

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. Гребенщикова 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 \AA^3 для $Y_3(CuMg_3)Cu_2-hP9$ до 2314.4 \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 $M - Pt, Cu, Pd, Ga, Zn, Ag, Al, Tl, In$ [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 .

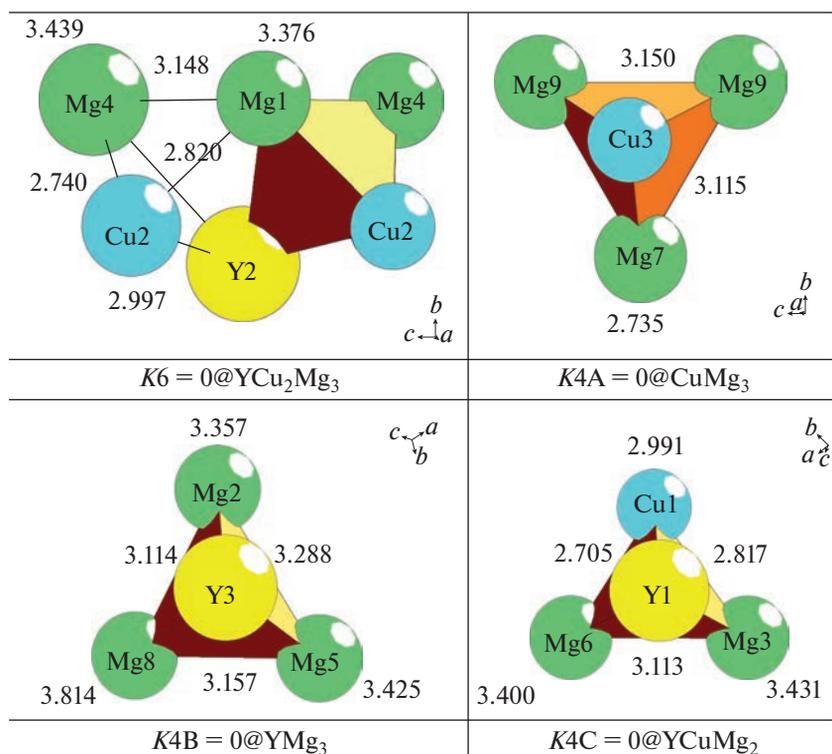


Рис. 1. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ - $oC104$. Структурные единицы. Цифры – длины связей атомов в Å.

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

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

Пространственная группа Smc (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 вариант), 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. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -*o*C104. 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)

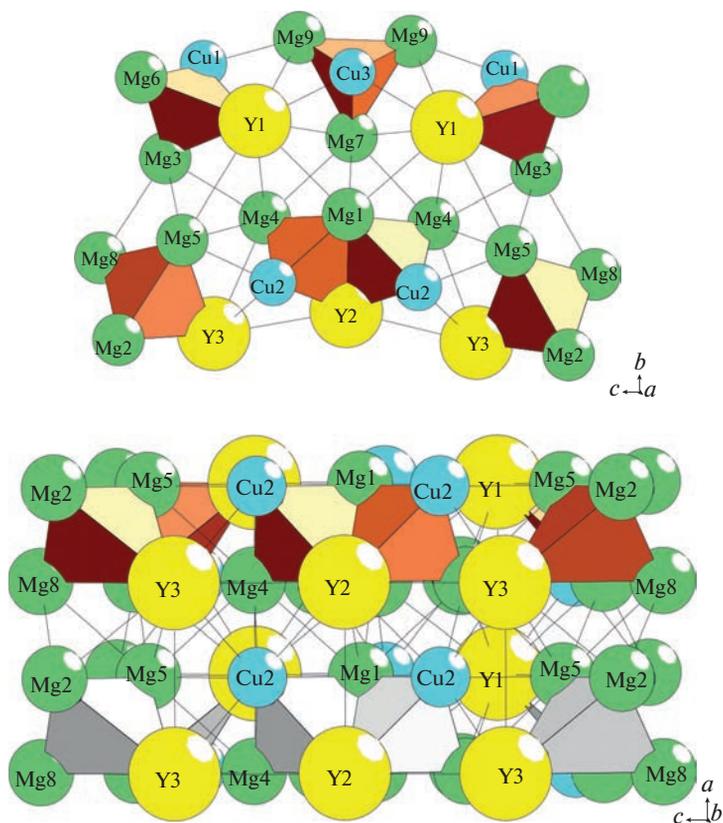


Рис. 2. Структурные единицы. Гексамер (сверху), двухслойный пакет из гексамеров (снизу).

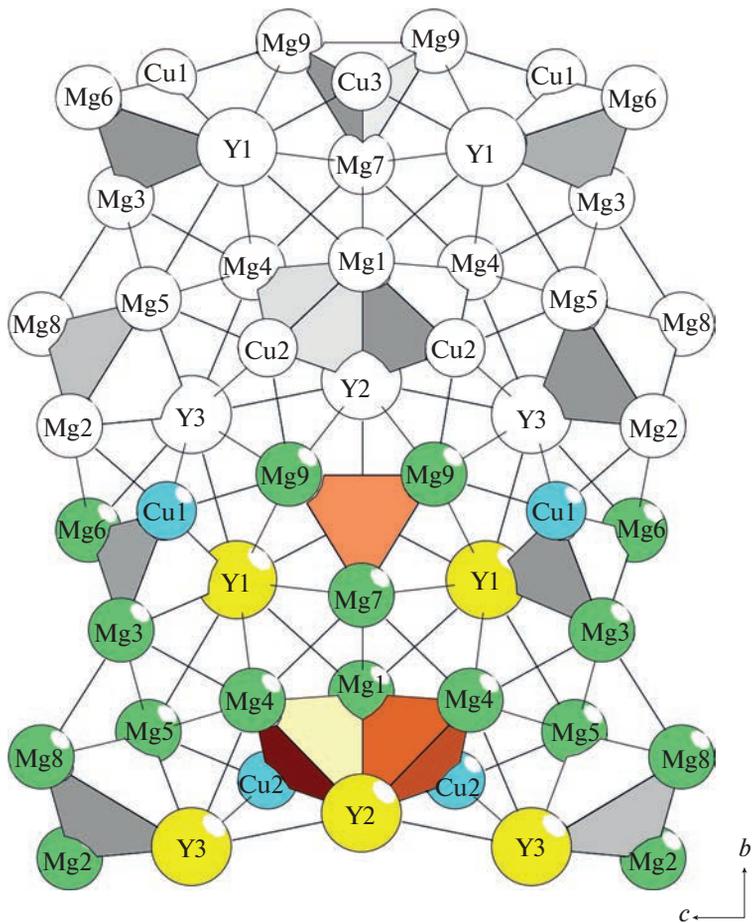


Рис. 3. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-\sigma C104$. Слой из гексамеров.

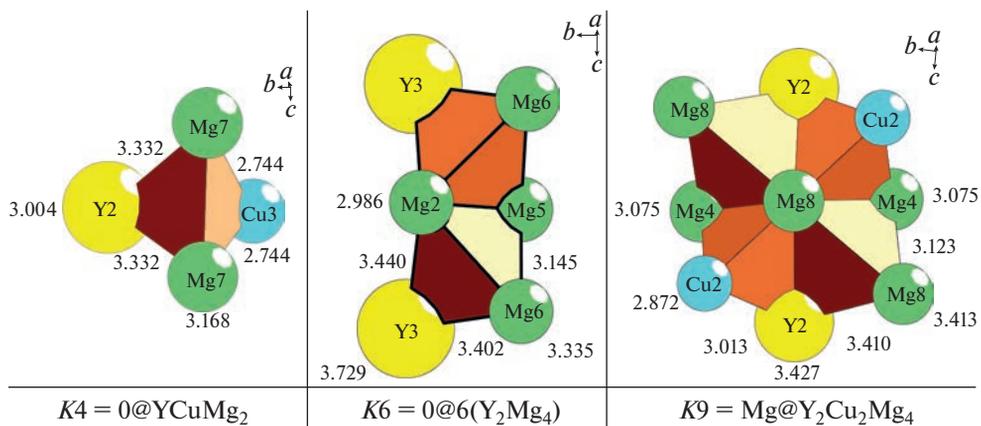


Рис. 4. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-\sigma C92$. Структурные единицы.

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

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

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.

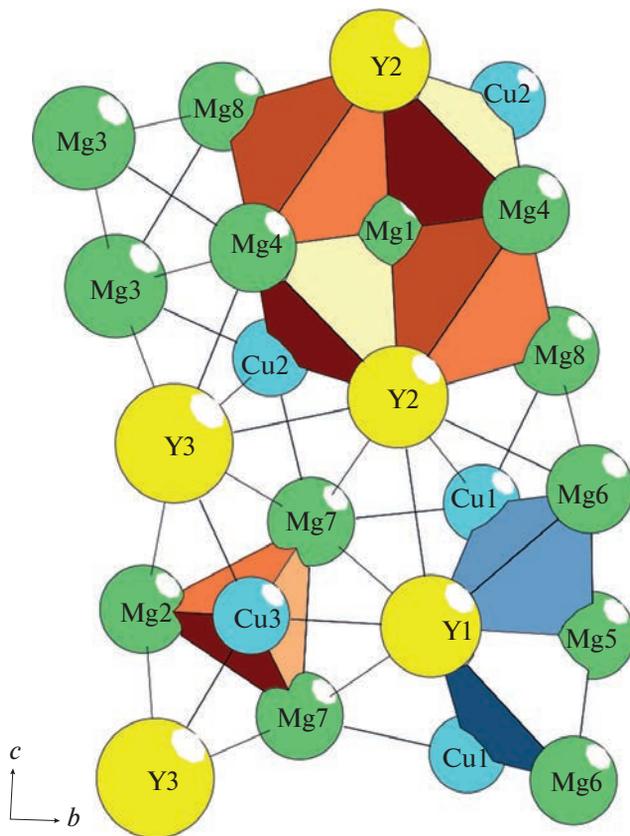


Рис. 5. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -*oC92*. Тример из $K4 + K6 + K9$. Спейсеры Mg3 и Y3.

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 сетке $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ 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_3^1 . 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)

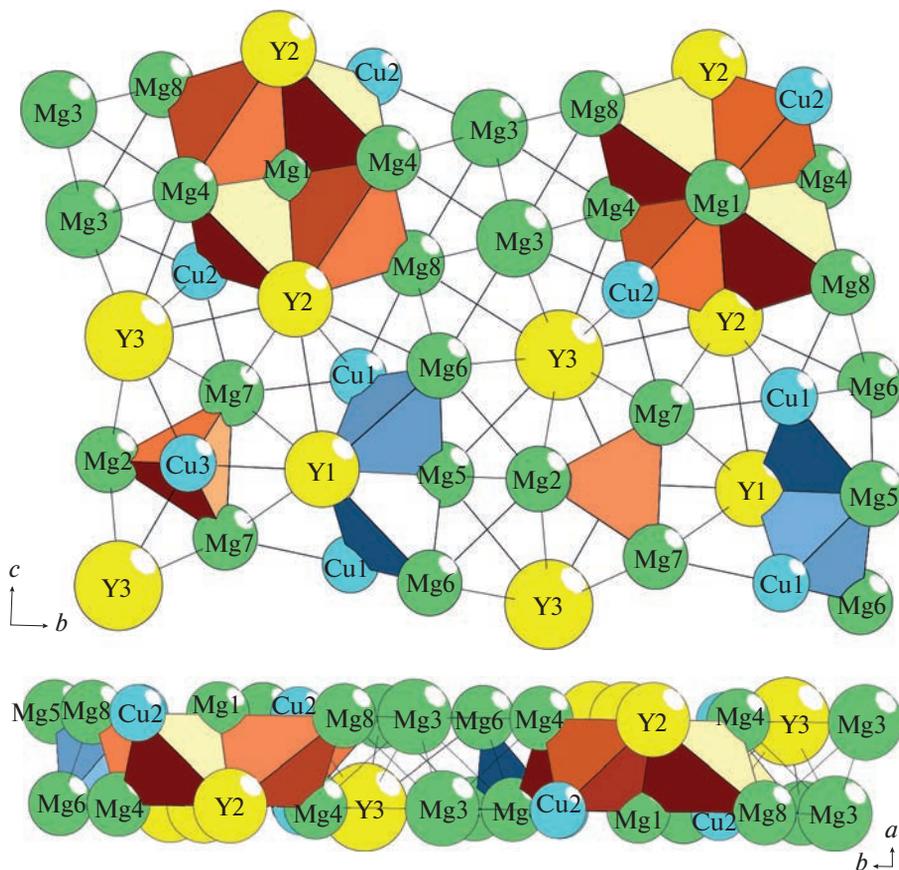


Рис. 6. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oC92. Слой из тримеров (две проекции).

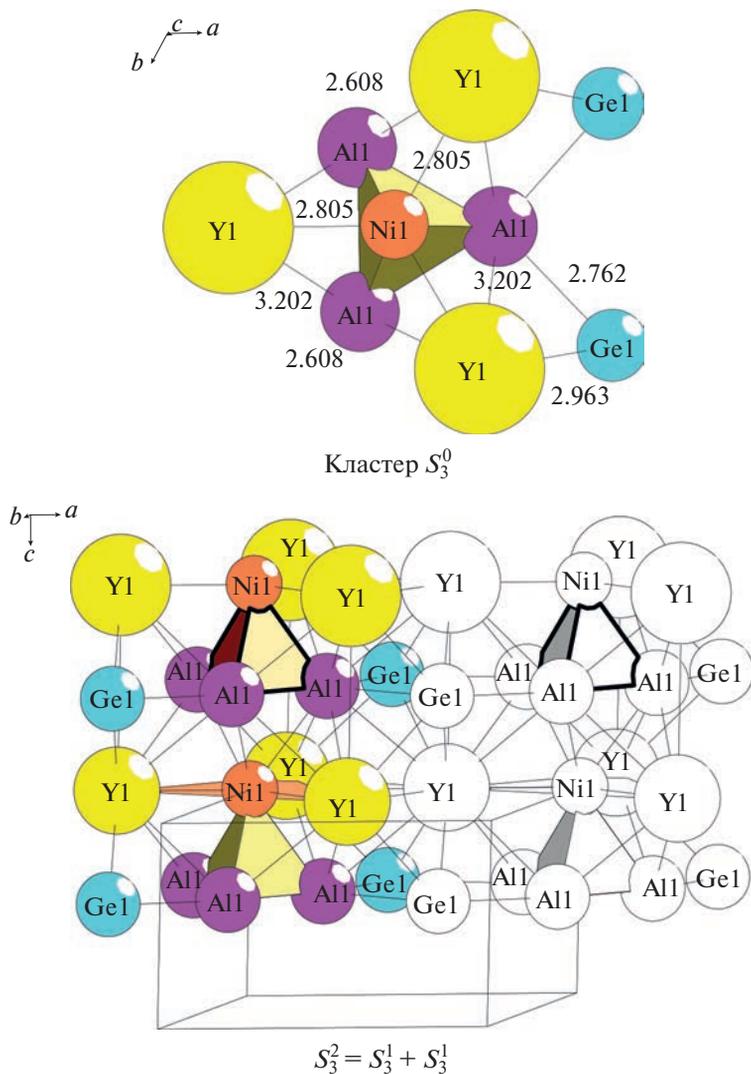


Рис. 7. $Y_3(NiAl_3)Ge-hP9$. Кластер $K7$ (сверху). Первичные цепи S_3^1 из кластеров $K7 + K7$ (снизу).

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 \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.

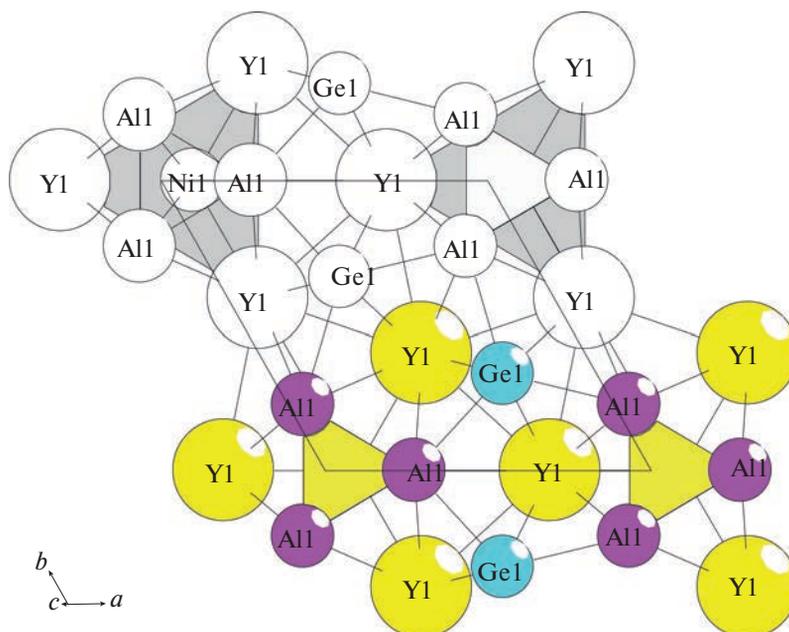


Рис. 8. $Y_3(NiAl_3)Ge-hP9$. Стадия самосборки каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров используя метод разложения 3D атомной сетки интерметаллидов на кластерные структуры (пакет программ ToposPro). 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 → слой → 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)-t126, Mn₄(CeCo₄)(Co₄)-t126, and MoNi₄-t110 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.