

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ НАНОКЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР
 $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЕ $U_{66}Ni_{96}-hR162$

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 17.06.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $U_{66}Ni_{96}-hR162$ с параметрами ромбоэдрической ячейки: $a = 11.778 \text{ \AA}$, $c = 20.748 \text{ \AA}$, $V = 2492.90 \text{ \AA}^3$, и пр. гр. $R-3$. Установлен новый двухслойный нанокластер-прекурсор $0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$ с внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды U_2Ni_6 и внешней оболочкой из 36 атомов $U_{12}Ni_{24}$. Центр кластера-прекурсора $K44$ находится в позиции $4b$ с точечной симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K44$ в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас. В пустотах каркаса расположены центрированные тетраэдры $K5 = NiU_4$ в позиции $6c$ с симметрией 3.

Ключевые слова: интерметаллид $U_{66}Ni_{96}-hR162$, самосборка кристаллической структуры, двухслойные нанокластеры-прекурсоры $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$

DOI: 10.31857/S0132665121060329

ВВЕДЕНИЕ

По данным [1, 2] в двойных системах с участием больших атомов щелочных металлов Na и K образуются 79 интерметаллидов Na_nM_k (с 17 атомами M) и 61 K-интерметаллид K_nM_k (с 15 атомами M). В [3] проведено моделирование самосборки структурных типов интерметаллидов Na_nM_k , имеющих кристаллохимические аналоги. Установлены типичные тетраэдрические металлокластеры M_4 , октаэдрические кластеры M_6 и икосаэдрические металлокластеры M_{13} . В [4] установлены кластерные прекурсоры S_3^0 кристаллических структур, образующихся в системах K–M, где $M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$. Проведено моделирование способа самосборки кристаллических структур интерметаллидов из *наночастиц различного иерархического уровня* – от метал-

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов [1, 2]

Соединение	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки в Å, градусах	$V, \text{Å}^3$	Класс Пирсона
Системы Th–M				
ThBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.383, 10.383, 10.383	1119.3	<i>cF</i> 112
Th14Cu51	<i>P6/m</i> (175)	11.812, 11.812, 8.844	1068.6	<i>hP</i> 68
Th14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.809, 12.809, 9.264	1316.3	<i>hP</i> 68
Th14Ag51	<i>P6/m</i> (175)	12.766, 12.766, 9.419	1329.4	<i>hP</i> 68
Th6Mn23	<i>Fm-3m</i> (225)	12.443, 12.443, 12.443	1926.5	<i>cF</i> 116
Th6Cd23	<i>Fm-3m</i> (225)	14.142, 14.142, 14.142	2828.3	<i>cF</i> 116
Th6Mg23– <i>cF</i> 116	<i>Fm-3m</i> (225)	14.270, 14.270, 14.270	2905.8	<i>cF</i> 116
Системы U–M				
UBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.268, 10.268, 10.268	1082.6	<i>cF</i> 112
U10Ni13	<i>C12/m1</i> (12)	7.660, 13.080, 7.650, 90.00, 108.88, 90.00	725.3	<i>mC</i> 46
U2Zn17	<i>R-3m</i> (166)	8.981, 8.981, 13.160	919.3	<i>hR</i> 57
U2Zn17	<i>P-6m2</i> (187)	8.990, 8.990, 26.350	1844.3	<i>hP</i> 114
U14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.648, 12.648, 9.135	1265.6	<i>hP</i> 68
U ₆₆ Ni ₉₆	<i>R-3</i> (148)	11.779, 11.779, 20.749	2492.9	<i>hR</i> 162
Системы Pu–M				
PuBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.282, 10.282, 10.282	1087.0	<i>cF</i> 112
Pu14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.710, 12.710, 9.210	1288.5	<i>hP</i> 68
Pu14Ag51	<i>P6/m</i> (175)	12.730, 12.730, 9.402	1319.5	<i>hP</i> 68
Pu3Zn22	<i>I41/amd</i> (141)	8.850, 8.850, 21.180	1658.9	<i>tI</i> 100
Pu2Zn9	<i>P63/mmc</i> (194)	14.430, 14.430, 14.140	2549.8	<i>hP</i> 142
ZrPu28	<i>I41/a</i> (88)	18.190, 18.190, 7.858	2599.9	<i>tI</i> 120
PuCd6	<i>Im-3</i> (204)	15.590, 15.590, 15.590	3789.1	<i>cI</i> 184
Pu31Rh20	<i>I4/mcm</i> (140)	11.076, 11.076, 36.933	4530.9	<i>tI</i> 204
Pu31Pt20	<i>I4/mcm</i> (140)	11.302, 11.302, 37.388	4775.8	<i>tI</i> 204

локластеров-прекурсоров S_3^0 до стадии формирования первичной цепи S_3^1 , микрослоя S_3^2 и микрокаркаса S_3^3 .

В двойных системах с участием больших атомов актинидов Th, U, Pu (близких по размерам с атомами K и Na) установлена кристаллизация 124 интерметаллидов в 32 системах Th–M, 120 интерметаллидов в 35 системах U–M, и 99 соединений в 36 системах Pu – M [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов атомы Th, U и Pu образуют с атомами Ni, Ge, Al, Bi.

Во всех Th-, U- и Pu-системах образуются интерметаллиды, входящие в два кристаллохимических семейства (табл. 1). Первое семейство интерметаллидов $A\text{Be}_{13}\text{-cF}112$, где атомы A = Hf, Zr, Mg, Dy, Tb, Ce, Th [5], U [5], Np, Pu [6], Ca, и Sr с КЧ = 24 занимают большие пустоты в 3D каркасе из икосаэдрических кластеров Be_{13} , Co_{13} , Cu_{13} , Zn_{13} ,

Таблица 2. $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Локальное окружение атомов U и Ni и значения координационных последовательностей

Атом	Окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Ni1	4Ni + 7U	11	49	109	200	331
Ni2	5Ni + 7U7	12	49	111	214	340
Ni3	5Ni + 7U7	12	51	116	221	346
Ni4	6Ni + 6U	12	49	114	214	346
Ni5	5Ni + 7U7	12	50	114	212	347
Ni6	4Ni + 8U8	12	50	119	210	347
U1	10Ni + 3U3	13	44	110	210	344
U2	12Ni + 4U4	16	52	122	218	362
U3	11Ni + 5U5	16	52	119	218	354
U4	10Ni + 5U5	15	51	116	216	344
U5	9Ni + 6U6	15	53	120	223	341

Cd_{13} . Второе семейство включает в себя интерметаллиды $Th_{14}M_{51}-hP68$ ($M - Cu, Ag, Au$), $U_{14}Au_{51}-hP68$ [7], $Pu_{14}M_{51}-hP68$ ($M - Ag, Au$).

Наиболее кристаллохимически сложными в Th-, Pu-, U-системах являются интерметаллиды семейства $Th_6Mg_{23}-cF116$ с пр. группой $Fm-3m$ [8], семейства $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ с пр. группой $I4/mcm$ (140) [9, 10], и интерметаллид $U_{66}Ni_{96}-hR162$ с пр. группой $R-3$, не имеющий кристаллохимических аналогов [11].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием новых двухслойных кластеров-прекурсоров $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [3, 4, 12, 13] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [14]. 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 в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [3, 4].

Таблица 3. Варианты кластерного представления кристаллической структуры $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA с указанием типа позиции

2 структурные единицы
U1(1)(1@13) Ni3(1)(1@12)
ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(2)(0@8@38)
ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(2)(0@8@38)
3 структурные единицы
ZA1(3a)(1)(0@8) U1(0)(1) Ni3(1)(1@12)
ZA1(3a)(1)(0@8) U1(1)(1@13) Ni3(1)(1@12)
ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(0)(1)
ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(1)(1@13)
ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) Ni2(1)(1@12)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(2)(0@8@38)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(2)(0@8@38)
ZA2(3b)(1)(0@8) U1(1)(1@13) Ni3(1)(1@12)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(1)(0@8) Ni6(1)(1@12)
4 структурные единицы
ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(0)(1) Ni3(1)(1@12)
ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(1)(1@13) Ni3(1)(1@12)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(0)(1)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(1)(1@13)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(2)(0@8@36) ZA1(3a)(1)(0@8) U1(1)(1@13)
ZA3(9e)(1)(0@8) ZA2(3b)(1)(0@8) ZA1(3a)(1)(0@8) Ni6(1)(1@12)

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $U_{66}Ni_{96}-hR162$

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 микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные

Параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке: $a = 11.778 \text{ \AA}$, $c = 20.748 \text{ \AA}$, $V = 2492.90 \text{ \AA}^3$, пр. группа $R-3$ (148). Элементы с точечной симметрией: $g = -3$ (3a, 3b), $g = 3$ (6c), -1 (9d, 9e). Порядок группы 18.

Локальное окружение атомов U и Ni и значения координационных последовательностей приведены в табл. 2. Определены значения КЧ (координационных чисел) ато-

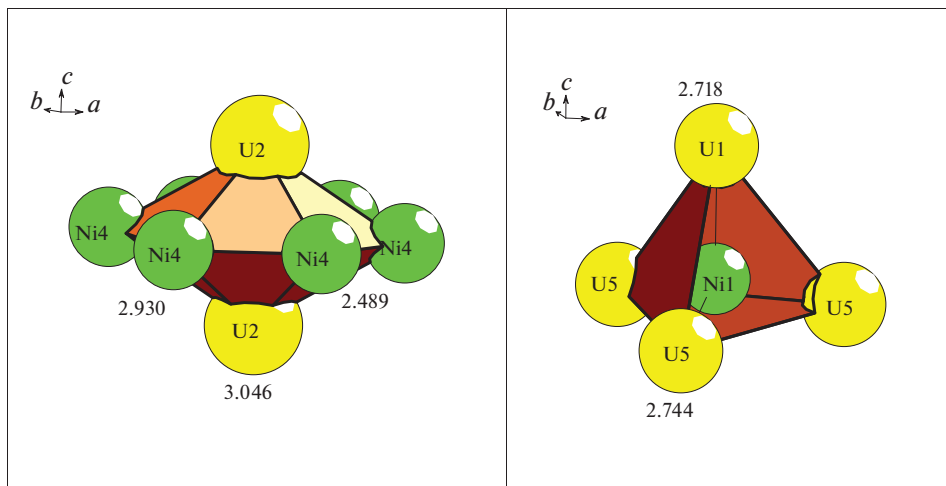


Рис. 1. $U_{22}Ni_{32}$ -hR162. Кластеры $K8 = 0@8(U_2Ni_6)$ (слева) и $K5 = NiU_4$ (справа).

мов Ni, равные 11 (один атом), и 12 (для пяти атомов с икосаэдрическим окружением) и атомов U-13, 15 (два атома), 16 (два атома).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Всего найдено 18 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 4 (табл. 3).

В результате установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K44$, образующие 3D упаковку (табл. 3, рис. 1, 2). В элементарной ромбоэдрической ячейке центры кластеров $K44$ расположенные в вершинах ромбоэдра находятся на расстоянии 9.699 \AA и острый угол ромбоэдра равен 74.77° (рис. 3).

Каркас-образующие нанокластеры $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{14}Ni_{24})$ характеризуются внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды U_2Ni_6 и внешней оболочки в виде дельтаэдра из 36 атомов $U_{14}Ni_{24}$. Центр кластера-прекурсора $K44$ находится в позиции $4b$ с точечной симметрией $-43m$.

Первичная цепь. Образование димера (первичной цепи S_3^1) из кластеров $K44 + K44$ происходит в направлении короткого вектора трансляций a_{th} (рис. 4) с индексом связанности $P_{лок} = 13$. Расстояние между центрами кластеров $K44$ соответствует значению вектора трансляций $a_{th} = 9.699 \text{ \AA}$. Центр димера находится в позиции $9e$ ($1/6, 1/3, 1/3$) с симметрией $g = -1$

Самосборка микрослоя. Образование тетрамера (микрослоя S_3^2) происходит при комплементарном связывании кластеров из соседних первичных цепей в плоскости ромбоэдра (рис. 5). На этой стадии самосборки происходит локализация кластеров $K5$, расположенные над и под плоскостью тетрамера.

Самосборка микрокаркаса. Октамер из 8 кластеров $K44$ формируется при связывании двух микрослоев со сдвигом (рис. 6). Центр супракластера находится в позиции $9d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) с симметрией $g = -1$.

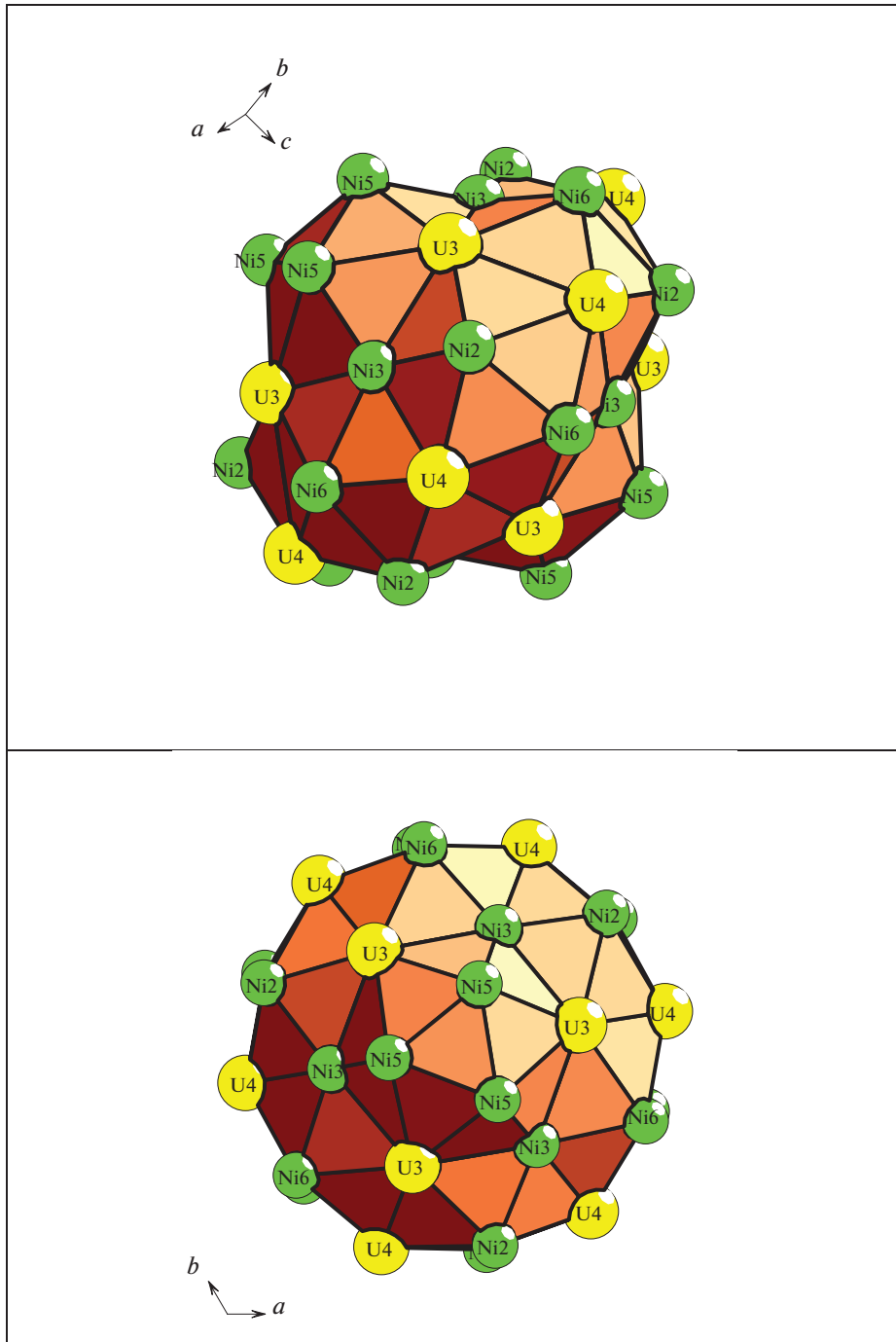


Рис. 2. $U_{22}Ni_{32}$ -hR162. Кластер K44 (две проекции).

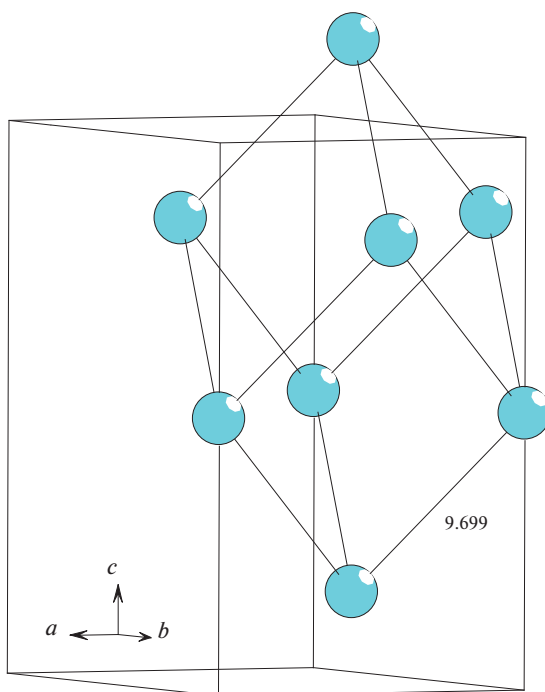


Рис. 3. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Базисная ромбоэдрическая сетка для кластеров *K44*. Приведено значение вектора трансляции ромбоэдрической ячейки.

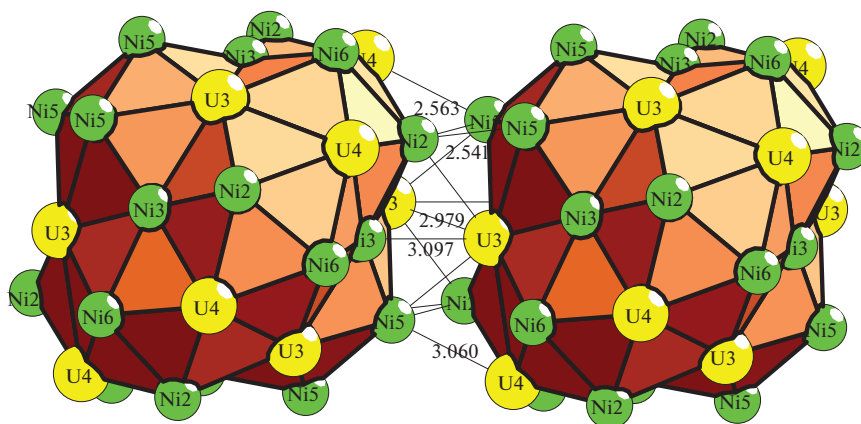


Рис. 4. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Димер *K44* + *K44*.

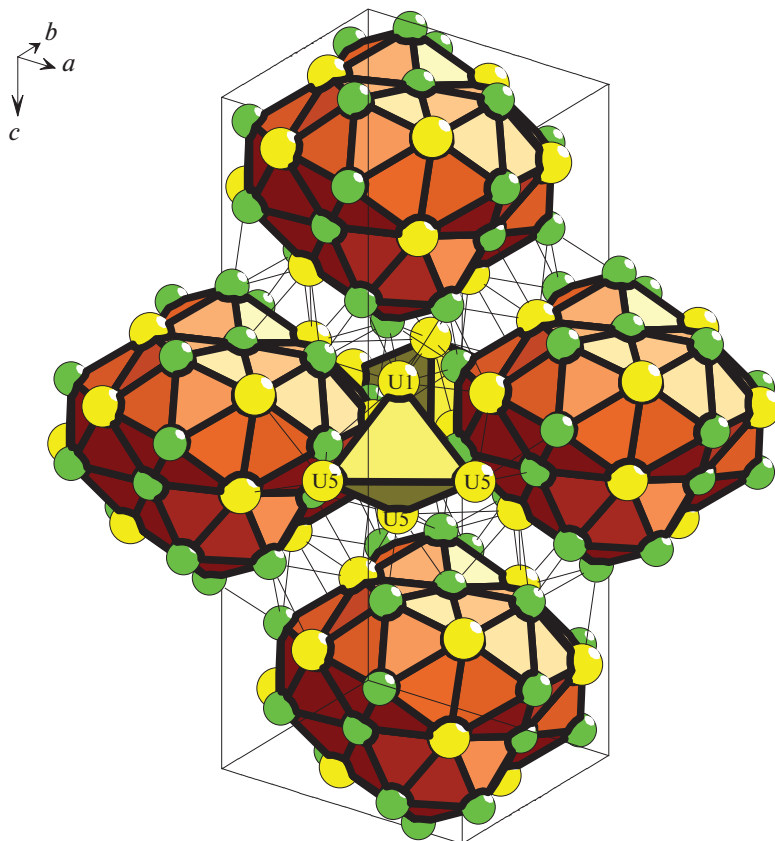


Рис. 5. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Тетрамер из кластеров *K44*. Показаны кластеры *K5* расположенные над и под плоскостью тетрамера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Методом разложения 3D атомной сетки интерметаллида $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162* на кластерные структуры установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$ симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров *K44* в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас. В пустотах каркаса расположены центрированные тетраэдры $K5 = NiU_4$ с симметрией 3.

Анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке

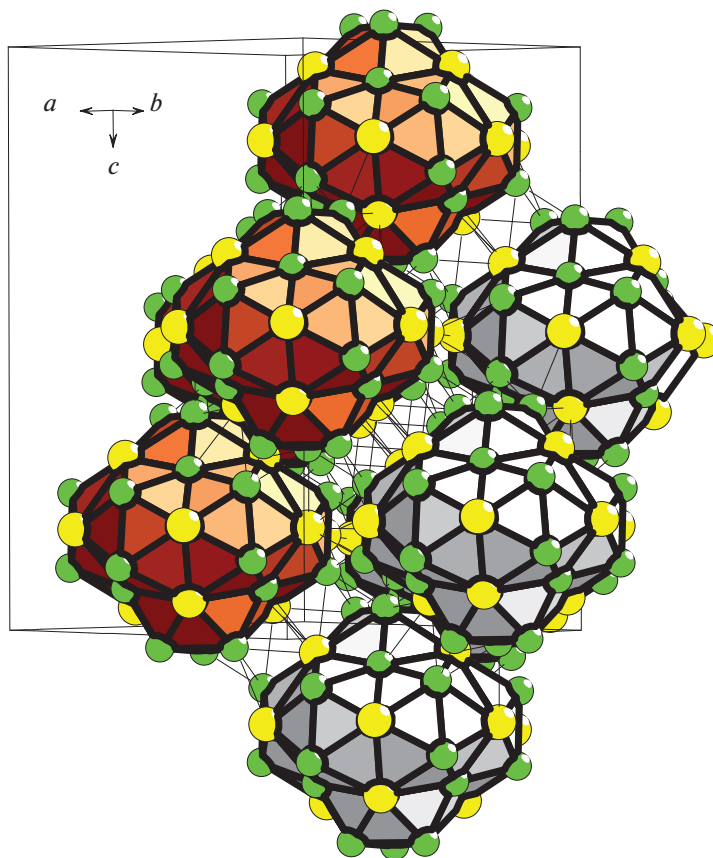


Рис. 6. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Октамер из кластеров K_{44} .

Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019), топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data—Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Илюшин Г.Д. Интерметаллиды Na_kM_n ($M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$): геометрический и топологический анализ, кластерные прекурсоры и самосборка кристаллических структур // Кристаллография. 2020. Т. 65. Вып. 4. С. 546–552.
4. 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.

5. *Goldman A.I., Shapiro S.M., Cox D.E., Smith J.L., Fisk Z.* Neutron-diffraction studies of U Be₁₃ and Th Be₁₃ // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1985. V. 32. P. 6042–6044.
6. *Runnalls O.J.C.* The crystal structures of some intermetallic compounds of plutonium // *Canadian J. Chemistry.* 1956. V. № 34. P. 133–145.
7. *Palenzona A., Cirafici S.* The phase diagram of the U-Au system // *J. Less-Common Metals.* 1988. V. № 143. P. 167–171.
8. *Florio J.V., Rundle R.E., Snow A.I.* Compounds of thorium with transition metals. I. The thorium-manganese system // *Acta Crystallographica.* 1952. V. 5. P. 449–457.
9. *Cromer D.T., Larson A.C.* The crystal structure of Pu₃₁Pt₂₀ and Pu₃₁Rh₂₀ // *Acta Crystallographica B.* 1977. V. 33. P. 2620–2627.
10. *Ganguli A.K., Guloy A.M., Leon-Escamilla E.A., Corbett J.D.* Ca₃₁Sn₂₀ and related compounds: novel Zintl phases containing dimers and pentamers of tin or lead // *Inorganic Chemistry.* 1993. V. 32. P. 4349–4353.
11. *Perricone A., Noel H.* Crystal structure and magnetic properties of the binary uranium–nickel alloy U₁₁Ni₁₆ // *J. Nucl. Mater.* 2001. V. 299. P. 260–263.
12. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors $K64 = 0@8(\text{Sn}_4\text{Ba}_4)@56(\text{Na}_4\text{Sn}_{52})$ and $K47 = \text{Na}@(\text{Sn}_{16})@(\text{Na}_{30})$ in the Crystal Structure of Na₅₂Ba₄Sn₈₀-*cF*540 // *Glass Physics and Chemistry.* 2020. V. 46. P. 448–454.
13. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: Cs₁₁O₃-*mP*56, Rb(Cs₁₁O₃)-*oP*30, Cs(Cs₁₁O₃)-*oP*60, Rb₃(Rb₄) Cs₁₁O₃-*oP*84, (Cs₄)(Cs₆)(Cs₁₁O₃)-*hP*24, Rb₉O₂-*mP*22, (Rb₃)(Rb₉O₂)-*hP*28, and (Rb₂O)₃(Rb₁₃)-*cF*176 // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. V. 63. № 12. P. 1590–1598.
14. *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.