КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ *K*4, *K*5, *K*9 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8

© 2023 г. В. Я. Шевченко[1, *], Г. Д. Илюшин[2, **]

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

[2]*Научно-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 ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108 (a = 29.509 Å, b = 19.063 Å, c = 3.607 Å, V = 2029.49 Å^3, *Cmmm*), $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40 ($a = b$ = 9.880 Å, c = 6.610 Å, V = 645.23 Å^3, *I*4/*m*. Zr_4Ni_4-*oS*8 (a = 3.271 Å, b = 9.931 Å, c = 4.107 Å, V = 133.43 Å^3, *Cmcm*. Для кристаллической структуры $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108 установлены 40 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5, 6, 7. Определены структурные единицы в виде пирамиды *K*5 = 0@PZr_4, тетраэдра *K*4 = 0@Zr_4, супратетраэдра *K*9 = Zr(Zr_4P_4) из четырех связанных тетраэдров. Для кристаллической структуры $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40 также определены супратетраэдры *K*9 = Ni(Zr_4Ni_4). Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4-*oS*8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдра *K*4 = Zr_2Ni_2. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры, тетраэдры *K*4 = 0@Zr_4, тетраэдры *K*4 = = 0@Zr_2Ni_2, пирамиды *K*5 = 0@PZr_4, супратетраэдры *K*9 = Zr(Zr_4P_4), супратетраэдры *K*9 = 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-*cF*8 с пр. группой *Fm*-3*m*, 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-*cF*8, AP_2-*oP*12, A_2P_2-*hP*8, A_3P-*tP*32, A_7P_4-*mC*44, $Zr_{14}B_9$-*oP*92 (*B* = P, As) [1, 2]. Ме-

таллофосфид $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108 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 $ZrNi_5$-*cF*24 [9] до Zr_2Ni-*tI*12 [10]. Кристаллические структуры $ZrNi(Ni_4)$-*cF*24 с пр. группой *F*-43*m* и $Zr_2(Ni_4)$-*cF*24 с пр. группой *Fd*-3*m* [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 $Zr_2(Ni_4)$-*cF*24 длины связей Zr–Ni равны 2.873 Å и в тетраэдре расстояния Ni–Ni = 2.245 Å.

Кристаллическая структура Zr_4Ni_4-*oS*8 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-*cF*24, Mg_2Zn_4-*hP*12, $CaCu_5$-*hP*6 *P*6/*mmm* [1, 2]. Близкая по стехиометрическому составу к Zr_4Ni_4-*oS*8 кристаллическая структура $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40 [15] с пр. группой *I*4/*m* имеет только двух аналогов $Hf_{18}Ni_{22}$-*tI*40 [16] и $Zr_{18}Pt_{22}$-*tI*40 [17].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8. Установлены кластеры-прекурсоры *K*4, *K*5, *K*9 участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметрийный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → 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 ToposPro [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 $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8 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 $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8

Соединение	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
			N1 N2 N3 N4 N5
$Zr_{72}P_{36}$-*oS*108	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
$Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40	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-*oS*8	Ni1	Ni4 Zr7	11 46 117 204 325
	Zr1	Ni7 Zr8	15 54 119 210 327

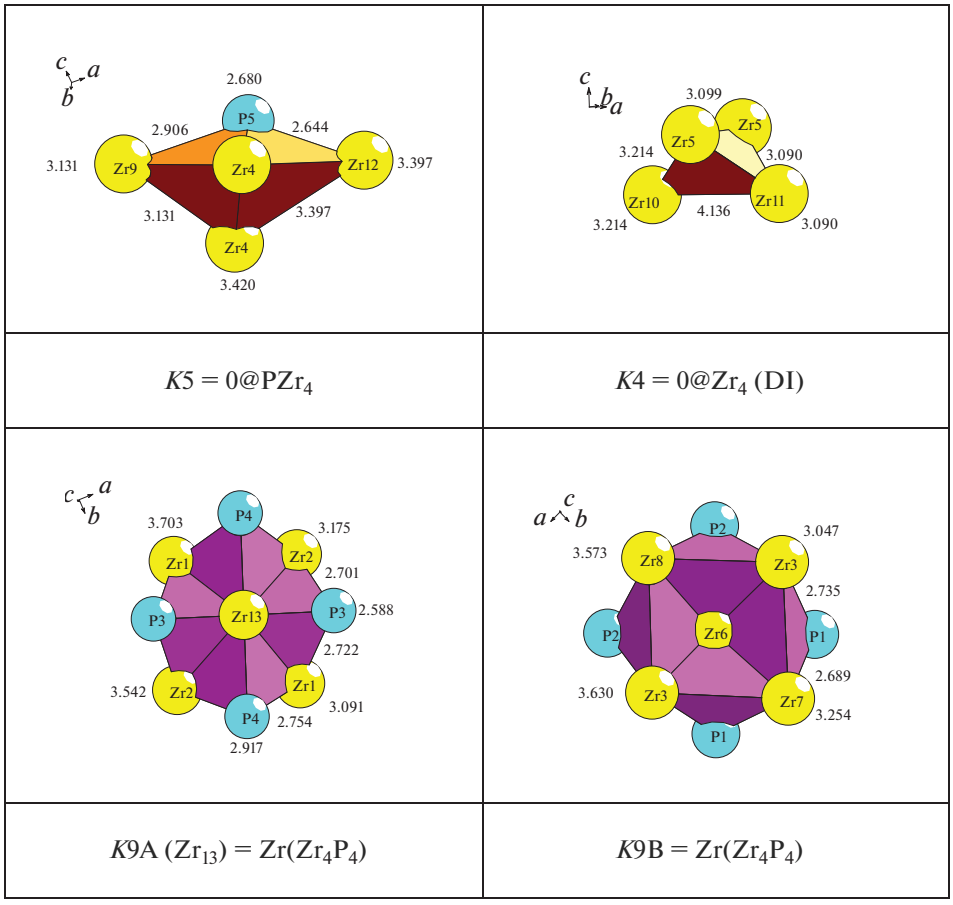

Рис. 1. $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108. Кластерные прекурсоры. Длины связей атомов в Å.

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, $V = 2029.49$ Å^3. В элементарной ячейке находятся 108 атомов.

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

Таблица 2. $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108. 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)

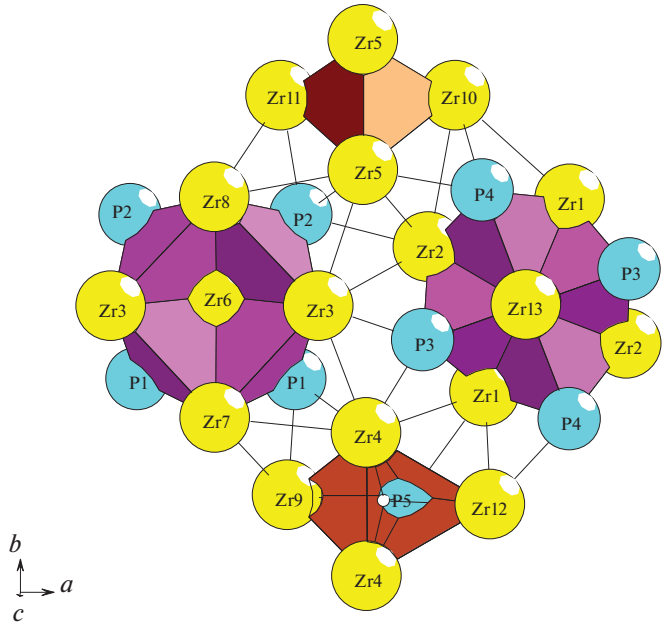

Рис. 2. $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108. Тетрамер.

ния 16. Позиции с точечной симметрией 2*mm* 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 вариантов), 7 (12 варианта) (табл. 2).

Определены 4 кристаллографически независимых структурных единиц в виде пирамиды *K*5 = 0@PZr_4, тетраэдра *K*4 = 0@Zr_4, супратетраэдра *K*9A = Zr(Zr_4P_4), супратетраэдра *K*9B = Zr(Zr_4P_4) (рис. 1).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тетрамеров из связанных структурных единиц *K*4 + *K*5 + *K*9A + *K*9B (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 Å, *c* = 6.610 Å, *V* = 645.23 Å^3. Последовательность Вайкоффа ih^2dba. В элементарной ячейке находятся 40 атомов.

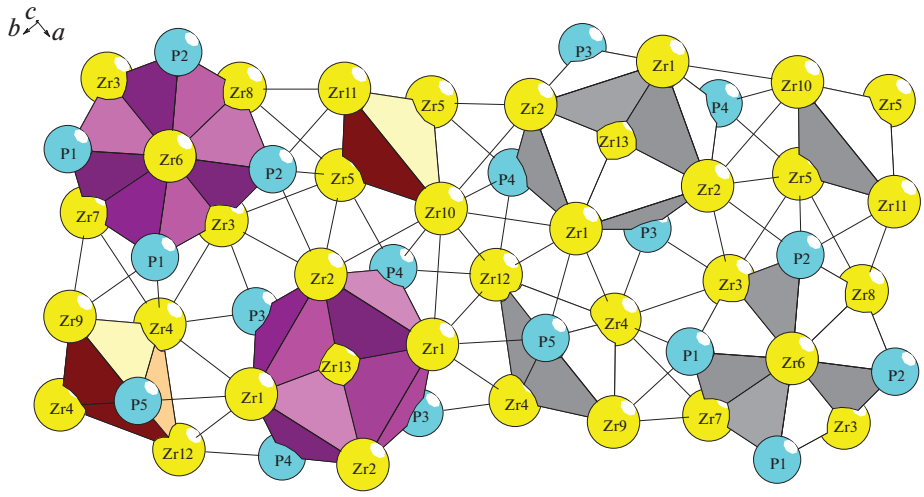

Рис. 3. $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108. Первичная цепь S_3^1.

Пространственная группа *I*4/*m* (no. 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 *K*9 = 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 *K*9 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 Å.

Кристаллическая структура Zr_2Ni_2-oS8

Параметры тетрагональной ячейки: *a* = 3.271 Å, *b* = 9.931 Å, *c* = 4.107 Å, *V* = 133.43 Å^3. В элементарной ячейке находятся 8 атомов.

Пространственная группа *Cmcm* (no. 63) с симметрией частных позиций 2/*m* (2a, 2b), *m*2*m* (4c), -1 (8d), 2 (8e), *m* (8f, 8g). Кратность общего положения 16. Атом Zr1 и Ni1 за-

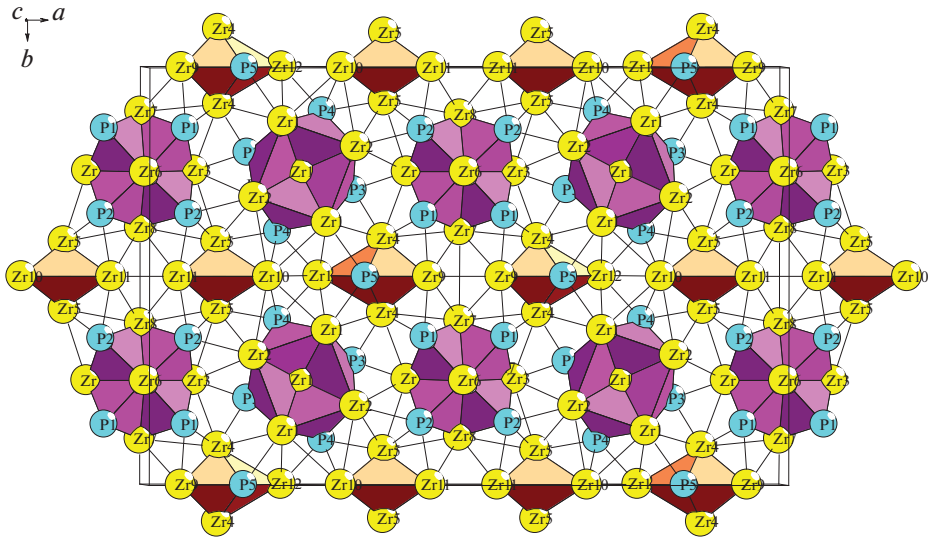

Рис. 4. $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108. Слой S_3^2.

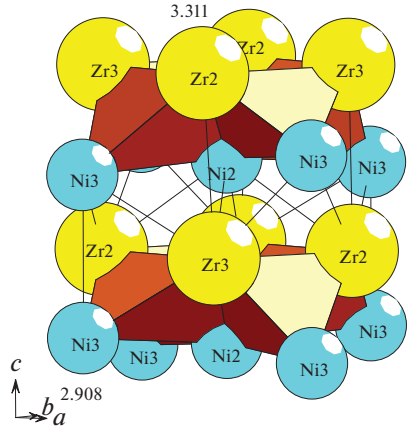

Рис. 5. $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40. Первичная цепь S_3^1.

нимают позиции 4c. 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 *K*4 в позиции 8e (1/4, 1/2, 1/2).

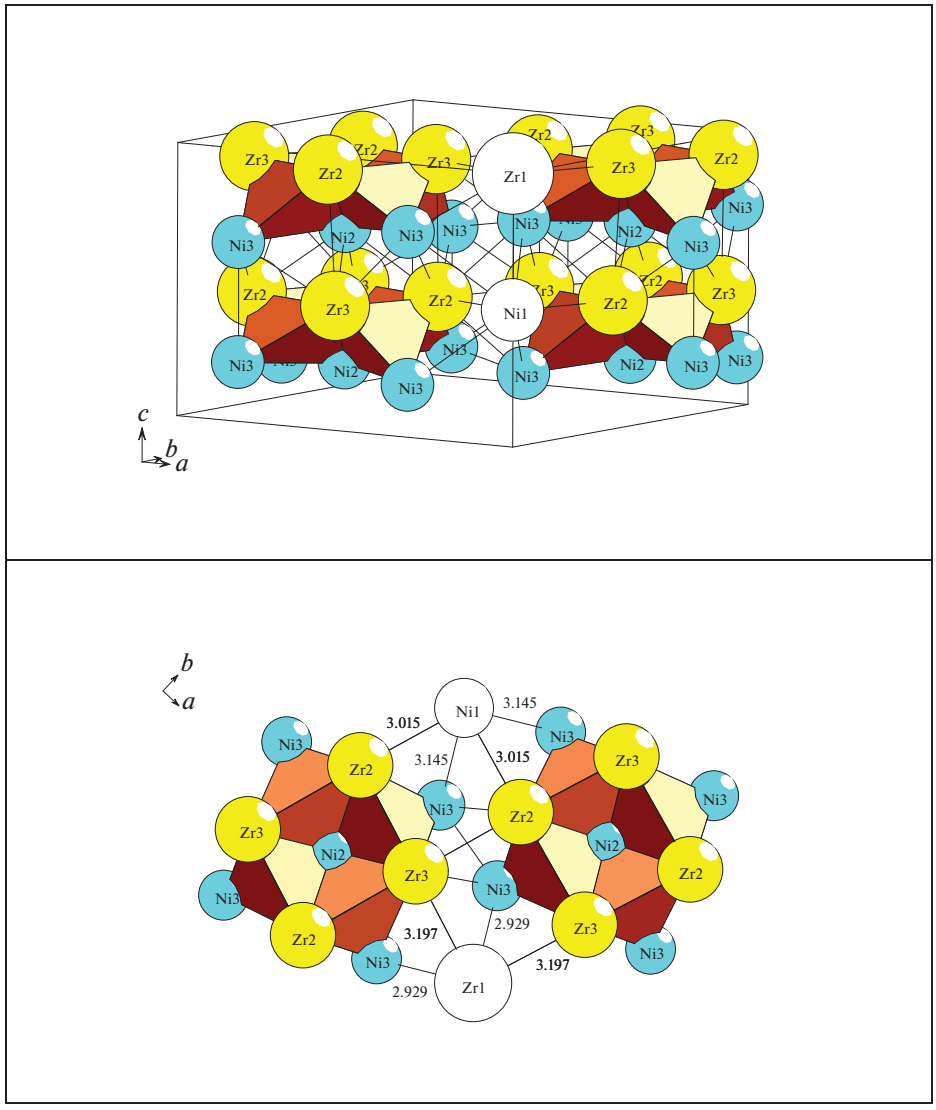

Рис. 6. $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40. Слой S_3^2.

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.

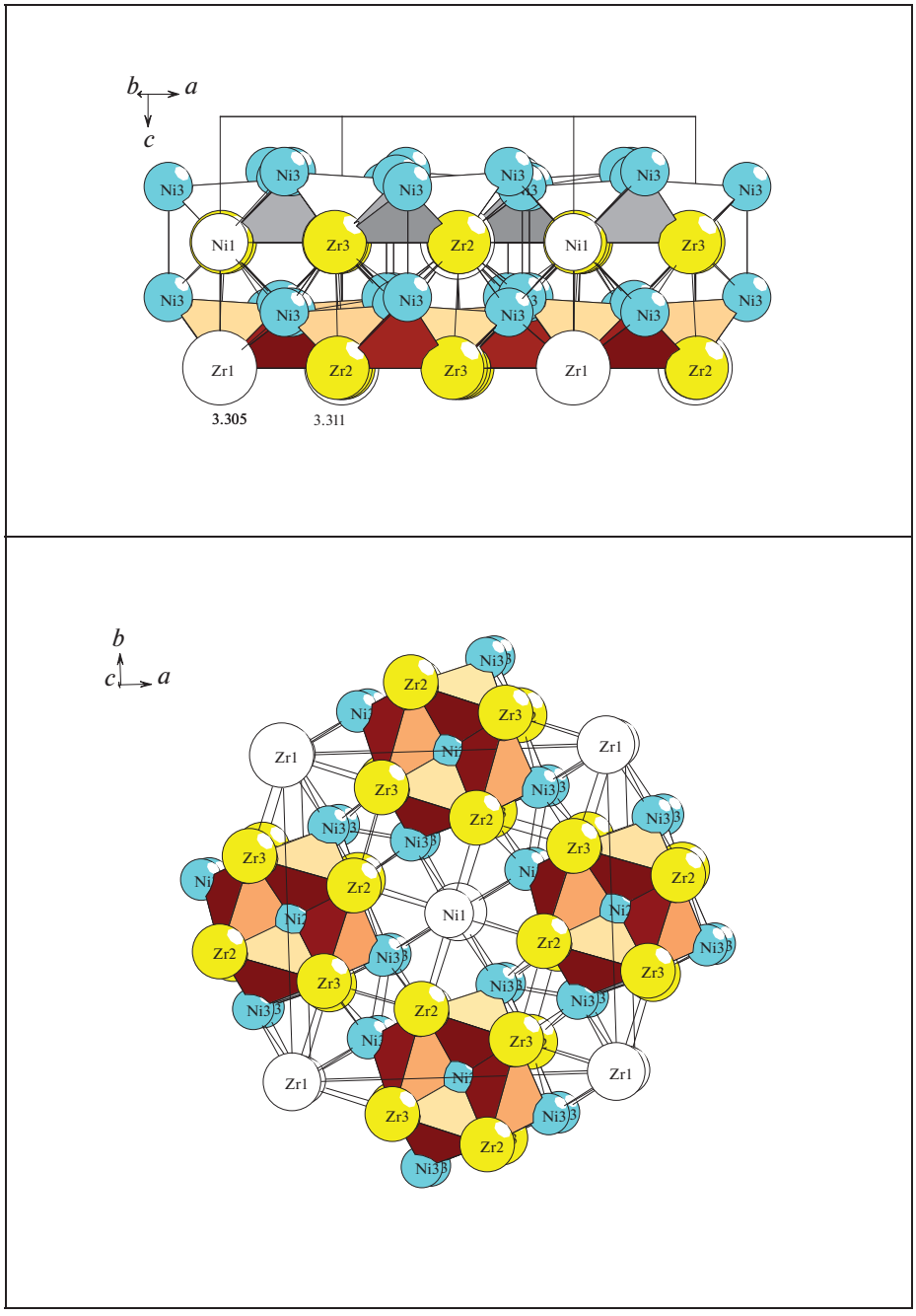

Рис. 7. $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40. Каркас S_3^3 (две проекции).

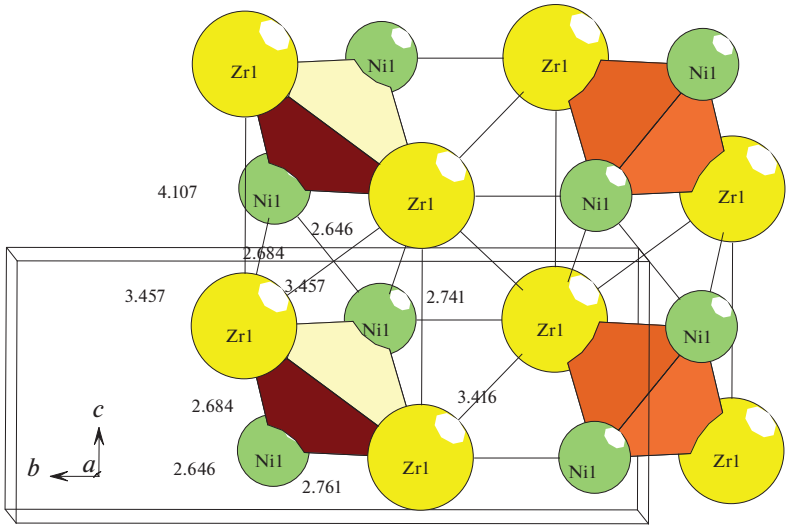

Рис. 8. Zr_2Ni_2. Слой S_3^2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108, $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40, Zr_4Ni_4-*oS*8. Для $Zr_{72}P_{36}$-*oS*108 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 $Zr_{18}Ni_{22}$-*tI*40 также определены супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$. Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4-*oS*8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдров $K4 = Zr_2Ni_2$. Реконструирован симметрийный 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., Becle 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 $Mn_4(ThMn_4)(Mn_4)$-*tI*26, $Mn_4(CeCo_4)(Co_4)$-*tI*26, and $MoNi_4$-*tI*10 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.