

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K4$, $K5$, $K9$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8

© 2023 г. В. Я. Шевченко¹, *, Г. Д. Илюшин², **

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

²Научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}-oS108$ ($a = 29.509 \text{ \AA}$, $b = 19.063 \text{ \AA}$, $c = 3.607 \text{ \AA}$, $V = 2029.49 \text{ \AA}^3$, $Cmmm$), $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ ($a = b = 9.880 \text{ \AA}$, $c = 6.610 \text{ \AA}$, $V = 645.23 \text{ \AA}^3$, $I4/m$), Zr_4Ni_4-oS8 ($a = 3.271 \text{ \AA}$, $b = 9.931 \text{ \AA}$, $c = 4.107 \text{ \AA}$, $V = 133.43 \text{ \AA}^3$, $Cmcm$). Для кристаллической структуры $Zr_{72}P_{36}-oS108$ установлены 40 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5, 6, 7. Определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9 = Zr(Zr_4P_4)$ из четырех связанных тетраэдров. Для кристаллической структуры $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ также определены супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$. Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4-oS8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдра $K4 = Zr_2Ni_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 , самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры, тетраэдры $K4 = 0@Zr_4$, тетраэдры $K4 = 0@Zr_2Ni_2$, пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, супратетраэдры $K9 = Zr(Zr_4P_4)$, супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$

DOI: 10.31857/S0132665123600024, EDN: SPXLRW

ВВЕДЕНИЕ

Образование 403 фосфидов A_xP_y установлено в двойных системах с участием 74 атомов A [1, 2]. Наиболее многочисленным является кристаллохимическое семейство A_2P_2-cF8 с пр. группой $Fm-3m$, с атомами $A = Zr, Sn, Mo, In, Sc, Y, Ln, Ac$, насчитывающее 28 соединений [1, 2]. В системах с атомами $A = Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb, Pd$ установлено от 10 до 14 соединений.

В системе $Zr-P$ образуются 7 соединений с областью изменения состава от ZrP_2 до Zr_3P ([3–8], табл. 1). Шесть соединений входят в кристаллохимические семейства A_2P_2-cF8 , AP_2-oP12 , A_2P_2-hP8 , $A_3P-tP32$, A_7P_4-mC44 , $Zr_{14}B_9-oP92$ ($B = P, As$) [1, 2]. Ме-

таллофосфид $Zr_{72}P_{36}-oS108$ не имеет аналогов и является наиболее кристаллохимически сложным среди всех соединений A_nP_m .

В системе $Zr-Ni$ образуются 11 соединений с областью изменения состава от $ZrNi_5-cF24$ [9] до $Zr_2Ni-tI12$ [10]. Кристаллические структуры $ZrNi(Ni_4)-cF24$ с пр. группой $F-43m$ и $Zr_2(Ni_4)-cF24$ с пр. группой $Fd-3m$ [11] топологически эквивалентны и входят в многочисленное семейство тетраэдрических структур Фриауфа [12]. В двойных интерметаллидах $A^{[16]}B^{[16]}B^{[12]}_4 = ZrNi(Ni_4)$ атомы $Zr^{[16]}$ и $Ni^{[16]}$ с КЧ = 16, занимают фиксированные позиции 4a и 4c и длины связей $Zr-Ni2 =$ и $Ni1-Ni2$ равны 2.782 Å и в тетраэдре Ni_4 расстояния $Ni-Ni = 2.372$ Å. В $Zr_2(Ni_4)-cF24$ длины связей $Zr-Ni$ равны 2.873 Å и в тетраэдре расстояния $Ni-Ni = 2.245$ Å.

Кристаллическая структура Zr_4Ni_4-oS8 с пр. группой $Cmcm$ [14] также относится к многочисленному семейству состоящему из 106 двойных интерметаллидов, образующихся с участием больших атомов $A = Zr, Hf, Sc, Y, Ln, Ac, Ca, Sr, Ba$. По числу представителей это семейство занимает 4 место после структурных типов Mg_2Cu_4-cF24 , Mg_2Zn_4-hP12 , $CaCu_5-hP6$ $P6/mmm$ [1, 2]. Близкая по стехиометрическому составу к Zr_4Ni_4-oS8 кристаллическая структура $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ [15] с пр. группой $I4/m$ имеет только двух аналогов $Hf_{18}Ni_{22}-tI40$ [16] и $Zr_{18}Pt_{22}-tI40$ [17].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 . Установлены кластеры-прекурсоры $K4$, $K5$, $K9$ 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 [17–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [22].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [22], 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 -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 приведены в табл. 1.

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.

Таблица 1. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8

Соединение	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
$Zr_{72}P_{36}-oS108$	P1	8Zr	8	40	89	178	290
	P2	9Zr	9	40	98	191	301
	P3	7Zr	7	36	86	172	290
	P4	9Zr	9	40	90	178	300
	P5	9Zr	9	38	91	169	284
	Zr1	5P + 6Zr	11	39	97	191	313
	Zr2	5P + 6Zr	11	41	109	190	317
	Zr3	5P + 6Zr	11	42	101	193	314
	Zr4	5P + 7Zr	12	42	103	192	304
	Zr5	3P + 10Zr	13	48	113	201	302
	Zr6	4P + 10 Zr	14	48	116	202	328
	Zr7	4P + 6Zr	10	44	106	194	302
	Zr8	4P + 6Zr	10	44	104	208	330
	Zr9	3P + 11Zr	14	51	115	201	329
	Zr10	4P + 6Zr	10	42	106	181	292
	Zr11	2P + 11Zr	13	49	113	203	342
	Zr12	4P + 8Zr	12	40	94	190	305
	Zr13	4P + 10 Zr	14	54	110	210	332
$Zr_{18}Ni_{22}-tI40$	Ni1	8Ni + 6Zr	14	50	110	194	302
	Ni2	6Ni + 8Zr	14	50	110	194	302
	Ni3	6Ni + 7Zr	13	49	110	194	302
	Zr1	10Ni + 4Zr	14	50	110	194	302
	Zr2	9Ni + 5Zr	14	50	110	194	302
	Zr3	8Ni + 6Zr	14	50	110	194	302
Zr_4Ni_4-oS8	Ni1	Ni4 Zr7	11	46	117	204	325
	Zr1	Ni7 Zr8	15	54	119	210	327

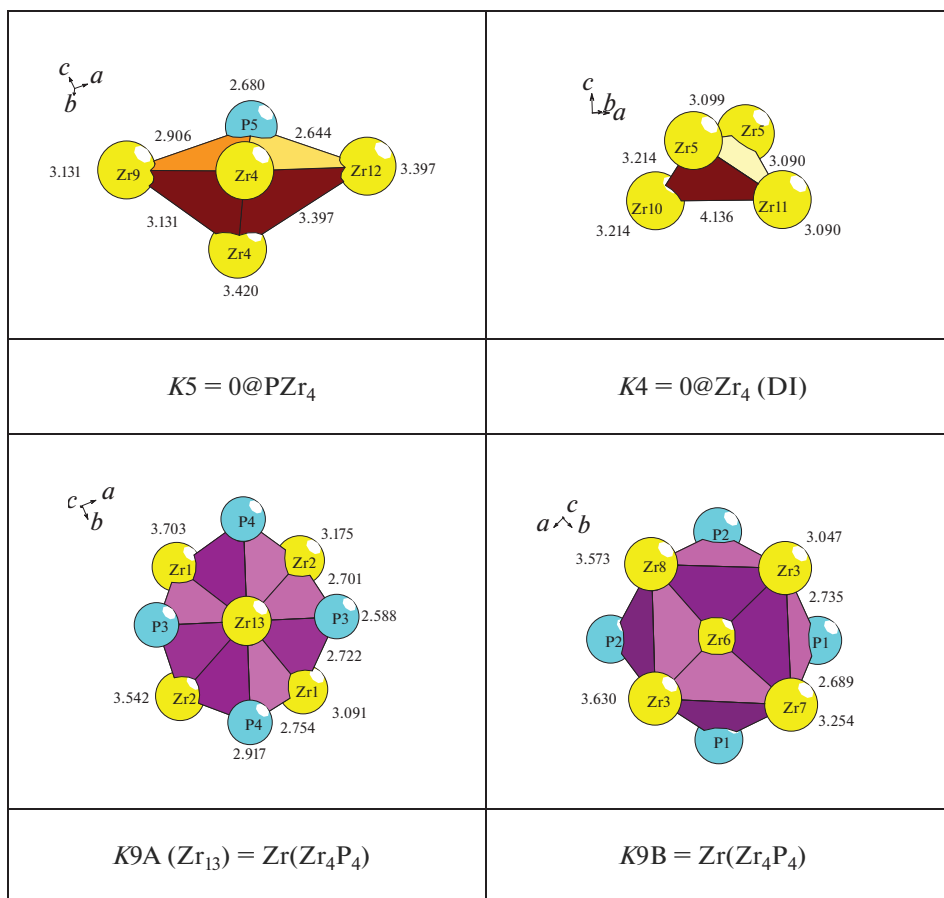


Рис. 1. $Zr_{72}P_{36}$ - $oS108$. Кластерные прекурсоры. Длины связей атомов в Å.

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-ой уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллическая структура $Zr_{72}P_{36}$ - $oS108$

Параметры элементарной ячейки: $a = 29.509$ Å, $b = 19.063$ Å, $c = 3.607$ Å, $V = 2029.49$ Å³. В элементарной ячейке находятся 108 атомов.

Пространственная группа $Cmmm$ (65) с симметрией частных позиций mmm (2a, 2b, 2c, 2d), $2/m$ (4e, 4f), $2mm$ (4g, 4h, 4i, 4j, 4k, 4l), 2 (8m, 8n, 8p, 8q). Кратность общего положе-

Таблица 2. $Zr_{72}P_{36}-oS108$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 5, 6 и 7 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2

5 структурных единиц

P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

6 структурных единиц

ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

7 структурных единиц

ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

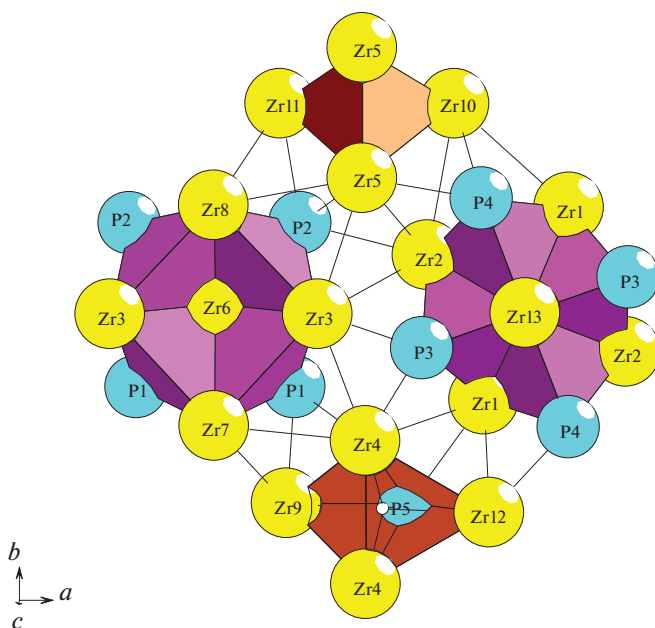


Рис. 2. $Zr_{72}P_{36}-oS108$. Тетрамер.

ния 16. Позиции с точечной симметрией $2mm$ занимают атом P5 и атомы Zr6–Zr12, позиции с точечной симметрией m занимают атомы P1–P4 и атомы Zr1–Zr5.

Определены значения КЧ атомов P равные 7, 8, 9, и КЧ атомов Zr равные 10, 11, 12, 13, 14 (табл. 1).

Установлены 40 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5 (7 вариантов), 6 (21 вариант), 7 (12 варианта) (табл. 2).

Определены 4 кристаллографически независимых структурных единиц в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9A = Zr(Zr_4P_4)$, супратетраэдра $K9B = Zr(Zr_4P_4)$ (рис. 1).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тетрамеров из связанных структурных единиц $K4 + K5 + K9A + K9B$ (рис. 2).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании тетрамеров с индексом связывания $Pc = 11$ в плоскости XY (рис. 3).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости XY (рис. 4).

Кристаллическая структура $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$

Параметры тетрагональной ячейки $Zr_{18}Ni_{22}$: $a = b = 9.880 \text{ \AA}$, $c = 6.610 \text{ \AA}$, $V = 645.23 \text{ \AA}^3$. Последовательность Вайкоффа ih^2dba . В элементарной ячейке находятся 40 атомов.

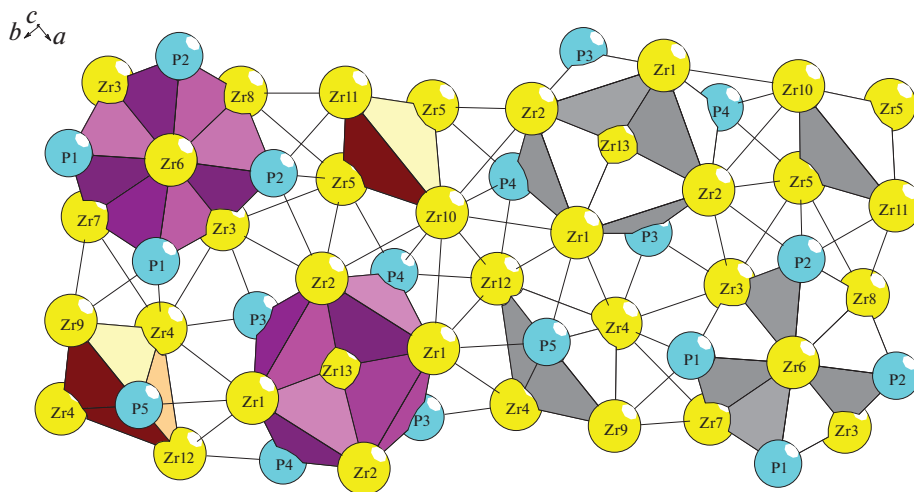


Рис. 3. $Zr_{72}P_{36}-oS_{108}$. Первичная цепь S_3^1 .

Пространственная группа $I4/m$ (по. 87) с симметрией частных позиций $4/m$ (2a, 2b), $2/m$ (4c), -4 (4d), 4 (4e), -1 (8f), 2 (8g), m (8h). Кратность общего положения 16. Атом Zr1 и Ni1 занимают позиции 2a и 2b, атом Ni2 – 4d, Zr2, Zr3 – 8h, Ni3 – 16i. Определено значения КЧ атома Ni3 равное 13, для остальных атомов Ni и Zr равное 14 (табл. 1).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием супраполиэдрических кластеров из четырех связанных тетраэдров $K9 = Zr_4Ni_5$ (рис. 5). Центры кристаллографически независимых тетраэдров в позиции 16i (0.14, 0.44, 0.86) и в 16i (0.05, 0.64, 0.88).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K9$ с индексом связывания $Pc = 18$ в направлении оси Z (рис. 6).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости с участием атомов спейсеров, образующих цепь из атомов Zr1 и Ni1 (рис. 7).

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $c = 3.607 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура Zr_2Ni_2-oS8

Параметры тетрагональной ячейки: $a = 3.271 \text{ \AA}$, $b = 9.931 \text{ \AA}$, $c = 4.107 \text{ \AA}$, $V = 133.43 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 8 атомов.

Пространственная группа $Cmcm$ (по. 63) с симметрией частных позиций $2/m$ (2a, 2b), $2m2m$ (4c), -1 (8d), 2 (8e), m (8f, 8g). Кратность общего положения 16. Атом Zr1 и Ni1 за-

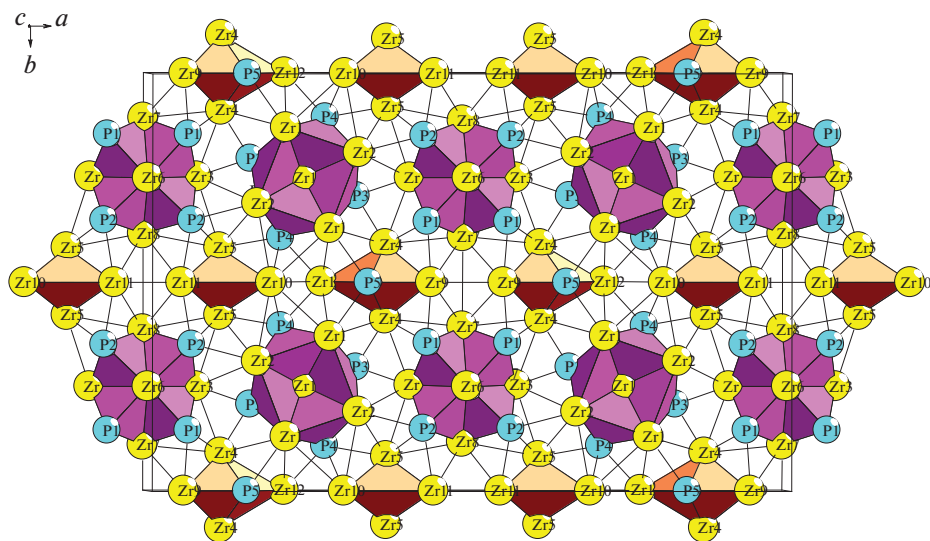


Рис. 4. $Zr_{72}P_{36}$ -os108. Слой S_3^2 .

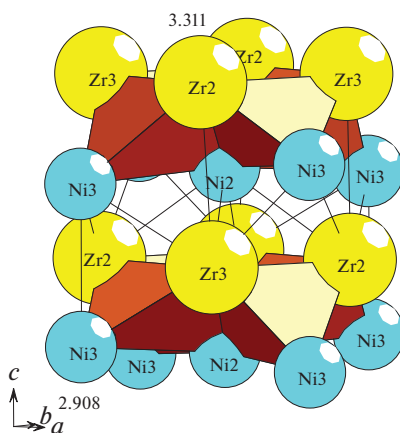


Рис. 5. $Zr_{18}Ni_{22}$ -tl40. Первичная цепь S_3^1 .

нимают позиции 4с. Определено значения КЧ атома Ni равное 9 и атома Zr равное 15 (табл. 1).

Ниже рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием тетраэдрических кластеров $K4 = 0@Zr_2Ni_2$ с симметрией 2 (рис. 8). Центр кластера $K4$ в позиции $8e$ ($1/4, 1/2, 1/2$).

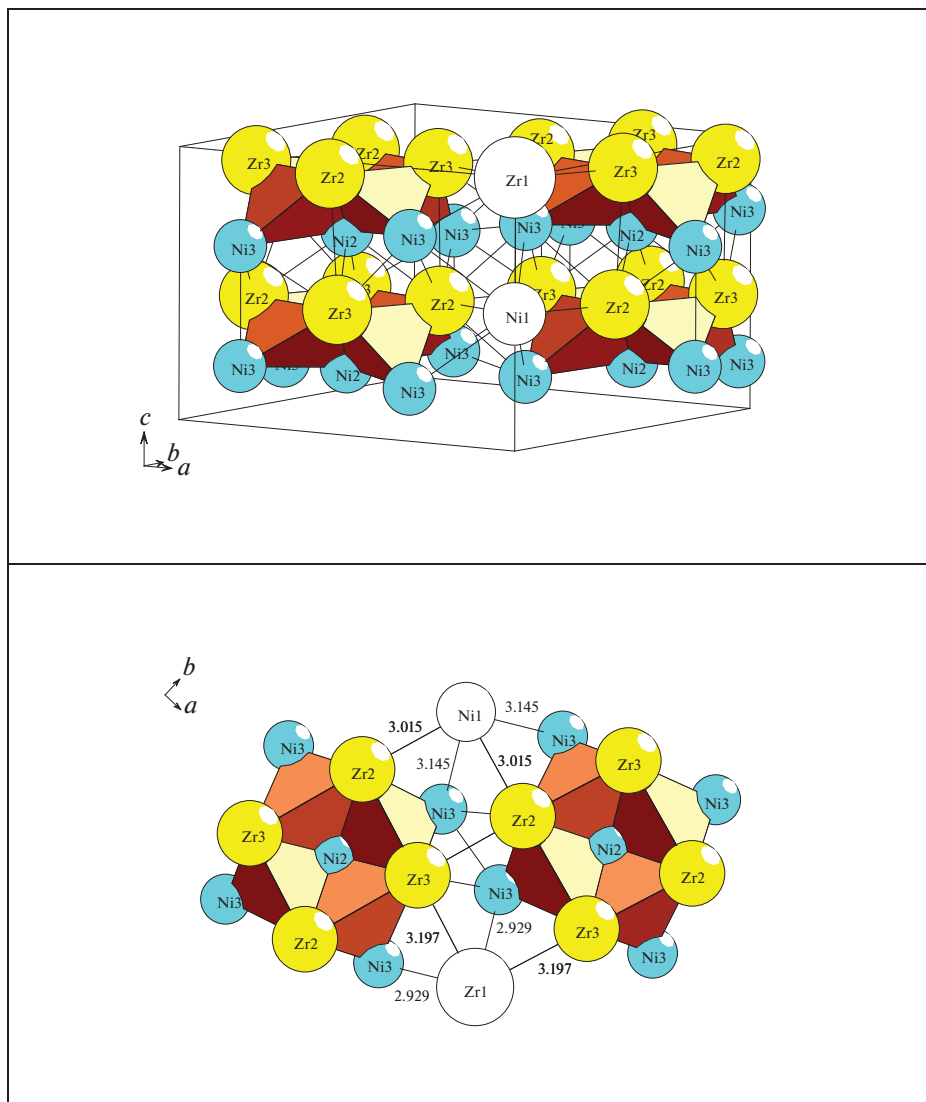


Рис. 6. $Zr_{18}Ni_{22}$ - $tI40$. Слой S_3^2 .

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров с индексом связывания $Pc = 6$ в направлении оси Z (рис. 8).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости YZ (рис. 8).

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $a = 3.607$ Å.

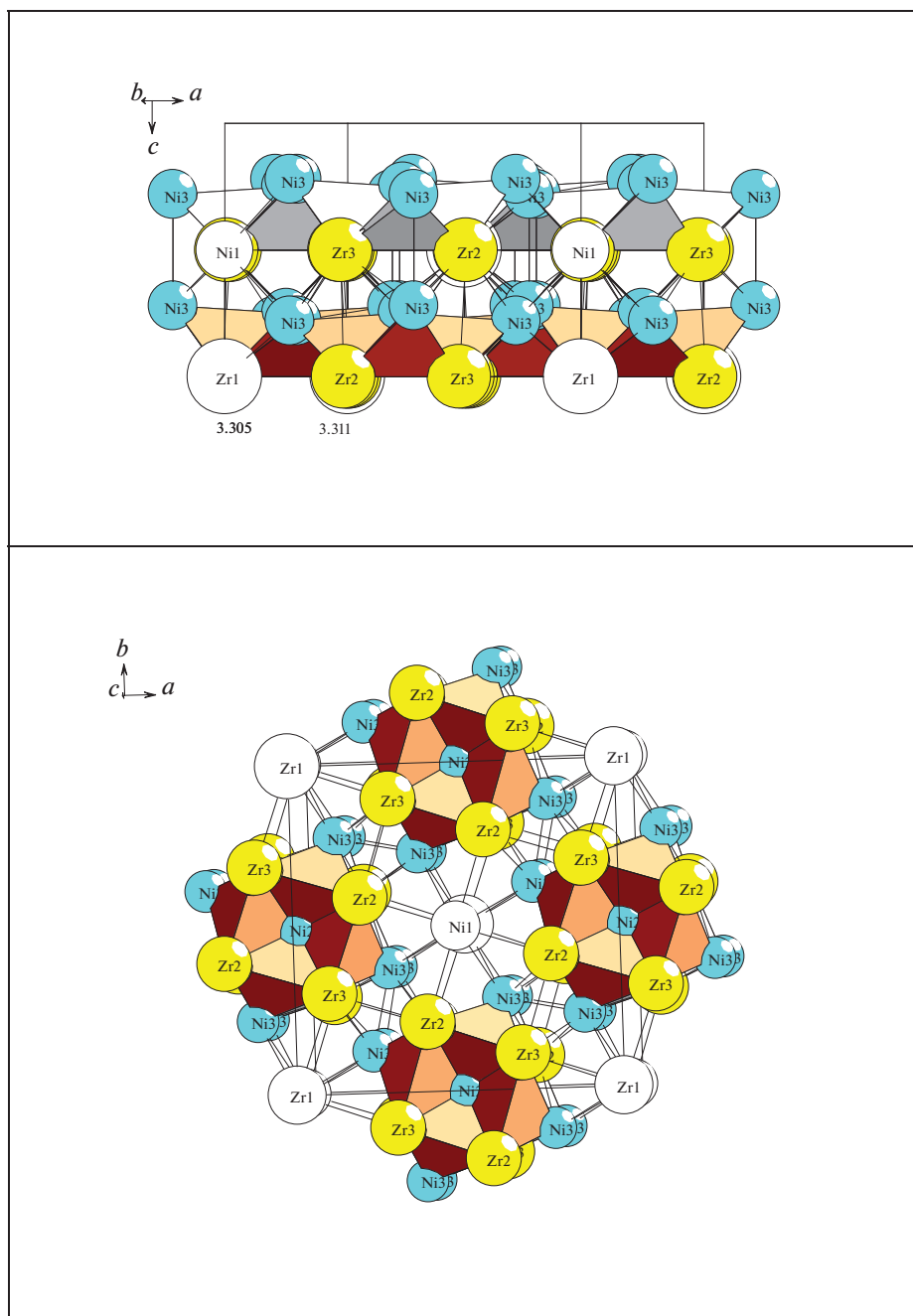


Рис. 7. $Zr_{18}Ni_{22-t/40}$. Каркас S_3^3 (две проекции).

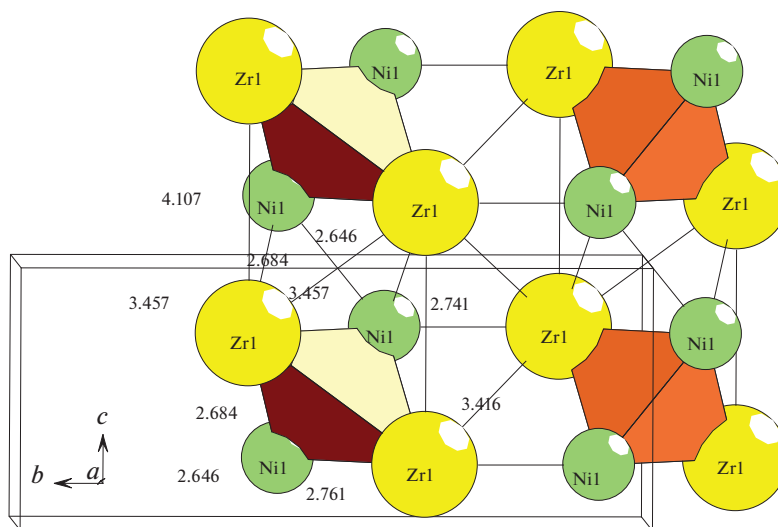


Рис. 8. Zr_2Ni_2 . Слой S_3^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}$ -oS108, $Zr_{18}Ni_{22}$ -tI40, Zr_4Ni_4 -oS8. Для $Zr_{72}P_{36}$ -oS108 определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9 = Zr(Zr_4P_4)$ из четырех связанных тетраэдров. Для кристаллической структуры $Zr_{18}Ni_{22}$ -tI40 также определены супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$. Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4 -oS8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдров $K4 = Zr_2Ni_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → 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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. Tergenius L.E., Nolaeng B.I., Lundstroem T. The crystal structure of $Zr_{14}P_9$ // Acta Chemica Scandinavica. Series A. 1981. V. 35. P. 693–699.
4. Ahlzen P.J., Rundqvist S. Crystal structure refinement of Zr_7P_4 // Z. Kristallogr. 1989. V. 189. P. 149–153.
5. Irani K.S., Gingerich K.A. Structural transformation of zirconium phosphide // J. Physics and Chemistry of Solids. 1963. V. 24. P. 1153–1158.

6. Huber M., Deiseroth H.J. Crystal structure of zirconium diphosphide, ZrP_2 // Z. Kristallogr. 1994. V. 209 P. 370–370.
7. Ahlzen P.J., Rundqvist S. The crystal structure of Zr_2P // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1989. V. 189. P. 117–124.
8. Ahlzen P.J., Andersson Y., Rundqvist S., Tellgren R. A neutron diffraction study of Zr_3PD_{3-x} // J Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 269–278.
9. Babizhetskyy V., Myakush O., Simon A., Kotur B. X-ray investigation of the Y–Zr–Ni system at 870 K // Intermetallics. 2013. V. 38. P. 44–48.
10. Ning Jinliang, Zhang Xinyu, Qin Jiaqian, Liu Yong, Ma Mingzhen, Liu Riping. Phase competition mediated by composition and pressure in $Zr_2Cu_{1-x}Ni_x$ system // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 73–77.
11. Da J.M., Brochado Oliveira C., Harris I.R. Valency compensation in the Laves system, $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_2$ // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 3649–3660.
12. Ilyushin G.D. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $A_2^{[16]}B_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 543–552.
13. Bououdina M., Lambert-Andron B., Ouladdiaf B., Pairis S., Fruchart D.J. Structural investigation by neutron diffraction of equi-atomic Zr–Ti(V)–Ni(Co) compounds and their related hydrides // Alloys Compd. 2003. V. 356. P. 54–58.
14. Glimois J.L., Beale C., Develey G., Moreau J.M. Crystal structure of the intermetallic compound $Ni_{11}Zr_9$ // J. Less-Common Metals. 1979. V. 64. P. 87–90.
15. Panda S.C., Bhan S. Alloying behaviour of zirconium with other transition metals // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1973. V. 64. P. 793–799.
16. Kirkpatrick M.E., Larsen W.L. Phase relationships in the nickel-zirconium and nickel-hafnium alloy systems // Transactions of the American Society for Metals. 1961. V. 54. P. 580–590.
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. Issue 7. 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.
22. 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.