., Klein W., Toffoletti L., Raudaschl-Sieber G., Fessler T.F.* Lithium pentagermanide phosphide. Planar Si(5) and Ge(5) pentagons beside isolated phosphide anions in lithium phosphide tetrelides $\text{Li}(\{10+x\})\text{Si}(5)\text{P}$ and $\text{Li}(\{10+x\})\text{Ge}(5)\text{P}$. // Zeitschrift fuer Anorganische Chemie. 2022. V. 648. P. 1–7.
5. *Carrillo-Cabrera Wilder, Lundstroem Torsten.* New phases in the Ti–P and Ti–Cu–P systems. Journal: Acta Chemica Scandinavica, Series A. 1979. V. 33. P. 401–402.
6. *Hassler E.* The Crystal Structure of Nb_5P_3 . // Acta Chemica Scandinavica. 1971. V. 25. P. 129–140.
7. *Laohavanich S., Thanomkul S., Pramatus S.* Structure refinement of niobium arsenide Nb_5As_3 . // Acta Crystallographica B. 1981. V. 37. P. 227–228.
8. *Thomas J.O., Ersson N.O., Andersson Y.* An X-Ray film powder profile refinement of the crystal structure of Ta_5P_3 . // Journal of Applied Crystallography. 1980. V. 13. P. 605–607.
9. *Rundqvist S., Carlsson B.* New phases in the Hf-As system. // Acta Chemica Scandinavica. 1968. V. 22. P. 2395–2396.
10. *Rustamov P.G., Khasaev J.P., Aliev O.M.* Preparation and growth of single crystals of rare earth chalcocyanides, and their crystallochemical properties. // Inorganic Materials (USSR) (Izv. Akad.Nauk, Neorg.Mater.) 1981. V. 17. P. 1469–1471.
11. *Aliev O.M., Maksudova T.F., Samsonova N.D., Finkelshtein L.D., Rustamov P.G.* Synthesis and properties of compounds of the type $\text{A}(3)\text{B}(6)_2\text{X}(6)_4$, $\text{A}(3)\text{B}(5)_4\text{X}(6)_7$, and $\text{A}(3)_3\text{B}(5)_4\text{X}(6)_9$ // Inorganic Materials (USSR) (Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.) 1986. V. 22. P. 23–27.
12. *Zeiringer I., Melnychenko-Koblyuk N., Grytsiv A., Bauer E., Giester G., Rogl P.* Phase equilibria, crystal chemistry and physical properties of Au–Ba–Ge clathrates. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2011. V. 32(2). P. 115–127
13. *Smetana V., Steinberg S., Card N., Mudring A., Miller G.* Crystal Structure and Bonding in BaAu_5Ga_2 and $\text{AeAu}_{4+x}\text{Ga}_{3-x}$ (Ae = Ba and Eu): Hexagonal Diamond-Type Au Frameworks and Remarkable Cation/Anion Partitioning in the Ae–Au–Ga Systems. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. N. 3. 1010–1018.

14. *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.
15. *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. N 4. P. 539–545.
16. *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. N 7. P. 1095–1105.
17. *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 Vol. 67. Issue 7. P. 1075–1087.