

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K4$, $K6$, $K7$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$,
 $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$

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

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

²Федеральный 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 04.05.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ ($a = 4.136 \text{ \AA}$, $b = 19.239 \text{ \AA}$, $c = 29.086 \text{ \AA}$, $V = 2314.45 \text{ \AA}^3$, *Стет*), $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ ($a = 4.097 \text{ \AA}$, $b = 19.279 \text{ \AA}$, $c = 25.790 \text{ \AA}$, $V = 2037.30 \text{ \AA}^3$, *Стет*), $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ ($a = b = 6.948 \text{ \AA}$, $c = 4.156 \text{ \AA}$, $V = 173.78 \text{ \AA}^3$, $P-62m$). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ установлены 52 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4, и 5. Определены 4 кристаллографически независимые структурные единицы в виде тетраэдра $K4 = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$. Рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров из 6 связанных структурных единиц ($K4B + K4C$)($K4A + K6$)($K4B + K4C$). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$ установлены 27 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4, и 5. Определены 3 кристаллографически независимые структурные единицы в виде тетраэдр $K4 = 0@YCuMg_2$, кластер $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$ в виде сдвоенных тетраэдров YMg_3 , и 9-атомный супратетраэдр $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$ состоящий из двух тетраэдров YMg_2Cu и двух тетраэдров YMg_3 . Рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров из 3 структурных единиц $K4 + K6 + K9$. Для кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ установлены 8 вариантов разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры с участием двух структурных единиц. Рассмотрен вариант самосборки с участием образующих упаковки 7-атомных кластеров-прекурсоров $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$, кластерные прекурсоры $K4$, $K6$, $K7$, самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0132665123600280, EDN: KXLKBK

Таблица 1. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Mg1	6Mg + 2Cu + 4Y	12	47	104	203	345
Mg2	9Mg + 1Cu + 2Y	12	44	103	195	332
Mg3	9Mg + 9Cu + 2Y	12	46	111	216	337
Mg4	6Mg + 2Cu + 4Y	12	50	117	211	352
Mg5	8Mg + 1Cu + 3Y	12	47	109	215	347
Mg6	8Mg + 2Cu + 2Y	12	43	104	201	324
Mg7	6Mg + 2Cu + 4Y	12	51	122	207	355
Mg8	11Mg + 1Y	12	45	111	198	342
Mg9	2Mg + 4Cu + 6Y	12	48	106	209	338
Cu1	5Mg + 4Y	9	44	100	200	329
Cu2	5Mg + 4Y	9	42	100	198	335
Cu3	6Mg + 3Y	9	41	103	202	325
Y1	11Mg + 3Cu + 3Y	17	57	130	230	374
Y2	8Mg + 5Cu + 2Y	15	45	117	214	357
Y3	9Mg + 4Cu + 2Y	15	48	109	207	342

ВВЕДЕНИЕ

Образование двойных интерметаллидов установлено с участием 73 атомов M [1, 2]. Кристаллохимическое семейство Cu-содержащих интерметаллидов насчитывает 330 соединений, Mg-содержащих интерметаллидов – 320 соединений, и содержащих атомы Zr, La, Ce, Gd, Tb, Y – от 315 до 281 соединения. В двойной системе Mg–Cu установлено образование только двух тетраэдрических структур $Mg_2(Cu_4)-cF24$ с $Fd-3m(227)$ (входящих в семейство Фриауфа, насчитывающих 244 интерметаллида) и $Cu_2(Mg_4)-oF48$ с $Fddd(70)$, насчитывающих 6 соединений [1, 2].

Образование тройных интерметаллидов установлено с участием 67 атомов M [1, 2]. Кристаллохимическое семейство Cu-содержащих интерметаллидов насчитывает 883 соединения, Mg-содержащих интерметаллидов – 455 соединений, содержащих атомы лантаноидов $Ln = La-Lu$ от 513 до 368 соединений и содержащих атомы Y – 388 соединений. В тройных системах $M-Cu-Mg$ установлено образование 63 соединений, и наибольшее число соединений 8, 5, 4 установлено с участием атомов Y, La, Ce (табл. 1, [3–14]).

В системе Y–Cu–Mg образуются соединения с областью изменения объема элементарной ячейки от $191.8 \text{ \AA}^3$ для $Y_3(CuMg_3)Cu_2-hP9$ до $2314.4 \text{ \AA}^3$ для $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ (табл. 1). К наиболее многочисленному кристаллохимическому семейству $Y_3(CuMg_3)Cu_2-hP9$, относятся тройные интерметаллиды $Y_3(MMg_3)M_2-hP9$, где $M - Pt, Cu, Pd, Ga, Zn, Ag, Al, Ti, In$ [1, 2], $La_3(CuMg_3)Cu_2$, $Gd_3(CuMg_3)Cu_2$ и четверной интерметаллид $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ [14]. К большому кристаллохимическому семейству MCu_9Mg_2-hP24 относятся интерметаллиды с $M - Y, La, Eu, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Dy, Ho, Tb$ [1, 2]. К семейству $YCu_4Mg-cF24$ относится интерметаллид $NdCu_4Mg-cF24$ [1, 2].

Таблица 2. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Mg1	6Mg + 2Cu + 4Y	12	46	108	194	336
Mg2	6Mg + 2Cu + 4Y	12	51	122	213	373
Mg3	9Mg + 1Cu + 2Y	12	46	118	224	364
Mg4	7Mg + 2Cu + 3Y	12	46	109	204	337
Mg5	6Mg + 2Cu + 4Y	12	47	104	207	359
Mg6	6Mg + 2Cu + 4Y	12	50	117	214	355
Mg7	2Mg + 4Cu + 6Y	12	48	106	216	356
Mg8	8Mg + 1Cu + 3Y	12	47	109	215	348
Cu1	5Mg + 4Y	9	42	100	202	345
Cu2	5Mg + 4Y	9	44	102	205	320
Cu3	6Mg + 3Y	9	41	103	206	343
Y1	8Mg + 5Cu + 2Y	15	45	117	224	375
Y2	9Mg + 4Cu + 2Y	15	48	114	211	350
Y3	11Mg + 3Cu + 3Y	17	57	132	237	375

Интерметаллиды $Y_5Cu_5Mg_8-oP36$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ и $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, кристаллохимических аналогов не имеют. Интерметаллид $Y_8Cu_8Mg_{32}-oC48$ имеет одного кристаллохимического аналога $Tb_8Cu_8Mg_{32}-oC48$ [1, 2].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ интерметаллидов, и моделирование самосборки кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ и $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, с целью определить их кластерные прекурсоры и провести моделирование кластерной самосборки кристаллических структур. Реконструкция процессов самосборки кристаллических структур этих соединений из кластеров-прекурсоров производится с целью определить строение первичной цепи, микрослоя и каркаса.

Работа продолжает исследования [15–19] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [20].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [20], 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 $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ приведены в табл. 1–3.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается

Таблица 3. $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Al1	2Al + 2Ni + 2 Ge + 6Y	12	46	106	208	336
Ni1	6Al + 3 Y	9	41	114	188	330
Ge1	3Al + 6 Y	9	47	105	209	330
Y1	6Al + 1Ni + 4Ge + 4Y	15	51	122	224	366

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.

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 $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$

Параметры элементарной ячейки: $a = 4.136 \text{ \AA}$, $b = 19.239 \text{ \AA}$, $c = 29.086 \text{ \AA}$, $V = 2314.45 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 104 атома.

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

Последовательность Вайкоффа для 19 кристаллографически независимых атомов $h^3 g f^{11} c^4$. Позиции с точечной симметрией $m2m$ занимают Mg1, Mg7, Cu3, Y2, остальные 15 атомов находятся в плоскости m . Определены значения КЧ атомов Mg равные 12, атомов Cu равные 9 и атомов Y равные 17, 15, 15 (табл. 1).

Установлены 52 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3 (7 вариантов), 4 (31 вариантов), 5 (14 варианта) (табл. 4). Определены 4 структурные единицы в виде тетраэдра $K4A = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4B = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4C = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$ (рис. 1).

Ниже рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров из 6 структурных единиц, в которой центральная цепь состоит из чередующихся кластеров $K4A + K6$ и две боковые цепи состоят из чередующихся кластеров $K4B + K4C$ (рис. 2).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании гексамеров с индексом связывания $Pc = 15$ в направлении короткой оси X . Расстояние между слоями определяет значение вектора трансляции $a = 4.136 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании двухслойных пакетов в направлении оси Y и Z .

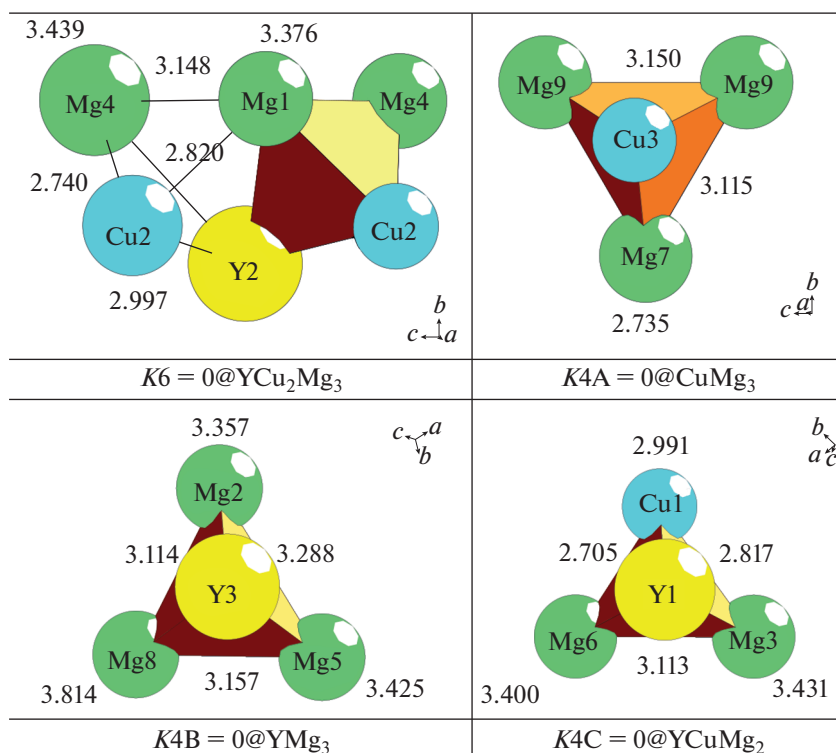


Рис. 1. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oC104. Структурные единицы. Цифры – длины связей атомов в Å.

Кристаллическая структура $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}$ -oC92

Параметры элементарной ячейки $a = 4.097 \text{ Å}$, $b = 19.279 \text{ Å}$, $c = 25.790 \text{ Å}$, $V = 2037.30 \text{ Å}^3$. В элементарной ячейке находятся 92 атома.

Пространственная группа $Cmcm$ (по. 63). Последовательность Вайкоффа для 14 кристаллографически независимых атомов $f^9 c^4 a$. Позицию $4a$ с точечной симметрией $2/m$ занимает атом Mg1, позиции $4c$ с симметрией $m2m$ занимают атомы Mg2, Mg5, Cu3, Y1, остальные 9 атомов находятся в плоскости m .

Определены значения КЧ атомов Mg равные 12, атомов Cu – 9 и атомов Y – 15 и 17 (табл. 2).

Установлены 27 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3 (7 вариантов), 4 (31 вариантов), 5 (14 варианта) (табл.5).

Определены три структурные единицы: тетраэдр $K4 = 0@YCuMg_2$ с симметрией m , кластер $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$ с симметрией m в виде сдвоенных тетраэдров YMg_3 , имеющих общее ребро Mg–Mg, и 9-атомный супратетраэдр $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$ с симметрией 2 состоящий из двух тетраэдров YMg_2Cu и двух тетраэдров YMg_3 , имеющих общие ребра Mg–Mg и Y–Cu (рис. 4).

Ниже рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров из 3 связанных структурных единиц $K4 + K6 + K9$ и атомов-спейсеров Y3 и Mg3 (рис. 5).

Таблица 4. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 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

3 структурные единицы

Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y3(1)(1@15)

4 структурные единицы

Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(0)(1)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(0)(1) Mg4(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Cu1(1)(1@9) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg4(1)(1@12) Cu1(0)(1)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg4(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Cu1(1)(1@9) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)

Таблица 4. Окончание

5 структурных единиц

ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)

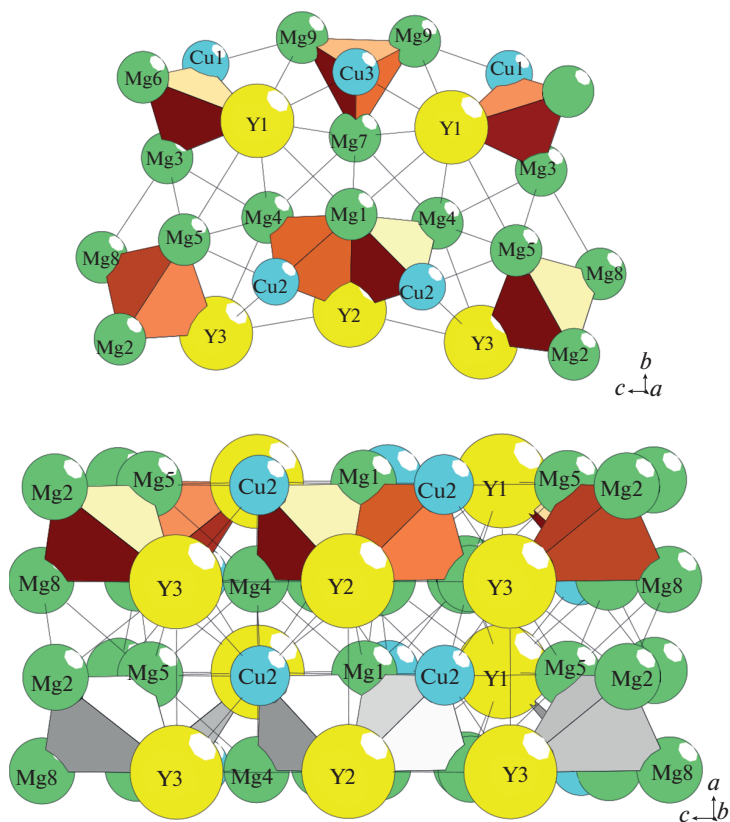


Рис. 2. Структурные единицы. Гексамер (сверху), двухслойный пакет из гексамеров (снизу).

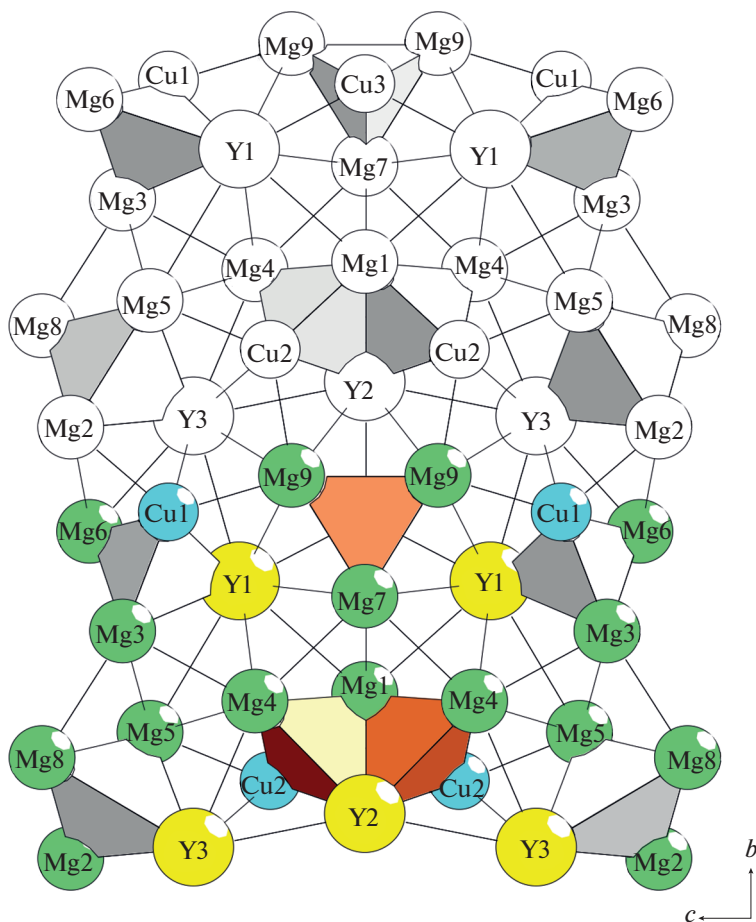


Рис. 3. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oC104. Слой из гексамеров.

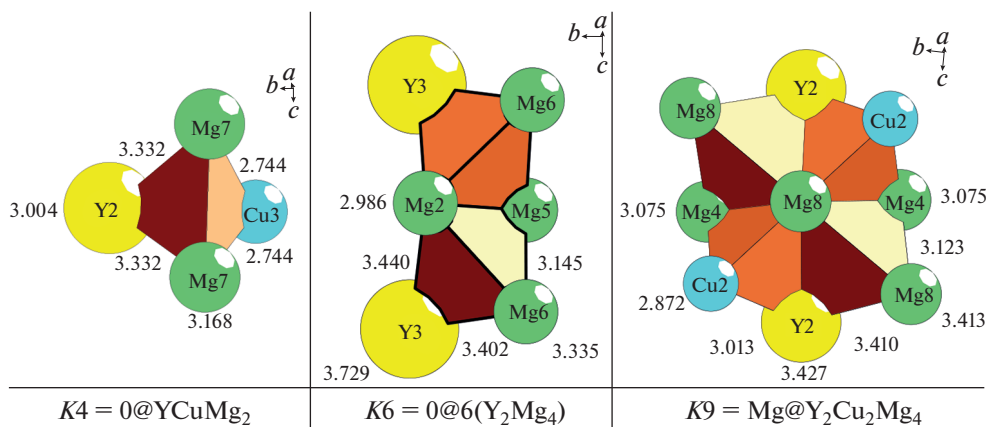


Рис. 4. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oC92. Структурные единицы.

Таблица 5. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами**3 структурные единицы**

$Cu_3(0)(1) Mg_6(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Cu_1(1)(1@9) Cu_2(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12) Mg_6(1)(1@12)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_1(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_4(1)(1@12)$
 $Mg_2(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Mg_4(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_4(1)(1@12)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12)$
 $ZA1(4b)(1)(0@14) Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12)$

4 структурные единицы

$Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$

5 структурных единиц

$Mg_5(0)(1) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_5(0)(1) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(0)(1) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$

Образование двухслойного пакета S_3^2 происходит при связывании тримеров в направлении короткой оси X . Расстояние между слоями определяет значение вектора трансляции $a = 4.097 \text{ \AA}$.

Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании двухслойных пакетов $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y (рис. 6) и Z .

Кристаллическая структура $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$

Параметры элементарной ячейки: $a = b = 6.948 \text{ \AA}$, $c = 4.156 \text{ \AA}$, $V = 173.785 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 9 атомов.

Пространственная группа $P-62m$ (по. 189) с симметрией частных позиций $-62m$ (1a, 1b), -6 (2c, 2d), $3m$ (2e), $m2m$ (3f, 3g) и др. Кратность общего положения 12.

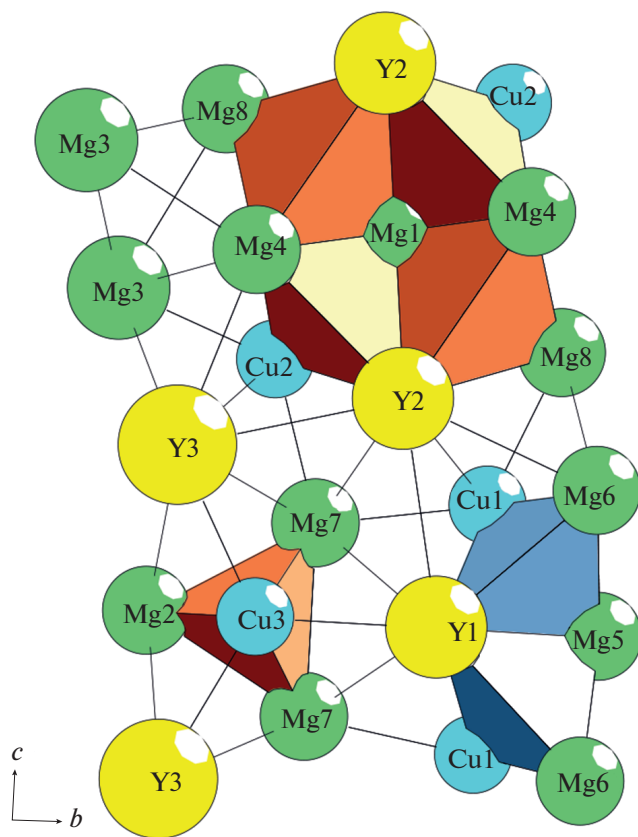


Рис. 5. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ - $oC92$. Тример из $K4 + K6 + K9$. Спейсеры Mg3 и Y3.

В элементарной ячейке $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ - $hP9$ находятся 9 атомов. В локальном окружении атома Ni и Ge находятся 9 атомов, атома Al – 12 атомов, атома Y – 15 атомов (табл. 3).

Установлены 8 вариантов разложения 3D атомной сетки $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ на кластерные структуры с участием атомов-спейсеров Ge и Ni (табл. 6).

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки 7-атомных кластеров-прекурсоров $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge (рис. 7).

Кластер-прекурсор. Центр кластера-прекурсора $K7$ находится в частной позиции $2c$ с точечной симметрией $g = 3m$. На трех гранях тетраэдра $NiAl_3$ расположены большие атомы Y, образующие связи с атомом Ni и двумя атомами Al (рис. 7). Атомы-спейсеры Ge связаны с атомами Y и Al (рис. 7).

Первичная цепь S_3^I . Самосборка первичных цепей из кластеров $K7$ происходит в направлении кратчайшей оси Z с индексом связанности $P = 12$ (рис. 8). Атомы-спейсеры Ge, расположенные между кластерами $K7$ увеличивают индекс связанности P до $12 + 4 = 16$. Расстояние между центрами кластеров $K7$ соответствует значению вектора трансляции $c = 4.156 \text{ \AA}$.

Таблица 6. $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ -hP9-hP9. Варианты кластерного представления с 2 структурными единицами

2 структурные единицы

Ni1(0)(1) Ge1(1)(1@9)

Ni1(1)(1@9) Ge1(0)(1)

Ni1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9)

ZA1(1b)(1)(0@11) Ge1(0)(1)

ZA1(1b)(1)(0@11) Ge1(1)(1@9)

ZA2(2c)(1)(0@11) Ni1(0)(1)

ZA2(2c)(1)(0@11) Ni1(1)(1@9)

ZA2(2c)(1)(0@11) ZA1(1b)(1)(0@11)

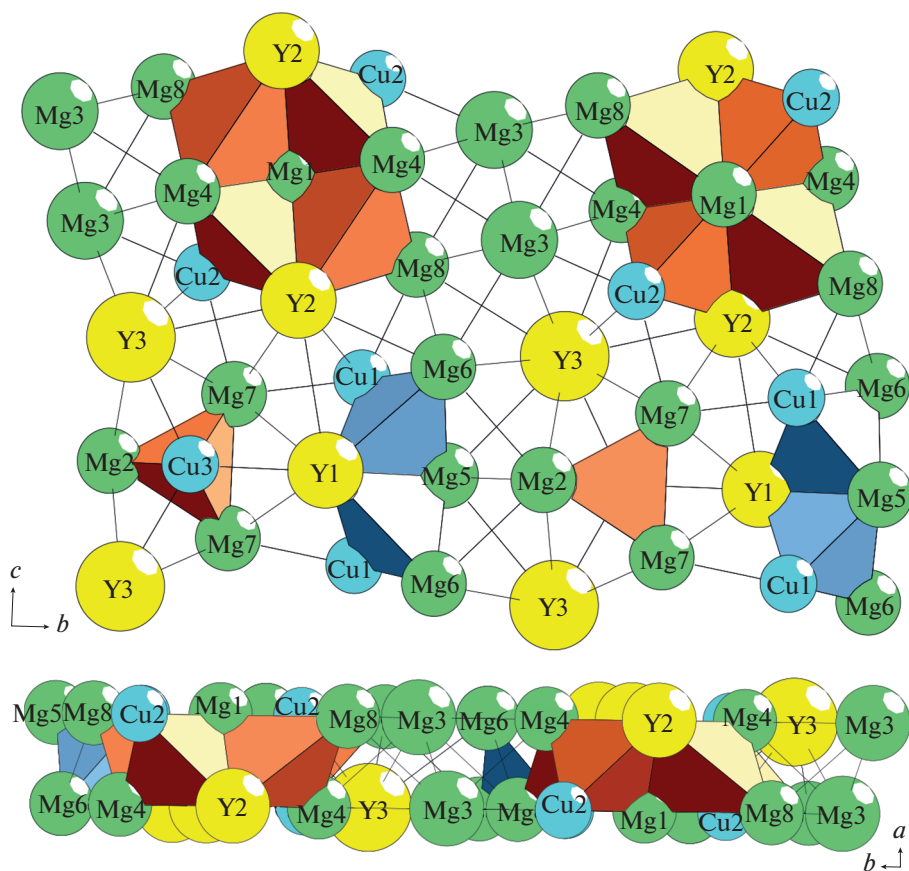


Рис. 6. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oc92. Слой из тримеров (две проекции).

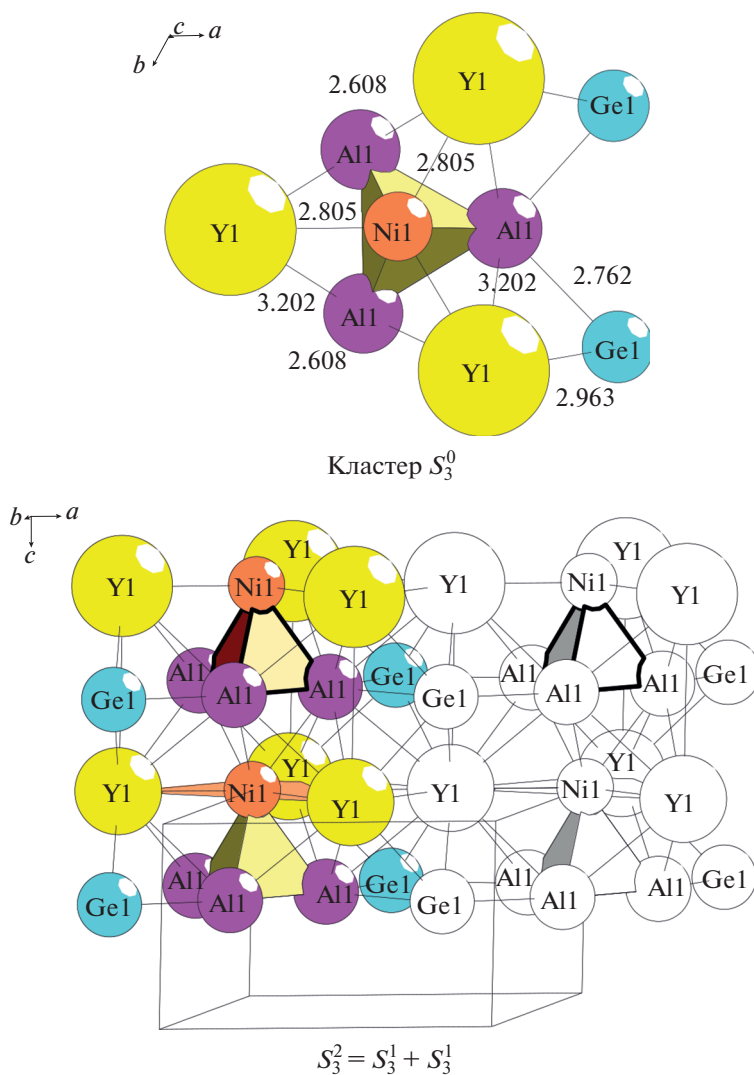


Рис. 7. $Y_3(NiAl_3)Ge-hP9$. Кластер $K7$ (сверху). Первичные цепи S_3^1 из кластеров $K7 + K7'$ (снизу).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости XZ (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров $K7$ из соседних цепей в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 6.948 \text{ \AA}$. В слое длина связей больших атомов $Y-Y$ равна $3.662 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Многократная 3D-конденсация микрокаркаса из восьми кластеров-прекурсоров приводит к самосборке макрокристаллической структуры.

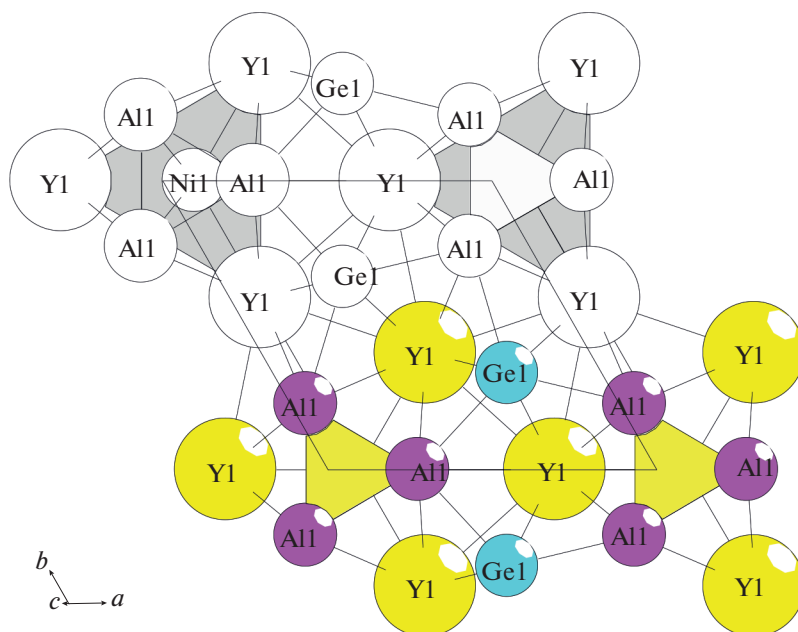


Рис. 8. $Y_3(NiAl_3)Ge-hP9$. Стадия самосборки каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров используя метод разложения 3D атомной сетки интерметаллидов на кластерные структуры (пакет программ TorosPro). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ определены 4 структурные единицы в виде тетраэдра $K4 = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$. Рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров. Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$ определены три кристаллографически независимые структурные единицы $K4 = 0@YCuMg_2$, $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$, $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$. Рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров и атомов-спейсеров Y и Mg. Для кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ определены образующих упаковки кластеры-прекурсоры $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур 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 ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

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. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Constitutional properties of the La–Cu–Mg system at 400 C // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 134–141.
4. Kinzhybalov V.V., Tyvanchuk A.T., Melnyk E.V., Rykhal R.M. The diagram of phase equilibria of the Al–Mg–La system at 400°C // Lviv. Derzh. Univ. Ser. Khim. 1988. V. 29. P. 17–18.
5. Mishra R., Hoffmann R.D., Poettgen R. Synthesis, crystal chemistry and physical properties of ternary intermetallic compounds An_2T_2X ($An = Pu, Am$; $X = In, Sn$; $T = Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh$) // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. 2001. V. 56. P. 239–244.
6. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Crystallochemistry of the novel two-layer RE Cu Mg₄ (RE = La, Tb) ternary compounds // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 134–141.
7. Giovannini M., Bauer E., Hilscher G., Lackner R., Michor H., Saccone A. Structure and Kondo properties of the novel compound Ce Cu₂ Mg // Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands). 2006. V. 378. P. 831–832.
8. Poettgen R., Fugmann A., Hoffmann R.D., Rodewald U.C., Niepmann D. Intermetallic cerium compounds with ordered U₃Si₂ type structure // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. 2000. V. 55 P. 155–161.
9. Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., de Negri S., Prochwicz W., Marciniak B., Rozycka-Sokolowska E. Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179 P.3073–3081.
10. Berger G., Weiss A. Ternary intermetallic phases with Heusler-phase type structure in the system Ag–Mg–RE (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) // J. of the Less-Common Metals. 1988. V. 142. P. 109–121.
11. De Negri S., Solokha P., Saccone A., Pavlyuk V. The Y–Cu–Mg system in the 0–66.7 at. % Cu concentration range: the isothermal section at 400 C // Intermetallics. 2009. V. 17 P. 614–621.
12. Solokha P., de Negri S., Pavlyuk V., Saccone A. Inhomogeneous 2D linear intergrowth structures among novel Y–Cu–Mg ternary compounds with yttrium/copper equiatomic ratio // Solid State Sciences. 2009. V. 11. P. 801–811.
13. Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., de Negri S., Prochwicz W., Marciniak B., Rozycka-Sokolowska E. Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3073–3081.
14. Zhao J.-T., Parthe E. Y₃ Ni Al₃ Ge₂, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe₂P type // Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun. 1990. V. 46. P. 2273–2276.
15. Ilyushin G.D. New Cluster Precursors – K₅ Pyramids and K₄ Tetrahedra – for Self-Assembly of Crystal Structures of Mn₄(ThMn₄)(Mn₄)-tI26, Mn₄(CeCo₄)(Co₄)-tI26, and MoNi₄-tI10 Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Iss. 7. P. 1088–1094.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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. Iss. 7. P. 1075–1087.
20. 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.