

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
108-АТОМНЫЙ ТРЕХСЛОЙНЫЙ ИКОСАЭДРИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР
0@12(Ga₁₂)@24(Na₁₂Ga₁₂)@72(Rb₄Na₈Ga₆₀) И 44-АТОМНЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ
ИКОСАЭДРИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР 0@12(Ga₁₂)@32(Na₂₀Ga₁₂) ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Rb₂₄Na₂₀₀Ga₆₉₆-oF920**

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

²Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский государственный технический университет,
Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

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

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

Поступила в редакцию 13.12.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TOPOS) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры Rb₂₄Na₂₀₀Ga₆₉₆-oF920 (пр. гр. *Fmmm*, $V = 17\,837\text{ \AA}^3$). Число вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 12 составило 9565 варианта. Установлены два каркас-образующих икосаэдрических кластера *ico*-K108 и *ico*-K44. Трехслойный 108-атомный нанокластер *ico*-K108 имеет химический состав оболочек 0@12(Ga₁₂)@24(Na₁₂Ga₁₂)@72(Rb₄Na₈Ga₆₀), диаметр 17 Å и симметрию $g = m\bar{3}m$. Двухслойный 44-атомный нанокластер *ico*-K44 имеет химический состав оболочек 0@12(Ga₁₂)@32(Na₂₀Ga₁₂), диаметр 11 Å и симметрию $g = 2/m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры Rb₂₄Na₂₀₀Ga₆₉₆-oF920 из нанокластеров-прекурсоров *ico*-K108 и *ico*-K44 в виде: первичная цепь → микрослой → микрокаркас. В больших пустотах 3D каркаса расположены атомы-спейсеры Rb и связанные группы из атомов Ga в виде цепей.

Ключевые слова: самосборка кристаллических структур, структурный тип Rb₂₄Na₂₀₀Ga₆₉₆-oF920, икосаэдрический трехслойный кластер-прекурсор 0@12(Ga₁₂)@24(Na₁₂Ga₁₂)@72(Rb₄Na₈Ga₆₀), икосаэдрический двухслойный кластер-прекурсор 0@12(Ga₁₂)@32(Na₂₀Ga₁₂)

DOI: 10.1134/S0132665119030090

ВВЕДЕНИЕ

В тройных системах *M*-Na-Ga [1, 2] где *M* – K, Rb, установлено образование тройных интерметаллических соединений K₂₄Na₇₈Ga₂₈₆-hR399 с пр. гр. $R\bar{3}m$ и $V = 8109\text{ \AA}^3$ [3, 4], Rb₂₄Na₂₀₀Ga₆₉₆-oF920 с пр. гр. *Fmmm* и $V = 18\,527\text{ \AA}^3$ [5]. По кристаллохимической сложности строения эти соединения сравнимы с двойными интерметаллическими соединениями Na₇Ga₁₃-hR360 с пр. гр. $R\bar{3}m$ и $V = 7550\text{ \AA}^3$ [6], Na₇Ga₁₃-oP240, *Pnma*

и $V = 5074 \text{ \AA}^3$ [7], $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}\text{-oP244}$, $Pnma$ и $V = 5052 \text{ \AA}^3$ [8]. Все перечисленные выше двойные и тройные интерметаллические соединения не имеют кристаллохимических аналогов [1, 2, 9, 10].

Для ромбического интерметаллида $\text{Rb}_{24}\text{Na}_{200}\text{Ga}_{696}\text{-oF920}$ [5] предложены простые каркас-образующие структурные единицы: 12-атомные икосаэдрические кластеры $ico\text{-Ga}_{12}$ и 21-атомные кластеры из двух икосаэдров, связанных по грани. Для тригонального интерметаллида $\text{Na}_{26}\text{K}_8\text{Ga}_{99}\text{-hR399}$ [3, 4] приняты каркас-образующие структурные единицы: икосаэдрические кластеры $ico\text{-Ga}_{12}$ и 28-атомные кластеры из трех икосаэдров, связанных по граням. Пустоты в каркасах занимают атомы Na, K и Rb [3–5].

В настоящей работе с помощью пакета программ ToposPro [11] проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Rb}_{24}\text{Na}_{200}\text{-Ga}_{696}\text{-oF920}$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллической структуры интерметаллида из нанокластеров-прекурсоров $ico\text{-K108}$ и $ico\text{-K44}$ в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас.

Работа продолжает исследования [12–19] 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 [11], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (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 в 3D-сетках приведены в табл. 1, в которой жирным шрифтом выделено число соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Все атомы характеризуются различными наборами координационных последовательностей $\{N_k\}$, следовательно, все атомы топологически (и функционально) различны.

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 кластеров-прекурсоров. При этом кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняются кластерами-спейсерами (состоящими из небольшого числа атомов). Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции. Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Алгоритм реализован в комплексе программ ToposPro [11].

Самосборка кристаллической структуры $\text{Rb}_{24}\text{Na}_{200}\text{Ga}_{696}$. Использованный метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [12]. 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-й уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Таблица 1. Локальное окружение атомов Rb, Na, Ga и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
Na1	5Na + 12Ga	17	55	123	221	352
Na2	2Na + 12Ga	14	42	97	201	329
Na3	3Na + 14Ga + 1Rb	18	53	116	228	357
Na4	4Na + 12Ga	16	52	116	225	355
Na5	4Na + 14Ga	18	54	118	223	362
Na6	4Na + 13Ga	17	51	114	230	366
Na7	3Na + 12Ga + 1Rb	16	48	101	205	351
Na8	3Na + 12Ga	15	44	98	222	350
Na9	4Na + 12Ga	16	48	97	226	370
Ga1	3Na + 6Ga + 2Rb	11	48	112	201	331
Ga2	3Na + 6Ga + 1Rb	10	44	110	201	319
Ga3	3Na + 6Ga + 1Rb	10	44	110	201	320
Ga4	5Na + 6Ga	11	43	112	208	339
Ga5	4Na + 6Ga	10	41	104	189	317
Ga6	4Na + 6Ga	10	45	112	206	316
Ga7	5Na + 6Ga	11	49	114	207	335
Ga8	5Na + 6Ga	11	45	114	213	341
Ga9	3Na + 6Ga + 2Rb	11	48	109	191	325
Ga10	4Na + 6Ga	10	43	104	190	316
Ga11	3Na + 7Ga + 1Rb	11	46	105	196	332
Ga12	6Na + 4Ga	10	53	122	207	344
Ga13	5Na + 5Ga + 1Rb	11	55	125	208	352
Ga14	2Na + 6Ga	8	33	88	182	305
Ga15	3Na + 6Ga	9	37	96	190	321
Ga16	3Na + 6Ga	9	41	119	211	318
Ga17	2Na + 6Ga	8	35	96	181	298
Ga18	2Na + 6Ga + 1Rb	9	46	110	209	328
Ga19	8Ga + 2Rb	10	42	107	190	321
Ga20	6Na + 4Ga	10	51	117	208	331
Ga21	3Na + 6Ga	9	34	92	190	312
Ga22	3Na + 6Ga	9	36	103	195	307
Ga23	6Ga + 3Rb	9	47	116	200	340
Ga24	4Na + 6Ga	10	36	96	183	310
Ga25	5Na + 6Ga	11	50	108	202	346
Ga26	5Na + 6Ga	11	47	111	206	338
Ga27	5Na + 6Ga	11	46	114	203	330
Ga28	4Na + 6Ga	10	40	96	187	306
Ga29	2Na + 7Ga + 2Rb	11	48	101	184	333
Ga30	6Na + 4Ga	10	52	117	210	321
Ga31	2Na + 8Ga	10	40	115	207	298
Rb1	2Na + 15Ga + 1Rb	18	56	118	233	380
Rb2	2Na + 16Ga + 3Rb	21	64	122	238	408

Примечание. Жирным шрифтом выделено КЧ атомов.

Таблица 2. Атомы, формирующие икосаэдрический кластер 0@12 и 24- и 72-атомные оболочки

Кластер 0@12(Ga ₁₂)@24(Na ₁₂ Ga ₁₂)@72(Rb ₄ Na ₈ Ga ₆₀)		
икосаэдрический кластер 0@12	24-атомная оболочка	72-атомная оболочка
4 Ga14	4 Ga17	8 Ga1
4 Ga21	4 Ga22	8 Ga2
4 Ga24	4 Ga28	4 Ga23
	8 Na2	8 Ga3
	4 Na7	8 Ga5
		4 Ga15
		8 Ga9
		8 Ga10
		4 Ga29
		8 Na3
		4 Rb2

Всего 108 атомов

Кристаллографические данные. Параметры орторомбической ячейки: $a = 25.086$, $b = 46.036$, $c = 16.043$ Å. $V = 18\,527$ Å³. Последовательность Вайкоффа $p^{17}o^{10}n^4m^7kh^2g$.

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (но. 69) характеризуется элементами с точечной симметрией: $g = m\bar{3}m$ (4a, 4b), $g = 2/m$ (8c, 8d, 8e), 222 (8f) и др.

В табл. 1 приведено локальное окружение атомов Rb, Na, Ga и значения их координатных последовательностей в 3D атомной сетке. Кристаллическая структура характеризуется большим набором из 42 кристаллографически независимых атомов, из них два атома Rb с КЧ = 18 и 21, девять атомов Na с КЧ = 14, 15, 16, 17, 18 и тридцать один атом Ga с КЧ = 8, 9, 10, 11.

Число вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 12 составило 9565 варианта.

Установлены три икосаэдрических кластера *ico*-Ga₁₂ (0@12), их центры занимают высокосимметричные позиции 4b, 8c и 8e. Кластеры *ico*-Ga₁₂ с центрами в позициях 4b и 8c (рис. 1) являются темплатами, на которых происходит образование трехслойных и двухслойных икосаэдрических кластеров *ico*-K108 и *ico*-K44 (рис. 2, 3). Кластеры *ico*-Ga₁₂ с центрами в позициях 8e характеризуют механизм связывания кластеров *ico*-K108.

Икосаэдрические кластеры *ico*-K108 (табл. 2) и *ico*-K44 (табл. 3) являются каркасообразующими кластерами. В больших пустотах каркаса расположены атомы-спейсеры Rb с КЧ = 21 и атомы Ga.

Кластер ico-K08. Трехслойный 108-атомный нанокластер *ico*-K108 имеет химический состав 0@12(Ga₁₂)@24(Na₁₂Ga₁₂)@72(Rb₄Na₈Ga₆₀), диаметр 17 Å и симметрию $g = m\bar{3}m$. Вторая 24-атомная оболочка имеет химический состав оболочки Na₁₂Ga₁₂, третья – из 72 атомов имеет химический состав оболочки Rb₄Na₈Ga₆₀. В оболочке 60 атомов Ga расположены, как и атомы углерода C в фуллерене C₆₀. Оболочки Ga₆₀ спонтанно образуются из

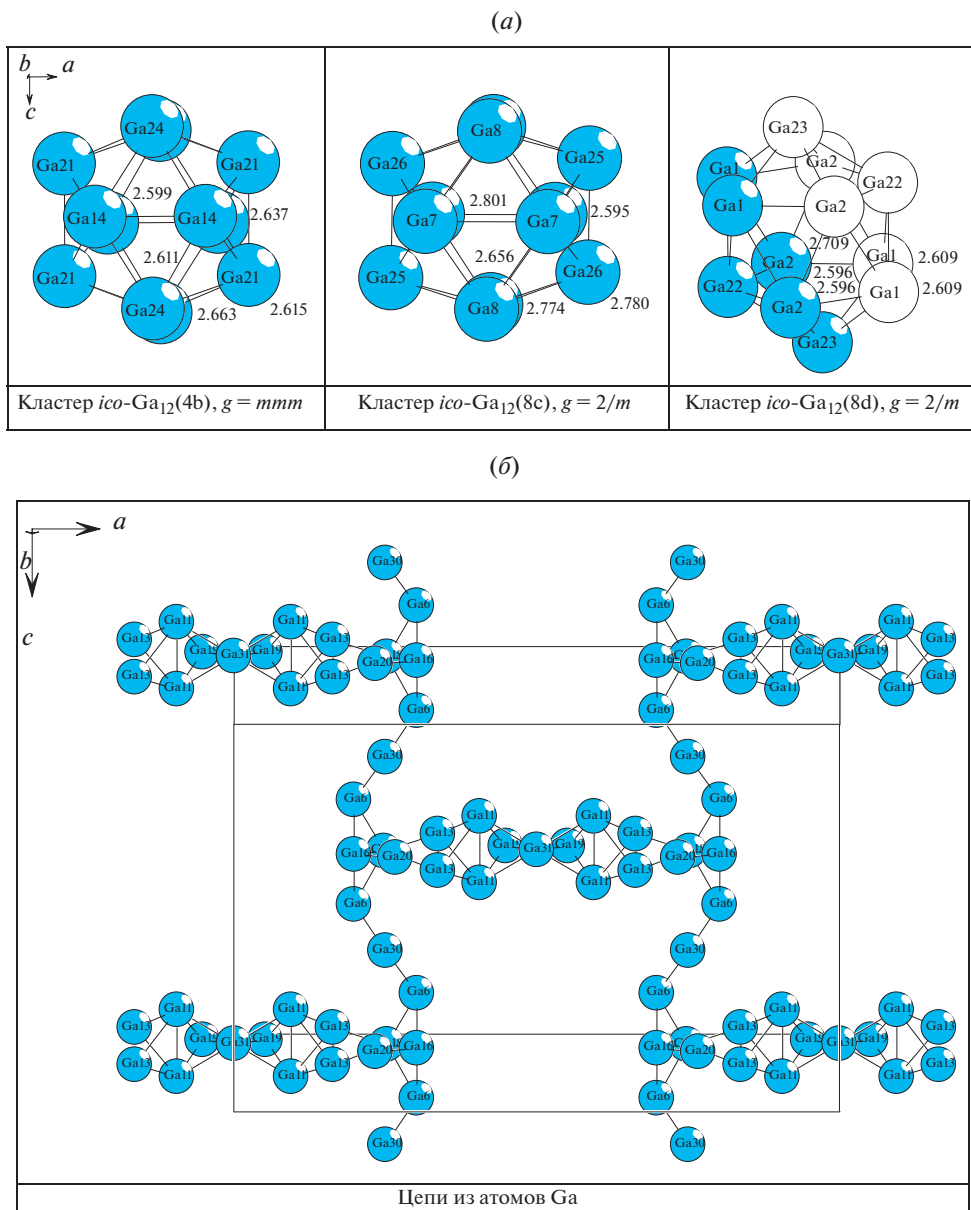


Рис. 1. Кластерные структуры. Числа указывают длины связей атомов в Å.

12 пятиатомных кольцевых кластеров Ga₅ (рис. 3). Позиции над шестиугольниками Ga₆ занимают 8 атомов Na и 4 атома Rb, образующие по шесть связей с атомами Ga (рис. 3).

Кластер *ico*-K44. Двухслойный 44-атомный нанокластер *ico*-K44 имеет химический состав оболочек 0@12(Ga₁₂)@32(Na₂₀Ga₁₂), диаметр 11 Å и симметрию $g = 2/m$.

Самосборка кристаллической структуры. Супраполиэдрический кластер. Образован из трех икосаэдрических кластеров *ico*-K108 + 2 *ico*-K44 (рис. 4).

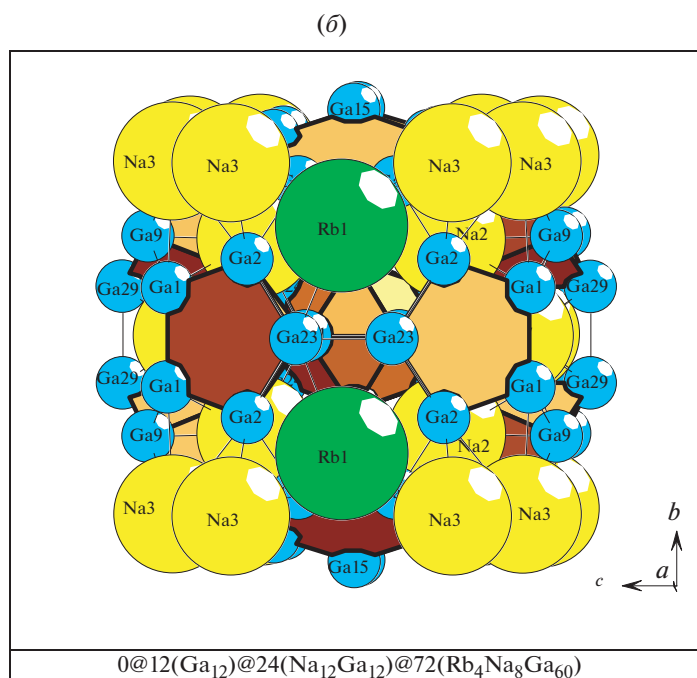
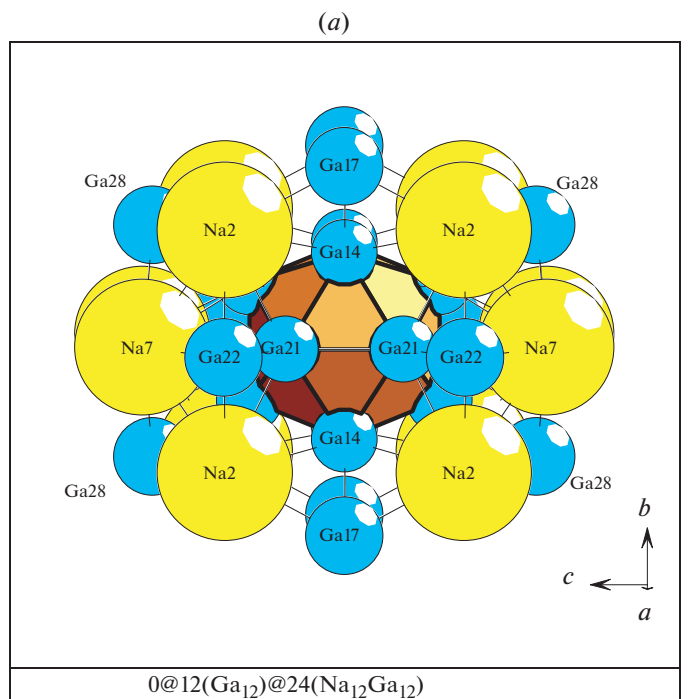


Рис. 2. Двухслойный кластер (а) и трехслойный кластер (б).

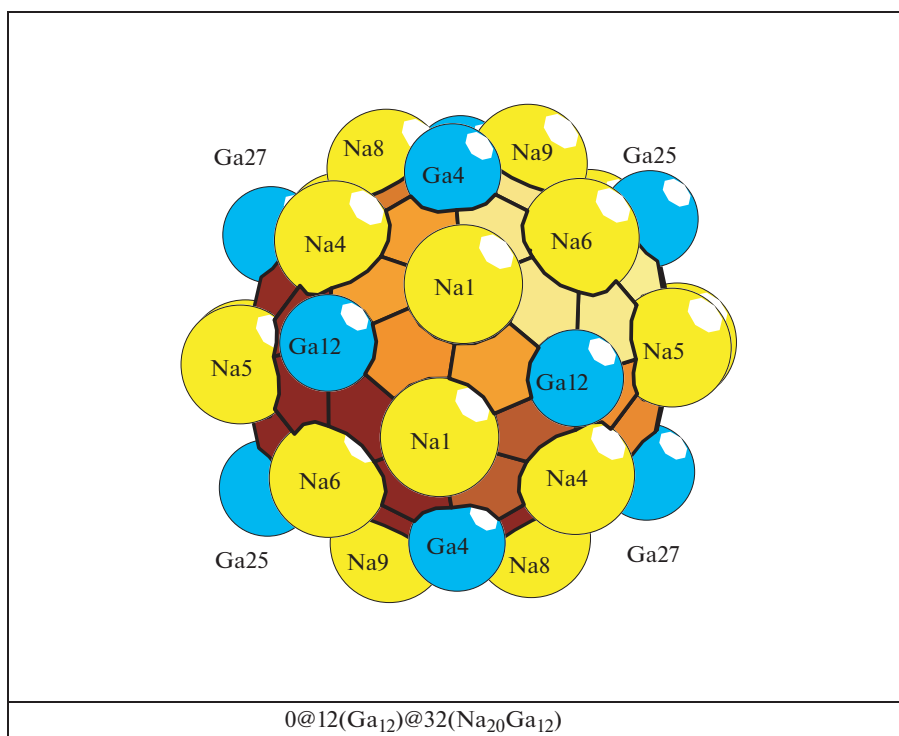


Рис. 3. Двухслойный кластер.

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей из супракластеров происходит в направлении диагонали $a + c$ (рис. 5).

Слой. Образование слоя S_3^2 происходит при комплементарном связывании первичных цепей со сдвигом (рис. 6). В центре слоя происходит локализация атомов-спейсе-

Таблица 3. Атомы, формирующие икосаэдрический кластер 0@12 и 32 – атомную оболочку

Кластер 0@12(Ga ₁₂)@32(Na ₂₀ Ga ₁₂)	
икосаэдрический кластер 0@12	32-атомная оболочка
2 Ga25	4 Ga4
2 Ga26	4 Ga12
4 Ga7	2 Ga27
4 Ga8	2 Ga4
	4 Na1
	4 Na4
	4 Na5
	4 Na6
	2 Na8
	2 Na9

Всего 44 атома

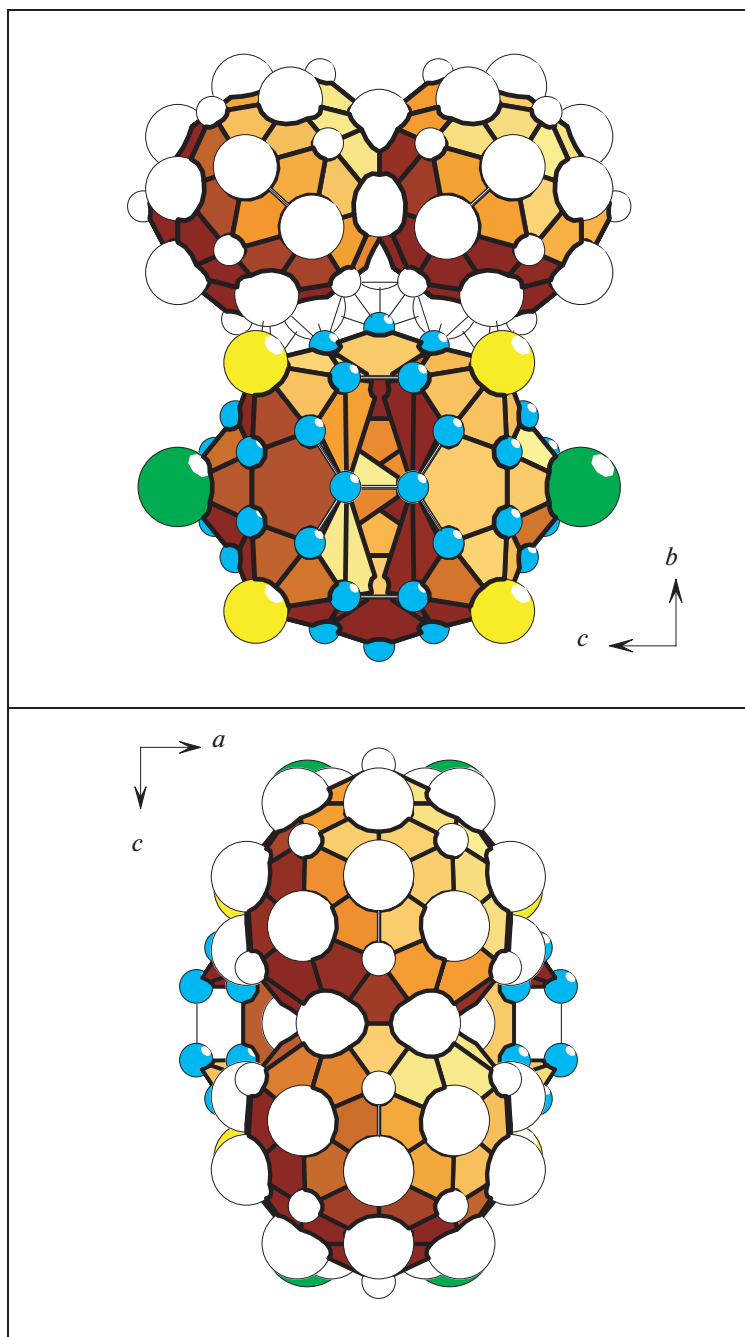


Рис. 4. Механизм комплементарного связывания кластеров *ico-K108* + 2 *ico-K44* (две проекции).

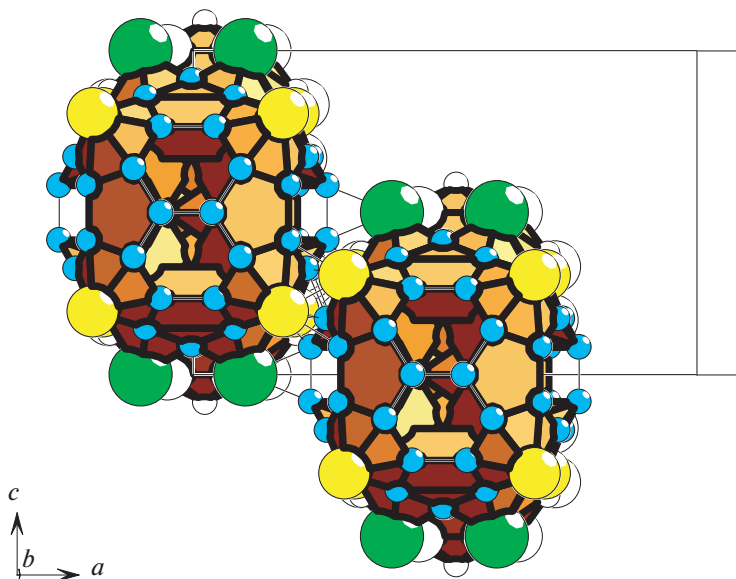


Рис. 5. Механизм связывания супракластеров из *ico*-K108 + 2 *ico*-K44 при образовании первичной цепи.

ров Rb с КЧ = 21 и атомов Ga. Расстояние между центрами супракластеров определяет значение векторов трансляции $a = 25.086$ и $c = 16.043 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса. 3D каркасная структура S_3^3 формируется при связывании слоев в направлении оси Y (рис. 7). В больших пустотах 3D каркаса расположены атомы-спейсеры Rb и связанные группы из атомов Ga в виде цепей (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом разложения 3D атомной сетки на кластерные структуры установлены два каркас-образующих икосаэдрических кластера *ico*-K108 и *ico*-K44. Трехслойный 84-атомный нанокластер *ico*-K108 имеет химический состав оболочек $0@12(\text{Ga}_{12})@24(\text{Na}_{12}\text{Ga}_{12})@72(\text{Rb}_{12}\text{Ga}_{60})$, диаметр 17 \AA и симметрию $g = mmm$. Двухслойный 44-атомный нанокластер *ico*-K44 имеет химический состав оболочек $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Rb}_{20}\text{Ga}_{12})$ и соответствует кластеру Бергмана с симметрией $g = 2/m$.

В больших пустотах 3D каркаса расположены атомы-спейсеры Rb и связанные группы из атомов Ga в виде цепей.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров *ico*-K108 в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас.

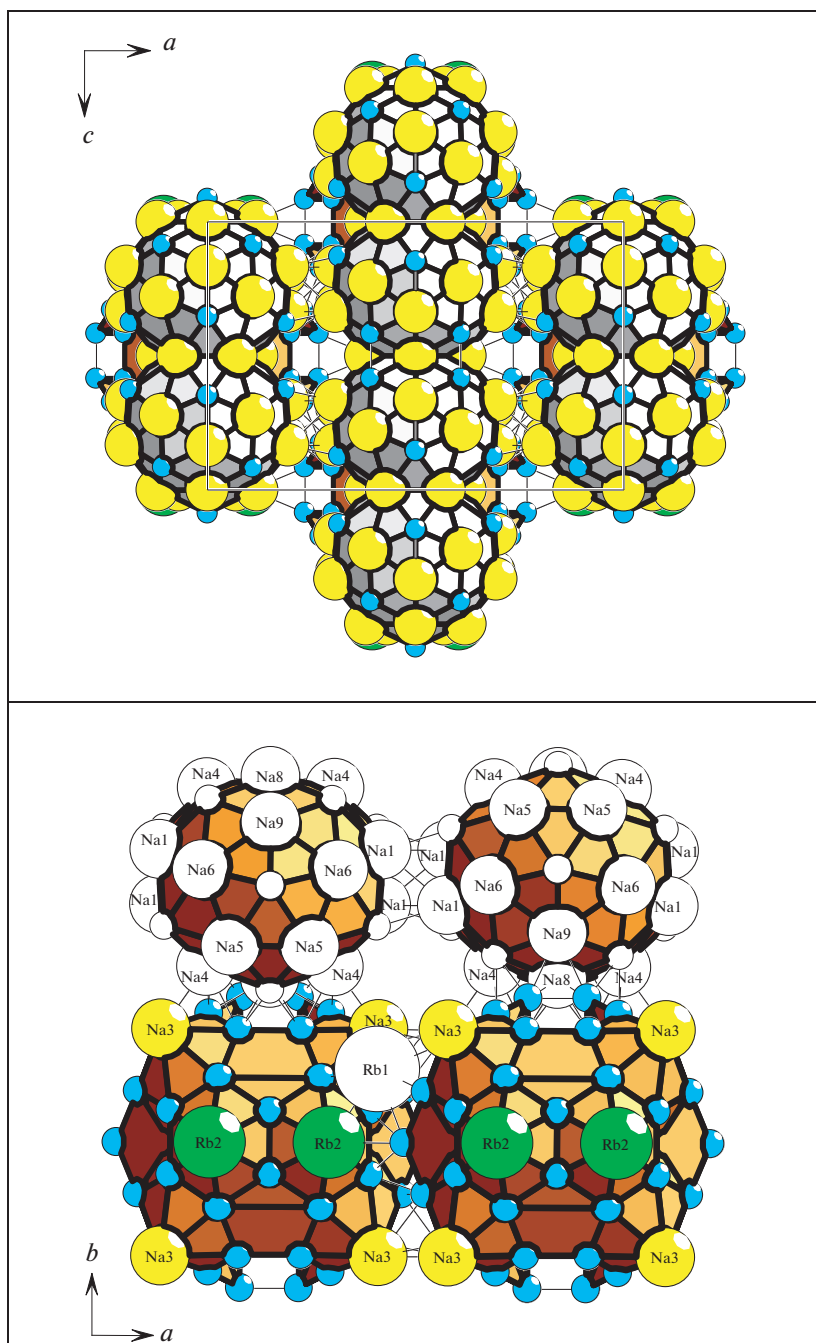


Рис. 6. Механизм связывания первичных цепей при образовании слоя (две проекции).

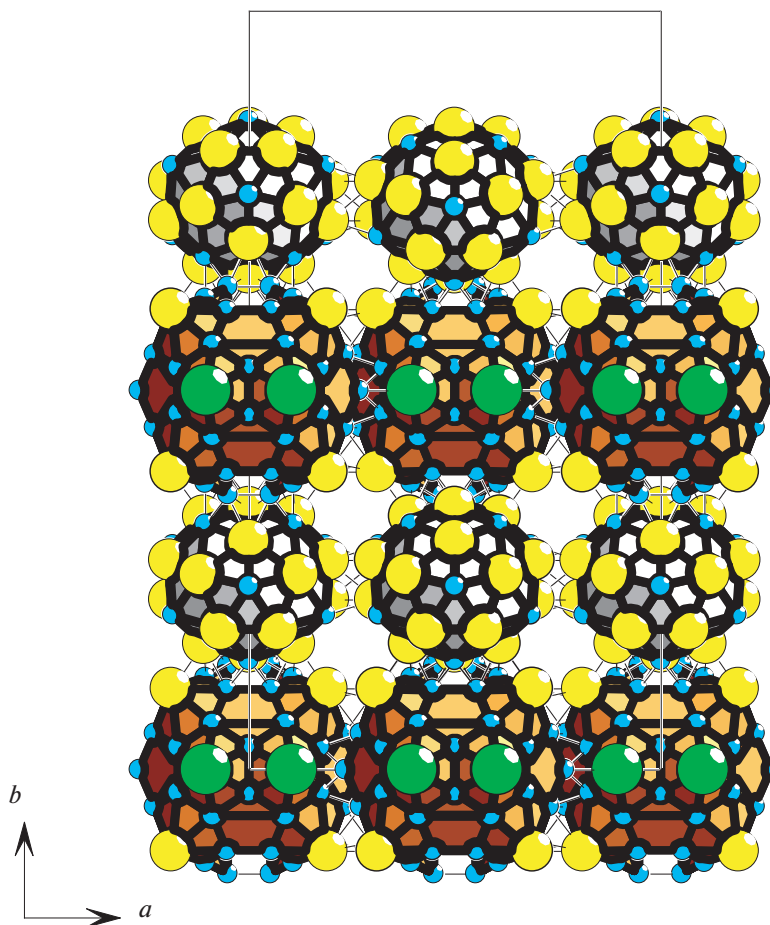


Рис. 7. Механизм связывания слоев при образовании каркаса.

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), USA. 2018/1.
3. Belin C., Charbonnel M. A new intermetallic phase $K_4Na_{13}Ga_{49.57}$: Synthesis and X-ray crystal structure // J. Solid State Chem. 1986. V. 64. P. 57–66. doi.org/10.1016/0022-4596(86)90121-0
4. Flot D., Vincent L., Tillard-Charbonnel M., Belin C. $Na_{13}K_4Ga_{47.45}$: a new sodium potassium gallide phase containing trimeric icosahedral gallium clusters // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. 1998. V. 54(2). P. 174–175. doi.org/10.1107/S0108270197015977
5. Charbonnel M., Belin C. Synthesis and X-ray crystal structure of the new nonstoichiometric phase $Rb_{0.60}Na_{6.25}Ga_{20.02}$ // J. Solid State Chemistry. 1987. V. 67. P. 210–218. doi.org/10.1016/0022-4596(87)90356-2
6. Frank-Cordier U., Cordier G., Schaefer H. Die Struktur des Na_7Ga_{13} – I und ein Konzept zur bindings – maessigen Deutung. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. 1986. 1982. V. 37. P. 119–126.

7. Frank-Cordier U., Cordier G., Schaefer H. Neue Ga-Cluster-Verbaende im $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ – II. Zeitschrift fuer naturforschung, Teil B. Anorganische chemie, organische chemie. 1982. V. 37. P. 127–135.
8. Ling R.G., Belin C. Structure of the intermetallic compound $\text{Na}_{27}\text{Ga}_{39}$ (ca. 36.07% Na) // Acta Crystallographica B. 1982. V. 38. P. 1101–1104. doi.org/10.1107/S0567740882005068
9. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. New types of multishell nanoclusters with a frank-kasper polyhedral core in intermetallics // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 5714–5724. dx.doi.org/10.1021/ic2005024
10. Pankova A.A., Akhmetshina T.G., Blatov V.A., Proserpio D.M. A collection of topological types of nanoclusters and its application to icosahedra-based intermetallics // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 13. P. 6616–6630. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00960
11. 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. http://topospro.com/10.1021/cg500498k.
12. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
13. Ilyushin G.D. Modeling of the self-organization processes in crystal-forming systems. Tetrahedral metal clusters and the self-assembly of crystal structures of intermetallic compounds // Crystallography Reports. 2017. V. 62. 5. P. 670–683. doi 10.1134/S106377451705008X
14. Ilyushin G.D. Symmetry and topology code of the cluster self-assembly of intermetallic compounds $\text{A}^{16}_2\text{B}^{12}_4$ of the friauf families Mg_5Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. 4. P. 543–552. doi 10.1134/S1063774518040089
15. Ilyushin G.D. Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems: Symmetry and topology code for the cluster self-assembly of crystal structures of intermetallic compounds // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. 13. P. 1730–1769. doi 10.1134/S0036023617130046
16. Ilyushin G.D. Crystal chemistry of lithium intermetallic compounds: a survey // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799. doi 10.1134/S0036023618140024
17. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M. Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β , β' - Mg_2Al_3 polymorphs // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818. doi 10.1021/ic9021933
18. Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D. Intermetallic compounds of the NaCd_2 family perceived as assemblies of nanoclusters // Struct. Chem. 2009. V. 20. № 6. P. 975–982. doi 10.1007/s11224-009-9500-6
19. Blatov V.A., Ilyushin G.D. New method for computer analysis of complex intermetallic compounds and nanocluster model of the samson phase Cd_3Cu_4 // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 7. P. 1100–1105. doi 10.1134/S1063774510070023