

УДК 548.736

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$, $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$, $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$

© 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
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

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

Поступила в редакцию 09.01.2024

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$ ($a = 22.843 \text{ \AA}$, $b = 4.789 \text{ \AA}$, $c = 16.861 \text{ \AA}$, $V = 1844.6 \text{ \AA}^3$, $Pnma$), $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$ ($a = 13.243 \text{ \AA}$, $b = 4.460 \text{ \AA}$, $c = 23.505 \text{ \AA}$, $V = 1388.47 \text{ \AA}^3$, $Pnma$), $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$ ($a = 7.503 \text{ \AA}$, $b = 4.619 \text{ \AA}$, $c = 17.473 \text{ \AA}$, $V = 605.6 \text{ \AA}^3$, $Pnma$). Для кристаллической структуры $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$ установлены 93 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6. Рассмотрен вариант самосборки с участием трех типов кластеров-прекурсоров: из двоечных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (\text{Rb}_2\text{Na}_2\text{As}_2)$ и $K6(4b) = 0@6 (\text{Na}_4\text{As}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдра $K4(8d) = 0@4(\text{Na}_3\text{As})$, двух тройных колец $K3-1 = 0@3(\text{NaGaAs})$, и атомов-спейсеров Ga и As. Для кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$ установлены 43 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров из двоечных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (\text{Sr}_2\text{In}_2\text{Ge}_2)$ и $K6(4b) = 0@6 (\text{Ca}_2\text{In}_2\text{Ge}_2)$ с симметрией $g = -1$, двоечных тетраэдров $K6(4c) = 0@6 (\text{SrCa}_2\text{InGe}_2)$ и атомов-спейсеров Ge2 и Ge4. Для кристаллической структуры $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$ установлены 3 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с двумя структурными единицами. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием двух типов кластеров-прекурсоров в виде двоечных тетраэдров $K6 = (\text{Sr}_2\text{Li}_2\text{Ge}_2)$ с симметрией $g = -1$ и тройных колец $K3 = 0@3 (\text{SrInGe})$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$, $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$, $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K6, K4, K3.

DOI: 10.31857/S0132665124020021, **EDN:** QZJYMY

ВВЕДЕНИЕ

Базы данных кристаллических структур неорганических соединений [1, 2] содержат кристаллохимическую информацию 70303 соединений, не содержащих кислород (87300 соединений) и фтор (4770 соединений) [3].

В четверных системах $A_nB_nC_nD_n$ для больших групп, состоящих из 886, 828, 672, 665, 648, 485 соединений, установлены пространственные группы $Pnma$, $P2_1/c$, $I4/mmm$, $P6_3/mmc$, $Fm-3m$, $Fd-3m$, $C2/m$. Пространственные группы $Pnma$ и $P2_1/c$ характеризуются минимальным набором элементов точечной симметрии: $g = -1$, m и $g = -1, 2$.

Кристаллические структуры $RbNa_8Ga_3P_6-oP72$ и $RbNa_8Ga_3As_6-oP72$ входят в кристаллохимическую группу четверных соединений $A_nB_nC_nD_n$ с пространственной группой $Pnma$ и 72 атомами в ромбической ячейке [4–11]. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{18} . Параметры ромбической ячейки: $a = 22.843$, $b = 4.789$ Å, $c = 16.861$ Å, $V = 1844.6$ Å³. В частных c -позициях в плоскостях m (010) на высоте 0.25 и 0.75 находится по 36 атомов, связанных элементом симметрии $g = -1$. Значения координационных чисел для атома Rb — 17 атомов, атомов Na — 12 (2 атома), 15 (5 атомов), 17 (1 атом) и атомов Ga и As — по 9 атомов. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров этой группы соединений, включающих топологически различные четверные соединений $A_nB_nC_nD_n$, неизвестен.

Кристаллическая структура $Sr_2Ca_4In_3Ge_6-oP56$ входит в кристаллохимическое семейство $A_2B_3In_3Ge_6$ ($A = Sr, Eu$, $B = Ca, Yb$) [12]. Параметры ромбической ячейки: $a = 13.2438$ Å, $b = 4.4603$ Å, $c = 23.5050$ Å, $V = 1388.47$ Å³. В элементарной ячейке находится 56 атомов. Последовательность Вайкоффа для 14 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{14} . Значения координационных чисел для атомов Sr = 16 и 13 атомов; атомов Ca — 12 (2 атома), 15 (5 атомов), 17 (1 атом); атомов In — 12 (2 атома) и 10; атомов Ge — 9 (5 атомов) и 8 (1 атом). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров интерметаллидов неизвестен.

Кристаллическая структура $Sr_8Li_4In_4Ge_8-oP24$ [13] имеет три кристаллохимических аналога [13–15]. Параметры ромбической ячейки: $a = 7.503$ Å, $b = 4.619$ Å, $c = 17.473$ Å, $V = 17.473$ Å³. В элементарной ячейке находится 24 атома. Последовательность Вайкоффа для 6 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^6 . В частных c -позициях в плоскостях m (010) находится по 12 атомов. Значения координационных чисел для атома Li — 12, атомов Sr — 15, атома In — 12 и атомов Ge — 9. Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров для интерметаллидов неизвестен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $RbNa_8Ga_3As_6-oP72$, $Sr_2Ca_4In_3Ge_6-oP56$, $Sr_8Li_4In_4Ge_8-oP24$. Установлены кластеры-прекурсоры $K6$, $K4$, $K3$, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [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 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. 1–3 приведено локальное окружение атомов и значения координационных последовательностей атомов для $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$, $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$, $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$.

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

Таблица 1. $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$. Координационные последовательности атомов

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	2Li + 4Ge + 5Sr + 1In	12	44	108	207	329
Ge1	1Li + 6Sr + 2In	9	47	108	203	331
Ge2	3Li + 4Sr + 2In	9	43	108	194	313
Sr1	3Li + 5Ge + 4Sr + 3In	15	50	116	210	340
Sr2	2Li + 5Ge + 4Sr + 4In	15	51	121	216	342
In1	1Li + 4Ge + 7Sr	12	49	107	208	327

Таблица 2. $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Ca1	2Ca + 7Ge + 2Sr + 1In	15	48	117	203	332
Ca4	3Ca + 8Ge + 2Sr + 2In	15	47	114	197	337
Ca5	3Ca + 5Ge + 1Sr + 5In	14	48	120	208	326
Ge1	4Ca + 1Ge + 2Sr + 2In	9	46	99	187	303
Ge2	4Ca + 1Ge + 2Sr + 2In	9	44	98	196	310
Ge3	4Ca + 2Ge + 2Sr + 1In	9	45	96	189	294
Ge4	4Ca + 2Ge + 2Sr + 1In	9	42	96	191	301
Ge5	1Ca + 4Sr + 3In	8	48	107	199	322
Ge6	3Ca + 2Sr + 4In	9	45	108	197	308
Sr2	1Ca + 7Ge + 5In	13	43	111	203	324
Sr3	4Ca + 7Ge + 5In	16	50	118	196	346
In1	6Ca + 4Ge + 2Sr	12	52	99	212	314
In2	3Ca + 4Ge + 3Sr	10	45	107	201	322
In3	2Ca + 5Ge + 5Sr	12	51	110	207	317

Таблица 3. $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6$ -*oP72*. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Rb1	9Na+2Ga+6As	17	53	136	226	347
Na1	5Na + 4As + 3Rb	12	52	124	219	336
Na2	6Na + 4 As + 2Rb	12	56	119	225	356
Na3	7Na + 2Ga2 + 5As + 1Rb	15	57	124	222	366
Na4	5Na + 6Ga +6As	17	45	122	219	350
Na5	8Na + 2Ga +5As	15	54	124	225	366
Na6	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15	54	126	221	360
Na7	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15	53	122	225	347
Na8	7Na +2Ga + 5As +1Rb	15	52	127	220	351
Ga1	6Na +3As	9	41	93	202	328
Ga2	6Na + 3As	9	43	100	208	329
Ga3	4Na + 3As + 2Rb	9	48	108	211	333
As1	6Na + 1Ga + 2Rb	9	47	115	225	333
As2	7Na +2 Ga	9	47	103	204	341
As3	7Na +2 Ga	9	49	108	206	346
As4	8Na +1Ga	9	45	121	210	350
As5	6Na + 1Ga+2Rb	9	47	121	213	332
As6	5Na+ 2Ga+2Rb	9	51	103	211	329

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).

Кристаллическая структура $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8$ -*oP24*

Для кристаллической структуры $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8$ -*oP24* установлено 3 варианта (табл. 4) кластерного представления 3D-атомной сетки с двумя структурными единицами.

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде sdвоенных тетраэдров $K6 = (\text{Sr}_2\text{Li}_2\text{Ge}_2)$ с симметрией $g = -1$ и тройных колец $K3 = 0@3 (\text{SrInGe})$.

Таблица 4. $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры

Две структурные единицы
Ge1(1)(1@9) Ge2(0)(1)
Ge1(0)(1) Ge2(1)(1@9)
Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9)

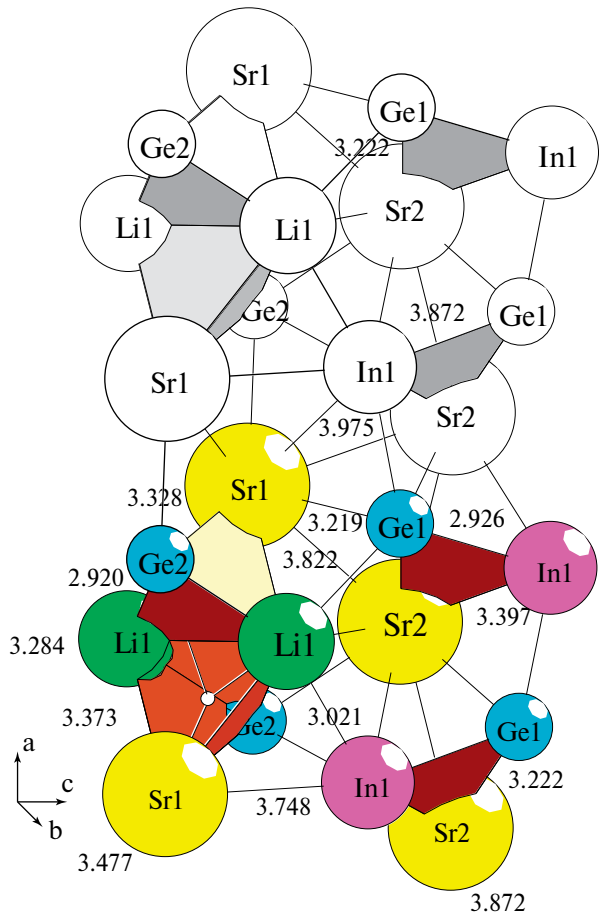


Рис. 1. $(\text{Sr}_2\text{Li}_2\text{Ge}_2)_2(\text{SrInGe})_4\text{-}oP24$. Первичная цепь кристаллической структуры S_3^1 .

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тримеров из связанных структурных единиц $\text{S}_3^0 = 0@(\text{Sr}_2\text{Li}_2\text{Ge}_2) + 0@3(\text{SrInGe}) + 0@3(\text{SrInGe})$ (рис. 1).

Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании тримеров S_3^0 в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 2). Расстояние между центрами тримеров определяет значение вектора трансляции $a = 7.503 \text{ \AA}$ (рис. 2).

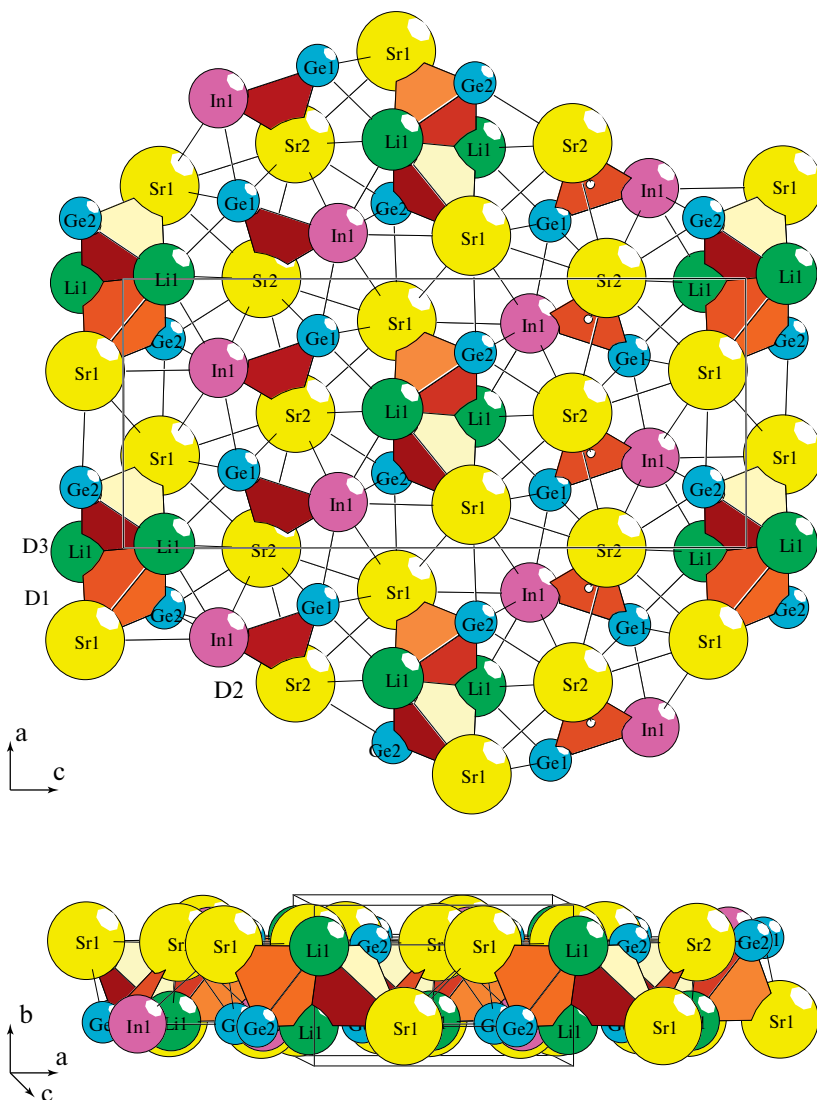


Рис. 2. $(\text{SrLi}_2\text{Ge}_2)_2(\text{SrInGe})_4\text{-}oP24$. Слой кристаллической структуры S_3^2 (две проекции).

Слой структуры S_3^2 формируется при связывании (со сдвигом) первичных цепей в направлении оси Z . Удвоенное расстояние между первичными цепями определяет значение вектора трансляции $c = 17.473 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании микрослоев $S_3^{2+} S_3^2$. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.619 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$

Для кристаллической структуры $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$ установлено 43 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6 (табл. 5).

Таблица 5. $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6$ -*oP56*. 43 варианта кластерного представления кристаллической структуры

Две структурные единицы	Три структурные единицы
2:Ca1(1)(1@14) In2(1)(1@10)	3:Ca1(1)(1@14) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
2:Ge2(1)(1@9) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)
2:Ge4(1)(1@9) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)
2:Sr2(1)(1@13) In1(1)(1@12)	3:Ca4(1)(1@15) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)
2:Sr2(1)(1@13) Sr3(1)(1@16)	3:Ca4(1)(1@15) In2(1)(1@10) In3(0)(1)
	3:Ca4(1)(1@15) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge4(0)(1) In2(1)(1@10)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) In2(1)(1@10)
	3:Ge1(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
	3:Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) Sr2(1)(1@13)
	3:Ge3(1)(1@9) In2(1)(1@10) In3(0)(1)
	3:Ge3(1)(1@9) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)
	3:Ge4(0)(1) Ge5(1)(1@7) In1(1)(1@12)
	3:Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) In1(1)(1@12)
	3:Ge4(1)(1@9) In1(1)(1@12) In2(1)(1@10)
	3:In1(1)(1@12) In2(0)(1) In3(1)(1@11)
	3:In1(1)(1@12) In2(1)(1@10) In3(1)(1@11)
Четыре структурные единицы	
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(0)(1) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(0)(1)	
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)	
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)	
4:Ca1(1)(1@14) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(0)(1) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(0)(1)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge2(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(0)(1) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge1(1)(1@9) Ge4(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge2(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge2(0)(1) Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(0)(1) Ge6(0)(1) In3(1)(1@11)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(0)(1) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(0)(1)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge5(1)(1@7) Ge6(1)(1@8)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge6(0)(1) In3(1)(1@11)	
4:Ge2(1)(1@9) Ge3(1)(1@9) Ge6(1)(1@8) In3(1)(1@11)	

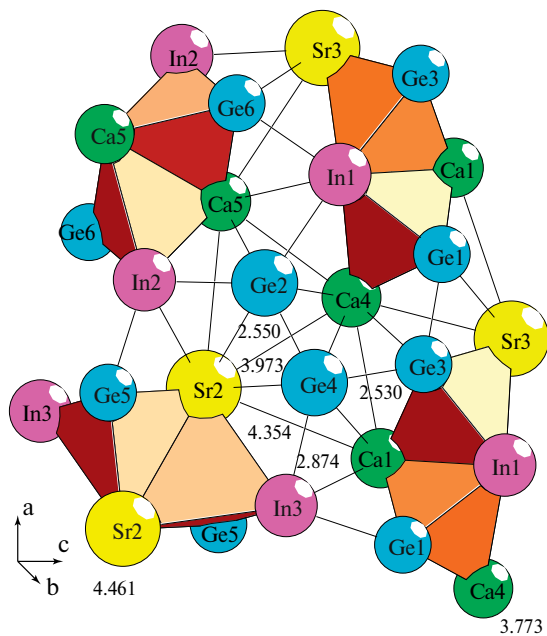


Рис. 3. $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$. Первичная цепь кристаллической структуры S_3^1 .

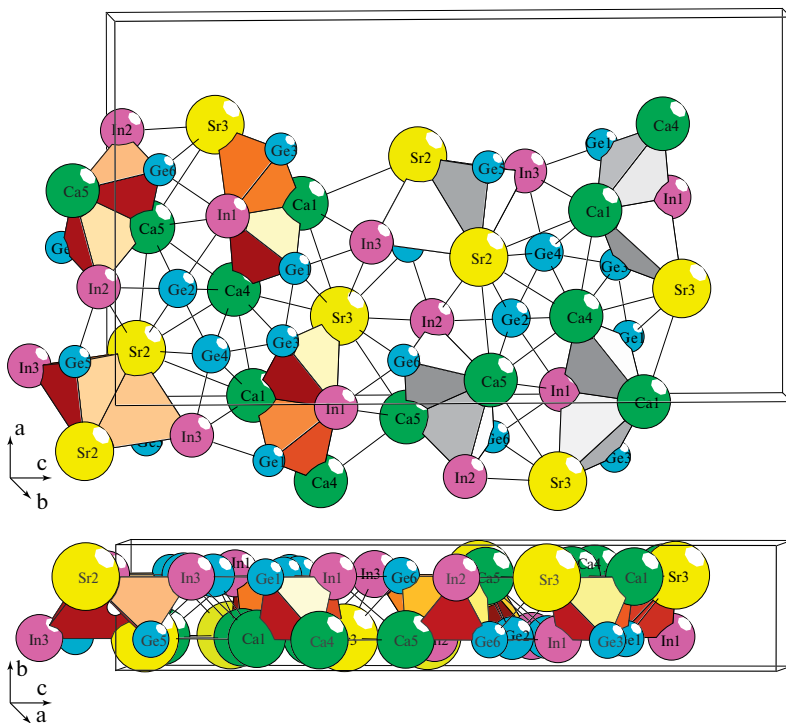


Рис. 4. $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$. Слой кристаллической структуры S_3^2 (две проекции).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (Sr_2In_2Ge_2)$ с симметрией $g = -1$, $K6(4b) = 0@6 (Ca_2In_2Ge_2)$ с симметрией $g = -1$, сдвоенных тетраэдров $K6(4c) = 0@6 (SrCa_2InGe_2)$, атомов-спейсеров Ge2 и Ge4 (рис. 3).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тетрамеров, образованных из структурных единиц $S_3^0 = 0@6 (Sr_2In_2Ge_2) + 0@6 (Ca_2In_2Ge_2) + 0@6 (SrCa_2InGe_2) + 0@6 (SrCa_2InGe_2)$ и атомов-спейсеров Ge2 и Ge4 (рис. 3).

Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании тетрамеров S_3^0 в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 4). Удвоенное расстояние между центрами тетрамеров соответствует значению вектора трансляции $c = 16.861 \text{ \AA}$ (рис. 4).

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании микрослоев в направлении оси X. Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.4603 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $RbNa_8Ga_3As_6-oP72$

Для кристаллической структуры $RbNa_8Ga_3As_6-oP72$ установлено 93 варианта кластерного представления 3D-атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4 и 6 (табл. 6).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки трех типов кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (Rb_2Na_2As_2)$ и $K6(4b) = 0@6 (Na_4As_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдра

Таблица 6. $RbNa_8Ga_3As_6-oP72$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4, 6 структурными единицами

Три структурные единицы
Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na4(1)(1@17) As5(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
Na4(1)(1@17) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga1(0)(1) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na5(1)(1@15) Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) Ga3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Четыре структурные единицы
As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) Rb1(1)(1@16)
As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

Таблица 6. Продолжение

Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(0)(1)
Ga2(1)(1@9) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As4(1)(1@9)
Ga3(1)(1@9) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Na2(0)(1) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(0)(1) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9)
Na2(0)(1) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga1(1)(1@9) Ga2(0)(1) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(0)(1)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(0)(1)
Na2(1)(1@12) Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(0)(1) As3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(0)(1) Ga3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) As3(1)(1@9)
Na2(1)(1@12) Na7(1)(1@15) Ga2(1)(1@9) Ga3(1)(1@9)
Na3(0)(1) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(0)(1) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(0)(1)
Na3(1)(1@14) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(0)(1) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) As4(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na3(1)(1@14) Ga1(1)(1@9) Ga2(1)(1@9) Rb1(1)(1@16)
Na4(1)(1@17) As1(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1)
Na4(1)(1@17) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
Na5(1)(1@15) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

Таблица 6. Окончание

Na5(1)(1@15) Ga1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) As2(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na6(1)(1@15) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(0)(1) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(0)(1)
Na7(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Шесть структурных единиц
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
6: As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

$K4(8d) = 0@4(\text{Na}_3\text{As})$, тройных колец $K3(8d) = 0@3(\text{NaGaAs})$, и атомов-спейсеров Ga и As (рис. 5).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием двух тетрамеров из связанных структурных единиц (рис. 5):

$$S_3^0(\text{A}) = 0@6(\text{Rb}_2\text{Na}_2\text{As}_2) + 0@4(\text{Na}_3\text{As}) + 0@3(\text{NaGaAs}) + 0@3(\text{NaGaAs});$$

$$S_3^0(\text{B}) = 0@6(\text{Na}_4\text{As}_2) + 0@4(\text{Na}_3\text{As}) + 0@3(\text{NaGaAs}) + 0@3(\text{NaGaAs}).$$

Образование первичной цепи происходит при связывании тетрамеров в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 6). Удвоенное расстояние между центрами кластеров соответствует значению вектора трансляции $c = 16.861 \text{ \AA}$ (рис. 6).

Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 6). Удвоенное расстояние между осями соседних цепей S_3^1 в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 22.843$.

Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 4.789 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода разложения в 3D-атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ ToposPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров, участвующих в образовании кристаллической структуры.

Для интерметаллида $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{As}_6\text{-}oP72$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров: из сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (\text{Rb}_2\text{Na}_2\text{As}_2)$ и $K6(4b) = 0@6 (\text{Na}_4\text{As}_2)$, тетраэдра $K4(8d) = 0@4(\text{Na}_3\text{As})$, двух тройных колец $K3-1 = 0@3(\text{NaGaAs})$ и атомов-спейсеров Ga и As.

Для интерметаллида $\text{Sr}_2\text{Ca}_4\text{In}_3\text{Ge}_6\text{-}oP56$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 3 типов кластеров-прекурсоров из сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6 (\text{Sr}_2\text{In}_2\text{Ge}_2)$ и $K6(4b) = 0@6 (\text{Ca}_2\text{In}_2\text{Ge}_2)$, сдвоенных тетраэдров $K6(4c) = 0@6 (\text{SrCa}_2\text{InGe}_2)$ и атомов-спейсеров Ge.

Для интерметаллида $\text{Sr}_8\text{Li}_4\text{In}_4\text{Ge}_8\text{-}oP24$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием 2 типов кластеров-прекурсоров из сдвоенных тетраэдров $K6 = (\text{Sr}_2\text{Li}_2\text{Ge}_2)$ и тройных колец $K3 = 0@3 (\text{SrInGe})$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур 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 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. Babizhetskii V., Guerin R., Simon A. A new ternary arsenide LaNi_3As preparation and crystal structure // Zeitschrift fuer Naturforschung. Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. 2004. V. 59. P. 1103–1108.
5. 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.
6. He H., Tyson C., Bobev S. 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.
7. 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.
8. Weitz G., Hellner E. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1960. V. 113 P. 385–402. Ueber komplex zusammengesetzte sulfidische. Erze. VII
9. Skowron A., Brown I. D. Structure of antimony lead selenide, $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$, a selenium analogue of cosalite // Acta Crystallographica C. 1990. V. 46 P. 2287–2291.
10. Poudeu P. F.P., Djieutedjeu H., Ranmohotti K. G. S., Makongo J. P. A. M., Takas N. Geometrical spin frustration and ferromagnetic ordering in $(\text{Mn}_x\text{Pb}_{2-x})\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$ // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53 P. 209–220.
11. Poudeu P. F. P., Takas N., Anglin C., Eastwood J., Rivera A. $\text{Fe}(x)\text{Pb}(4-x)\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$: A new class of ferromagnetic semiconductors with quasi 1D $\{\text{Fe}_2\text{Se}_{10}\}$ ladders // Journal of the American Chemical Society. 2010. V. 132. P. 5751–5760.
12. You T.-S.; Bobev S. Synthesis and structural characterization of $\text{A}_3\text{In}_2\text{Ge}_4$ and $\text{A}_5\text{In}_3\text{Ge}_6$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Yb}$) — New intermetallic compounds with complex structures, exhibiting Ge-Ge and In-In bonding // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 1258–1265.
13. Mao J.-G.; Xu Z.-H.; Guloy A. M. Synthesis and crystal structure of $\text{Ae}_2\text{LiInGe}_2$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$): new Zintl phases with a layered silicate-like network // Inorganic Chemistry. 2001. V. 40. P. 4472–4477.
14. You T.-S., Bobev S. Dytterbium(II) lithium indium(III) digermanide, $\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$ // Acta Crystallographica, Section E. Structure Reports Online. 2010. V. 66 (5). P.i43–i43.
15. Niehaus O., Rodewald U. C., Abdala P. M., Touzani R. S., Fokwa B. P. T., Janka O. Synthesis and theoretical investigations of the solid solution $\text{CeRu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ ($x = 0.1\text{--}0.95$) showing cerium valence fluctuations // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 5. P. 2471–2480.
16. Ilyushin G. D. New Cluster Precursors — K5 Pyramids and K4 Tetrahedra — for Self-Assembly of Crystal Structures of $\text{Mn}_4(\text{ThMn}_4)(\text{Mn}_4)\text{-tI26}$, $\text{Mn}_4(\text{CeCo}_4)(\text{Co}_4)\text{-tI26}$, and $\text{MoNi}_4\text{-tI10}$ Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. P. 1088–1094.
17. Shevchenko V. Y., Medrish I. V., Ilyushin G. D., Blatov V. A. From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. V. 30. P. 2015–2027.
18. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Ba}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Bi}, \text{Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
19. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. Ilyushin G. D. Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Hg}, \text{Te}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Is. 7. P. 1075–1087.