

УДК 548, 546

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K_3 , K_4 , K_6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЕМЕЙСТВА $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 И $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52

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

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова 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 9.08.24 г.

После доработки 10.09.24 г.

Принята к публикации 13.09.24 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур семейства $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 ($a = 19.633 \text{ \AA}$, $b = 4.036 \text{ \AA}$, $c = 11.224 \text{ \AA}$, $V = 889.4 \text{ \AA}^3$), $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 ($a = 27.701 \text{ \AA}$, $b = 4.614 \text{ \AA}$, $c = 9.371 \text{ \AA}$, $V = 1198.02 \text{ \AA}^3$). Для кристаллической структуры $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 установлен 21 вариант выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов) и 3 (9 вариантов) и 3 (6 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K_6 = 0@6$ ($Ce_2Pt_2Si_2$) с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K_4 = 0@4$ ($CePt_2Si$), колец $K_3 = 0@3(Pt_2Si)$. Для кристаллической структуры $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 установлены 27 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов), 3 (11 вариантов) и 4 (10 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K_6 = 0@6$ ($Ce_2Pd_2Sn_2$) с симметрией $g = -1$, колец $K_3 = 0@3(CePdSn)$, колец $K_3 = 0@3(PdSn_2)$ и атомов-спейсеров Sn. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52 и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52 из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52, $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ -oP52, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K_3 , K_4 , K_6

DOI: 10.31857/S0132665124050011, **EDN:** NSYWSC

ВВЕДЕНИЕ

В базах данных кристаллических структур неорганических соединений [1–3] наибольшее число структурных типов характеризуются пространственной группой $Pnma$. Рентгеноструктурные данные для выделенного семейства $A_nB_nC_n$ с 52 атомами в элементарной ячейке, занимающими частные c -позиции в плоскости m ,

Таблица 1. Рентгеноструктурные данные соединений с $Pnma$ - $oP52$ и c^{13} [1–3]

Соединение	Группа симметрии	Параметры ячейки, Å	V , Å ³
Ce ₂ Pt ₇ Si ₄	$P n m a$	19.633, 4.036, 11.224	889.4
Ce ₂ Pt ₇ Ge ₄	$P n m a$	19.866, 4.089, 11.439	929.2
Dy ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	26.079, 4.311, 8.729	981.4
Sm ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	25.974, 4.356, 8.748	989.8
Pr ₃ Pt ₄ Ge ₆	$P n m a$	26.131, 4.399, 8.820	1013.9
Pr ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.623, 4.596, 9.350	1187.0
Ce ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.702, 4.615, 9.371	1198.0
La ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	27.787, 4.638, 9.399	1211.4
Ce ₃ Pt ₄ Al ₆	$P n m a$	13.659, 4.333, 17.474	1034.2
La ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.855, 4.624, 15.626	1217.8
Sm ₃ Ni ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.263, 4.430, 14.955	1077.5
Pr ₃ Pt ₄ Sn ₆	$P n m a$	7.286, 4.491, 35.114	1149.0
Pr ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.738, 4.573, 15.541	1189.6
Ce ₃ Pd ₄ Sn ₆	$P n m a$	16.782, 4.589, 15.561	1198.4
Eu ₃ Mg ₅ Si ₅	$P n m a$	14.243, 4.505, 18.214	1168.7
Sr ₁₂ Mg _{17.8} Li _{2.2} Si ₂₀	$P n m a$	14.352, 4.464, 18.431	1180.8
Eu ₃ Mg ₅ Ge ₅	$P n m a$	14.458, 4.529, 18.450	1208.1
Sr ₁₂ Mg _{17.9} Li _{2.1} Ge ₂₀	$P n m a$	14.607, 4.518, 18.634	1229.7
Ba ₃ Ga ₄ Sb ₅	$P n m a$	13.248, 4.509, 24.374	1455.8

приведены в табл. 1. В выделенном семействе кристаллические структуры $Ce_3Pt_4Al_6$ - $oP52$ [4] и $Ba_3Ga_4Sb_5$ - $oP52$ [5] не имеют кристаллохимических аналогов. Интерметаллиды $Eu_3Mg_5Si_5$ и $Eu_3Mg_5Ge_5$ [6], $Sr_{12}Mg_{17.8}Li_{2.2}Si_{20}$ [7] и $Sr_{12}Mg_{17.9}Li_{2.1}Ge_{20}$ [8] образуют кристаллохимическое семейство. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этих соединений не известен.

Тройные соединения $Ce_2Pt_7Ge_4$ - $oP52$ [9] и $Ce_2Pt_7Si_4$ - $oP52$ [10] образуют кристаллохимическое семейство. Последовательность Вайкоффа имеет вид c^{13} , соответственно, по 26 атомов в элементарной ячейке находятся в плоскостях m . Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для $Ce_2Pt_7Si_4$ - $oP52$ и $Ce_2Pt_7Ge_4$ - $oP52$, не известен.

Наиболее многочисленное кристаллохимическое семейство тройных интерметаллидов $A_6B_8C_{12}$ - $oP52$ (табл. 1) включает в себя шесть германидов $Ln_3Pt_4Ge_6$ ($Ln = Pr-Dy$) [11] и четырех станидов $Ln_3Pd_4Sn_6$ - $oP52$ ($Ln = La, Ce, Pr, Sm$) [12, 13]. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки, для этой группы соединений не известен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур семейства $Ce_4Pt_{14}Si_8$ - $oP52$ и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ - $oP52$. Установлены кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, и $K6$, участвующие в образовании супракластеров и самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $Ce_4Pt_{14}Si_8$ - $oP52$ и $Ce_6Pd_8Sn_{12}$ - $oP52$ из супракластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Таблица 2. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности N1 N2 N3 N4 N5
Si1	3Ce + 7Pt	10 47 107 199 307
Si2	4Ce + 5Pt	9 47 102 201 313
Si3	2Ce + 7Pt	9 43 98 184 310
Si4	2Ce + 7Pt	9 39 97 187 302
Ce1	5Si + 11Pt	16 49 124 208 336
Ce2	6Si + 10Pt	16 45 111 198 335
Pt1	3Si + 3Ce + 6Pt	12 49 112 205 326
Pt2	4Si + 2Ce + 5Pt	11 41 93 178 286
Pt3	3Si + 3Ce + 6Pt	12 49 112 205 330
Pt4	4Si + 2Ce + 7Pt	13 44 104 198 314
Pt5	4Si + 4Ce + 4Pt	12 49 108 206 325
Pt6	4Si + 3Ce + 5Pt	12 45 110 201 311
Pt7	4Si + 4Ce + 3Pt	11 49 104 206 319

Таблица 3. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности N1 N2 N3 N4 N5
Pd1	5Sn + 4Ce	9 48 110 193 309
Pd2	5Sn + 5Ce	10 53 103 193 309
Pd3	5Sn + 5Ce	10 52 104 196 328
Pd4	5Sn + 5Ce	10 51 103 194 317
Sn1	3Pd + 5Sn + 4Ce	12 49 115 201 314
Sn2	4Pd + 4Sn + 4Ce	12 49 109 200 315
Sn3	3Pd + 5Sn + 4Ce	12 49 117 191 327
Sn4	3Pd + 6Ce	9 53 100 204 306
Sn5	3Pd + 4Sn + 5Ce	12 56 111 201 340
Sn6	4Pd + 4Sn + 4Ce	12 49 109 190 321
Ce1	6Pd + 9Sn + 1Ce	16 46 113 200 303
Ce2	6Pd + 9Sn + 2Ce	17 47 114 201 315
Ce3	7Pd + 9Sn + 1Ce	17 46 116 212 310

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 ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование

Таблица 4. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$. 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:	Ce1(1)(1@16) Ce2(1)(1@17)
2:	Ce2(1)(1@17) Pt1(1)(1@12)
2:	Pt3(1)(1@12) Pt6(1)(1@12)
2:	Si1(1)(1@9) Ce2(1)(1@17)
2:	Si3(1)(1@9) Pt6(1)(1@12)
2:	Si4(1)(1@9) Pt7(1)(1@11)
Три структурные единицы	
3:	Si1(0)(1) Si2(1)(1@9) Pt4(1)(1@12)
3:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Pt4(1)(1@12)
3:	Si2(0)(1) Si4(1)(1@9) Pt3(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Pt1(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si4(0)(1) Pt3(1)(1@12)
3:	Si2(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Pt3(1)(1@12)
3:	Si3(0)(1) Si4(1)(1@9) Ce1(1)(1@16)
3:	Si3(1)(1@9) Si4(0)(1) Ce1(1)(1@16)
3:	Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9) Ce1(1)(1@16)
Четыре структурные единицы	
4:	Si1(0)(1) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si3(0)(1) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(0)(1) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(0)(1) Si4(1)(1@9)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(0)(1)
4:	Si1(1)(1@9) Si2(1)(1@9) Si3(1)(1@9) Si4(1)(1@9)

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. В табл. 2 и 3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$.

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.

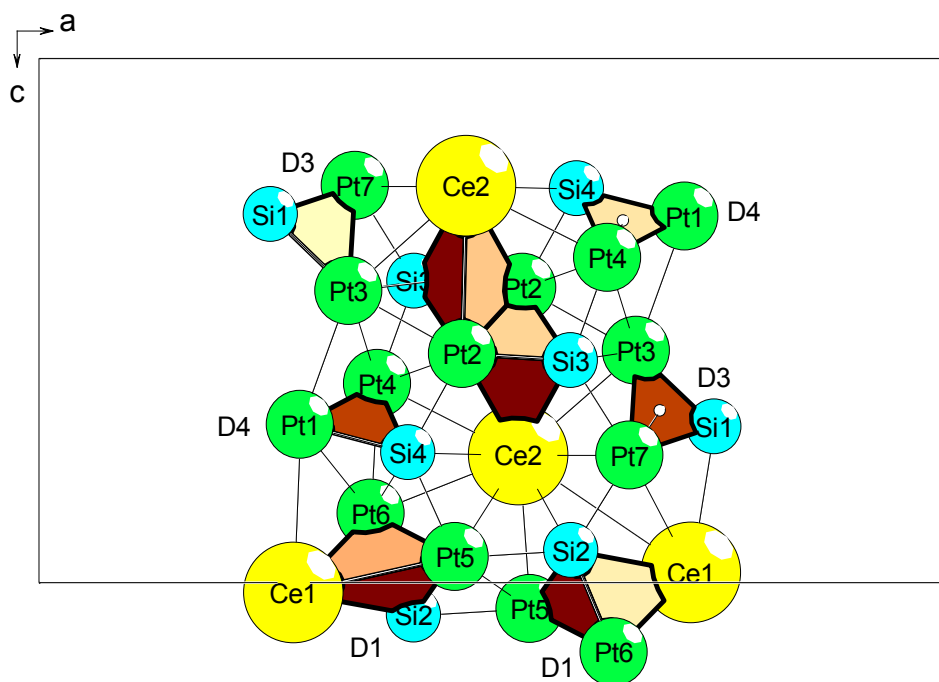


Рис. 1. $Ce_4Pt_{14}Si_8$ -oP52. Гептамер в виде димера $K4+K4$, связанного с пентамером $2K3+1K6+2K3$.

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 эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллическая структура



Значения координационных чисел атомов Si = 9 (три атома) и 10 (1 атом), Ce = 16 (2 атома), Pt = 11 (2 атома), 12 (4 атома), 13 (1 атом).

Установлен 21 вариант выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов) и 3 (9 вариантов) и 3 (6 вариантов) (табл. 4).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: вдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6 (Ce_2Pt_2Si_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4(CePt_2Si)$, колец $K3 = 0@3(Pt_2Si)$.

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием гептамеров в виде димеров $K4+K4$, связанных с пентамерами $2K3+1K6+2K3$ (рис. 1).

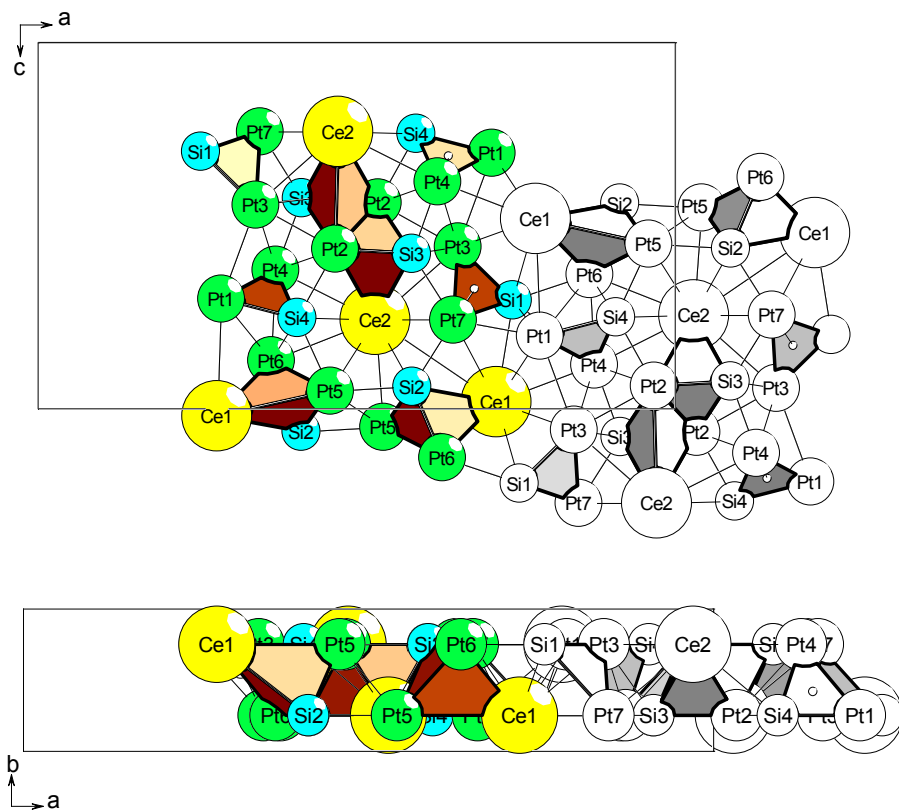


Рис. 2. $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8$ -oP52. Слой из двух связанных гептамеров (2 проекции).

Центр димера $K4+K4$ находится в позиции $4b$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) с симметрией $g = -1$. Центр пентамера $2K3+1K6 + 2K3$ находится в позиции $4a$ ($0, \frac{1}{2}, 0$) с симметрией $g = -1$.

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании гептамеров в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 2). Расстояние между центрами гептамеров в первичной цепи соответствует значению вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 3). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей S_3^1 в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 18.725 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.036 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура



Значения координационных атомов Pd – 9 и 10 (3 атома), атомов Sn – 9 (1 атом) и 12 (5 атомов), Ce – 16 и 17 (2 атома) (табл. 3).

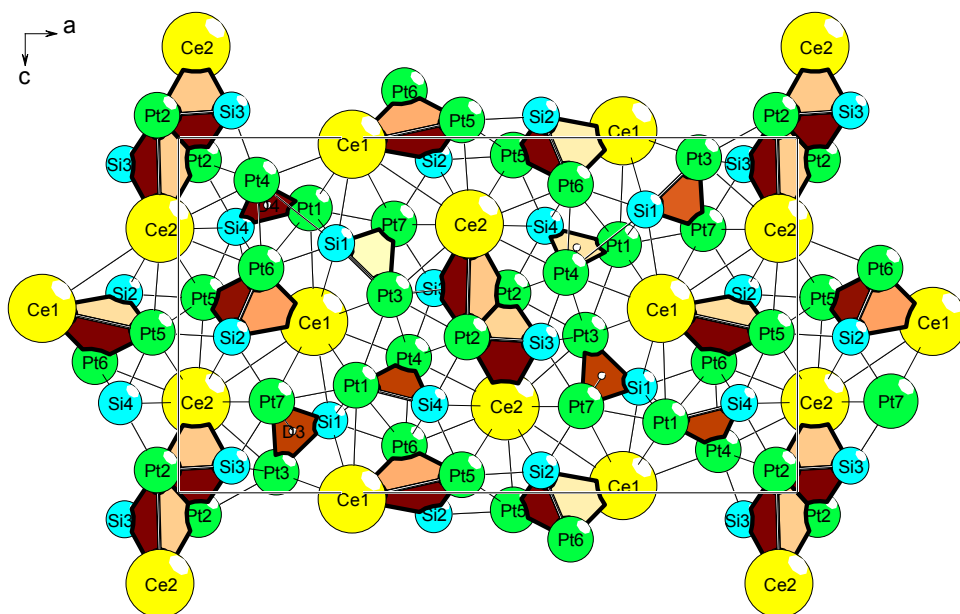


Рис. 3. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. Октамер в виде димера $K6+K6$, связанного с тетрамером $2K3+2K3$.

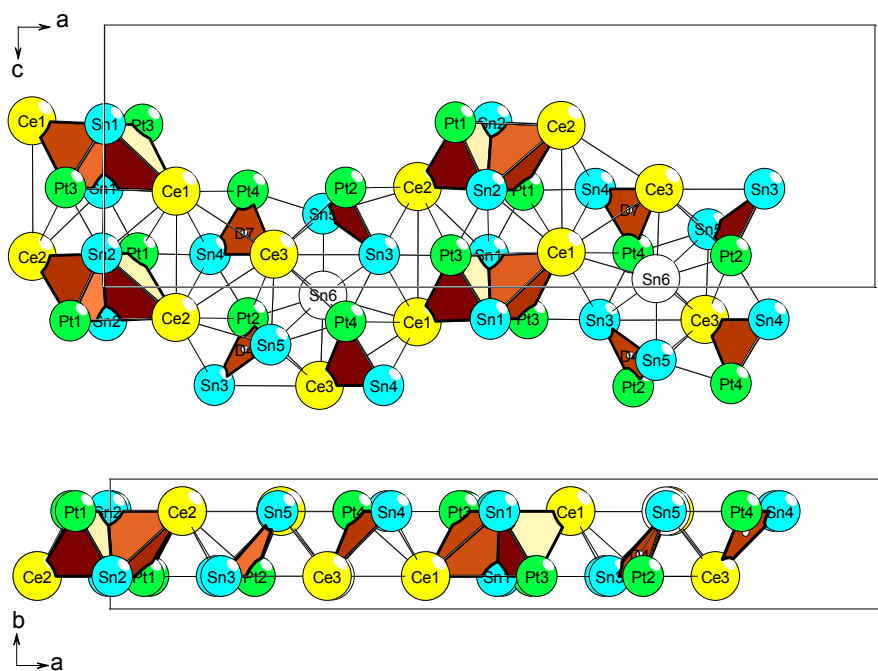


Рис. 4. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. Слой из двух связанных октамеров (2 проекции).

Таблица 5. $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}$ -oP52. 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:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Ce2}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd2}(1)(1@10) \text{Ce1}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd2}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12)$
2:	$\text{Pd4}(1)(1@9) \text{Ce3}(1)(1@15)$
2:	$\text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn5}(1)(1@12)$
2:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Ce1}(1)(1@15)$
Три структурные единицы	
3:	$\text{Ce1}(0)(1) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(0)(1) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(0)(1)$
3:	$\text{Ce1}(1)(1@15) \text{Ce2}(1)(1@15) \text{Ce3}(1)(1@15)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Sn3}(1)(1@12)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Sn3}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(0)(1)$
3:	$\text{Sn1}(1)(1@10) \text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9)$
3:	$\text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(0)(1) \text{Sn5}(1)(1@12)$
3:	$\text{Sn2}(1)(1@12) \text{Sn4}(1)(1@9) \text{Sn5}(1)(1@12)$
Четыре структурные единицы	
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(0)(1) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(0)(1)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd2}(1)(1@10) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(0)(1) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(0)(1) \text{Sn1}(1)(1@10)$
4:	$\text{Pd1}(1)(1@9) \text{Pd3}(1)(1@10) \text{Pd4}(1)(1@9) \text{Sn1}(1)(1@10)$

Установлены 27 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N = 2$ (6 вариантов), 3 (11 вариантов) и 4 (10 вариантов) (табл. 5).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки двух типов кластеров-прекурсоров: двоемных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, двоемных тетраэдров $K6(4b) = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$, колец $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$.

Первичная цепь $S_3^I(A)$. Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров соответствует половине значения вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}/2$.

Первичная цепь S_3^1 (B). Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$ и $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$ в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). При этом происходит локализация атомов-спейсеров Sn между кластерами K3. Расстояние между центрами кластеров соответствует половине значения вектора трансляции $c = 11.224 \text{ \AA}/2$.

Самосборка октамера S_3^2 . Образование октамера происходит при связывании димеров $2\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2$ с тетрамерами $2\text{PdSn}_2 + 2\text{CePdSn}$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 4). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей S_3^1 (A) в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 18.7250 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Образование каркаса происходит при связывании двух микрослоев S_3^2 в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.614 \text{ \AA}$.

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 $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$.

Для кристаллической структуры $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CePt}_2\text{Si})$, сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pt}_2\text{Si}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{Pt}_2\text{Si})$.

Для кристаллической структуры $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: сдвоенных тетраэдров $K6 = 0@6(\text{Ce}_2\text{Pd}_2\text{Sn}_2)$ с симметрией $g = -1$, колец $K3 = 0@3(\text{CePdSn})$, и колец $K3 = 0@3(\text{PdSn}_2)$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{Ce}_4\text{Pt}_{14}\text{Si}_8\text{-oP52}$ и $\text{Ce}_6\text{Pd}_8\text{Sn}_{12}\text{-oP52}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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. ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

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. *Tursina A. I., Griбанov A. V., Bukhanko N. G., Rogl P., Seropegin Y. D.* Crystal structure of the novel compound $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{Al}_6$. // *Chemistry of Metals and Alloys*. 2008. V. 1. P. 62–66.
5. *Park S.-M., Kim S.-J., Kanatzidis M. G.* Ga-Ga bonding and tunnel framework in the new Zintl phase $\text{Ba}_3\text{Ga}_4\text{Sb}_5$. // *Journal of Solid State Chemistry* 2003. V. 175. P. 310–315.
6. *Schellenberg I., Eul M., Schwickert C., Kubata C. M., Reyes E. C., Nesper R., Rodewald U. C., Poettgen R.* The Zintl phases $\text{Eu}_3\text{Mg}_5\text{Si}_5$ and $\text{Eu}_3\text{Mg}_5\text{Ge}_5$. // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2012. V. 638. P. 1976–1985.
7. *Nesper R., Wengert S.* $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.8}\text{Li}_{2.2}\text{Si}_{20}$, die erste Zintl-Phase mit einer Si_3 -Kette. // *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1999. V. 130. P. 197–202.
8. *Zuercher F., Nesper R.* Crystal structure of dodecastrontium octadecamagnesium dilitiumeicosagermanide, $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1}\text{Ge}_{20}$. // *Zeitschrift fuer Kristallographie - New Crystal Structures* 1999. V. 214. P. 411–412.
9. *Griбанov A. V., Sologub O. L., Salamakha P. S., Bodak O. I., Seropegin Yu. D., Pavlyuk V. V., Pecharskii V. K.* Crystal structure of the compound $\text{Ce}_2\text{Pt}_7\text{Ge}_4$. // *Journal of Alloys Compd.* 1992. V. 189. P. 11–13.
10. *Griбанov A., Grytsiv A., Royanian E., Rogl P., Bauer E., Giester G., Seropegin Y.* On the system cerium-platinum-silicon. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. V. 181. P. 2964–2975.
11. *Imre A., Hellmann A., Mewis A.* Neue Germanide mit geordneter $\text{Ce}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ - Struktur - Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Pt}_4\text{Ge}_6$ (Ln: Pr-Dy). // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2006. V. 632. P. 1145–1149.
12. *Dirk Niepmann, Rainer Poettgen, Bernd Kuennen, Gunter Kotzyba, Bernd D. Mosel.* The Stannides $\text{La}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$, $\text{Ce}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$, and $\text{Pr}_3\text{Pd}_4\text{Sn}_6$: A New Structure Type with a Complex Three-Dimensional $[\text{Pd}_4\text{Sn}_6]$ Polyanion. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12, P. 533–539.
13. *Rhodehouse Melissa L., Smetana Volodymyr, Celania Chris, Mudring Anja-Verena, Meyer Gerd H.* Ternary polar intermetallics within the Pt/Sn/R systems (R = La, Ce, Sm). Stannides or platinides?. // *Inorganic Chemistry*. 2020. V. 59. P. 7352–7359.
14. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: Clusters-Precursors *K3*, *K4*, *K6* for the Self-Assembly of $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6$ -aP72, $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6$ -oP56, and $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8$ -oP24 Crystal Structures. // *Glass Physics and Chemistry*. 2024. V. 50 P. 87–100.
15. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: Cluster-Precursors *K13*, *K11*, *K4*, and *K3* for the Self-Assembly of Crystal Structures $\text{Ce}_{56}\text{Ni}_{24}\text{Si}_{44}$ -mS124 and $\text{Ba}_{10}\text{La}_2\text{Si}_{12}$ -oP48. // *Glass Physics and Chemistry*. 2024. V. 50. P. 1–9.
16. *Shevchenko V. Ya., Ilyushin G. D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Clusters-Precursors *K6* and *K3* for the Crystal Structures of the $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{20}\text{Ge}_{20}$ -oP52, $\text{Sr}_2\text{LiInGe}_2$ -oP24, and $\text{Sr}_2\text{Mg}_2\text{Ge}_2$ -oP12 Family. // *Glass Phys Chem*. 2023. V. 49 (Suppl 1). P. S17–S27.
17. *Shevchenko V. Ya., 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.