

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ.  
НОВЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР  $(\text{InNa}_5)(\text{AuAu}_5)$  И ПЕРВИЧНАЯ ЦЕПЬ  
С СИММЕТРИЕЙ  $5m$  ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-}oP100$

© 2019 г. В. Я. Шевченко<sup>1, 2, \*</sup>, В. А. Блатов<sup>3</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>3, 4</sup>

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

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Научный Центр РАН,  
Россия 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 5

<sup>3</sup>Международный научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский государственный технический университет,  
Россия 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

<sup>4</sup>Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,  
Россия 119333, Москва, Ленинский пр. 59

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

Поступила в редакцию 21.01.18 г.

После доработки 29.03.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-}oP100$  (пр. гр.  $Pbcm$ ,  $a = 5.483$ ,  $b = 24.519$ ,  $c = 14.573$  Å,  $V = 1895$  Å<sup>3</sup>). Установлен новый тип 12-атомного кластера K12 образованного из сдвоенных пентагональных пирамид  $\text{AuAu}_5$  и  $\text{InNa}_5$ . Максимальная симметрия кластера K12 и первичной цепи из трансляционно-связанных кластеров K12 соответствует не-кристаллографической симметрии  $5m$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-}oP100$  из нанокластеров-прекурсоров K12 в виде: первичная цепь → микрослой → микрокаркас. Первичные цепи из связанных кластеров K12 с симметрией  $m$  расположены в направлении [100] и расстояние между центрами кластеров определяет значение вектора  $a = 5.483$  Å. В локальном окружении первичной цепи находятся 4 первичных цепи. В 2D слое между первичными цепями расположены цепи из атомов  $\text{InAu}$  и кластеров  $\text{NaAu}_2\text{In}_2$ . Расстояние между эквивалентными цепями в направлении [001] определяет значение вектора  $c = 14.573$  Å. В 3D каркасе в направлении [010], расстояние между эквивалентными слоями 2D слоями определяет значение вектора  $b = 24.519$  Å.

**Ключевые слова:** самосборка кристаллической структуры, кластер-прекурсор K12 =  $(\text{InNa}_5)(\text{AuAu}_5)$ , первичная цепь с симметрией  $5m$ , интерметаллид  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-}oP100$

DOI: 10.1134/S0132665119040115

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлена кристаллизация 14972 тройных  $A_nB_mC_k$  [1, 2]. В образовании интерметаллидов участвует 67 химических элементов. Из 47905 комбинаторно возможных композиций кристаллизация установлена только в 4813 системах. Наибольшее число тройных интерметаллидов образуется с участием элементов Fe,

Co, Ni, Cu, Au, Al, Ga, In, Ge, Sn [1, 2]. Наименьшее число соединений образуется с участием элементов Cs, Rb, K, Be, Hg, Tl [1, 2]. Кристаллизация одного, двух и трех интерметаллидов установлена в 2132, 920 и 482 тройных системах [1, 2].

В тройных системах Na–Au–*M* (*M* – Ga, In, Tl) число кристаллохимически различных интерметаллидов в ряду Ga → In → Tl уменьшается от 11 → 4 → 1 [1, 2].

Среди тройных Ga- и In-интерметаллидов встречаются как распространённые, так и уникальные типы кристаллических структур [1, 2]. Уникальный состав и кристаллическую структуру имеет Tl-интерметаллид Na<sub>32</sub>Au<sub>8</sub>Tl<sub>8</sub>–*oP48* [3].

Остаются неизвестными причины, определяющие распространённость и уникальность структурных типов тройных интерметаллидов [4–9]. Уникальность кристаллической структуры интерметаллида может определяться особым геометрическим типом металлокластера-прекурсора или участием в самосборке кристаллической структуры двух различных типов металлокластеров-прекурсоров.

В системе Na–Au–In не имеет кристаллохимических аналогов интерметаллид Na<sub>32</sub>Au<sub>44</sub>In<sub>24</sub>–*oP100* с пр. группой *Pbcm* [10]. Параметры орторомбической ячейки:  $a = 5.483$ ,  $b = 25.663$ ,  $c = 15.046$  Å,  $V = 2117$  Å<sup>3</sup>. Последовательность Вайкоффа для 13 кристаллографически независимых атомов имеет вид  $e^9d^7$ . Атомы Na характеризуются КЧ = 14 (один), 15 (один), 16 (три), все атомы Au (семь) и In (четыре) имеют КЧ = 12. Значение самого короткого модуля вектора трансляций  $a = 5.483$  Å указывает, что кристаллическая структура является двухслойной, а модули вектора трансляций  $b = 25.663$  и  $c = 15.046$  Å – на сложный механизм самосборки в этих кристаллографических направлениях.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида Na<sub>32</sub>Au<sub>44</sub>In<sub>24</sub> (пакет программ TorosPro [11]). Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры Na<sub>32</sub>Au<sub>44</sub>In<sub>24</sub>–*oP100* из кластеров-прекурсоров K12 в виде: первичная цепь → микрослой → микрокаркас.

Работа продолжает исследования [12–18] 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 TorosPro [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 таблице, представлены числа 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). Нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь

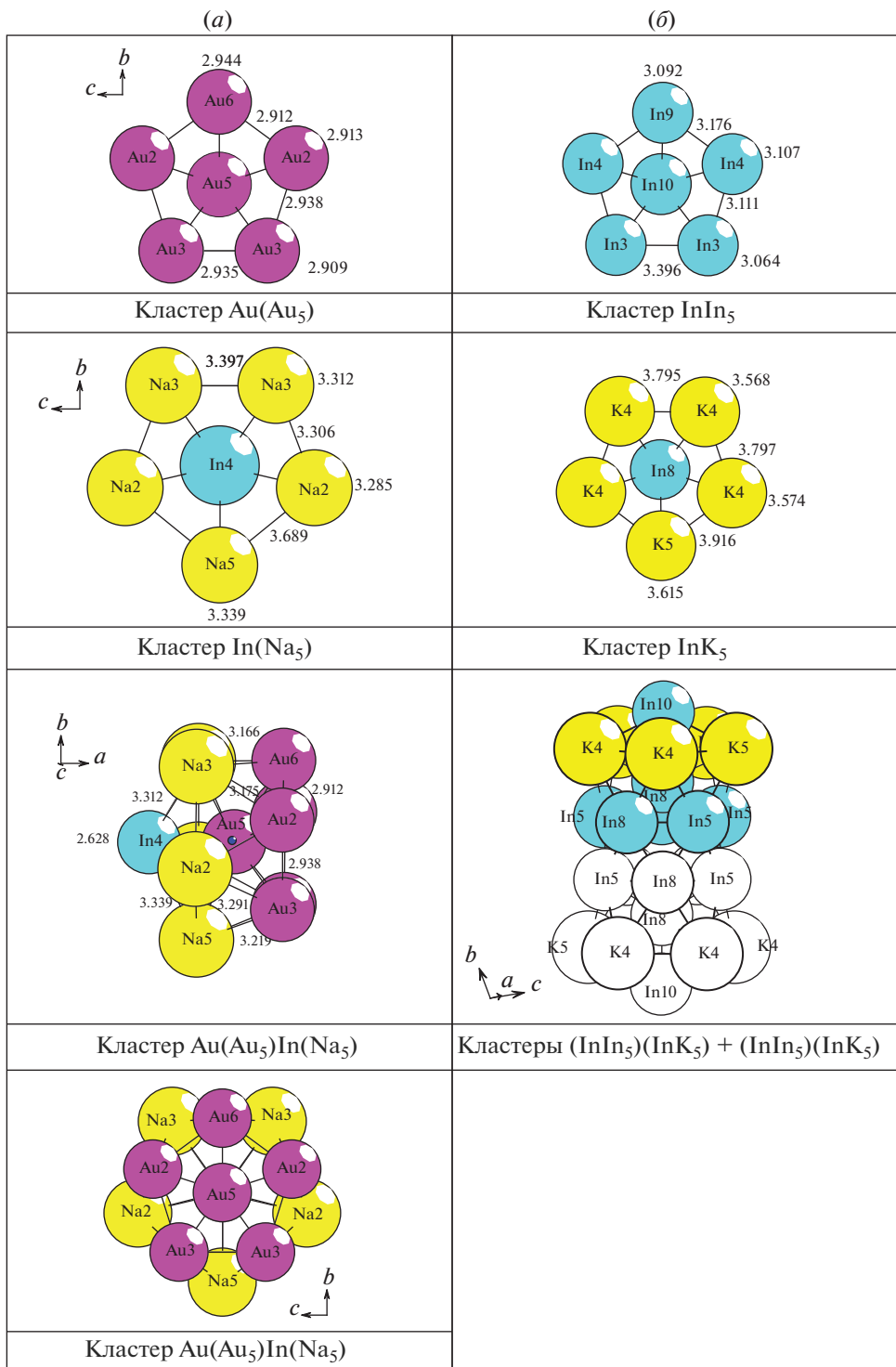


Рис. 1. Кластеры в кристаллических структурах Na<sub>32</sub>Au<sub>44</sub>In<sub>24</sub> (a) и K<sub>34</sub>Au<sub>10</sub>In<sub>95</sub> (б).

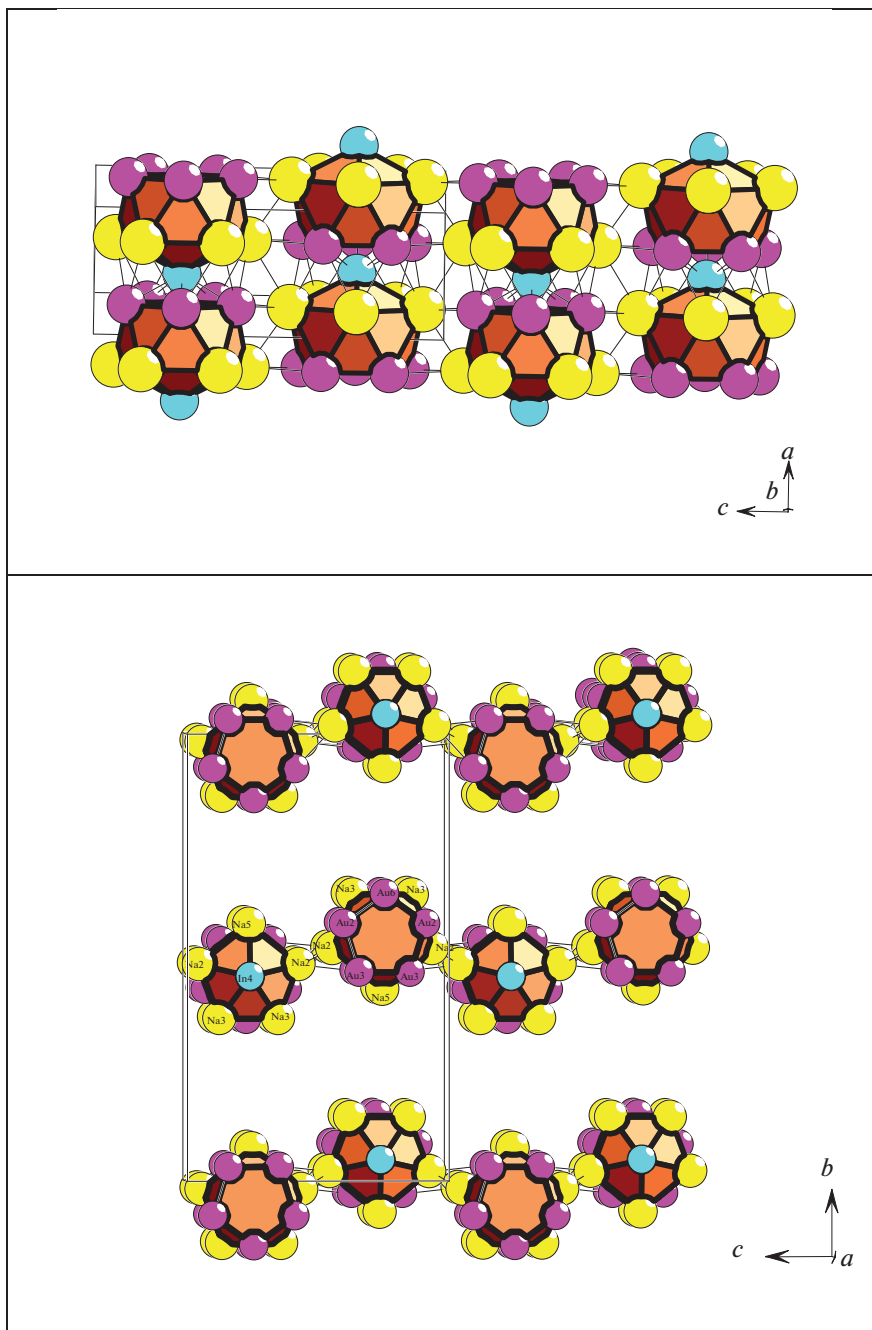


Рис. 2.  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$ . Первичные цепи  $S_3^1$  из связанных кластеров  $\text{K12} = \text{Au}(\text{Au}_5)\text{In}(\text{Na}_5)$  (две проекции).

общие атомы на поверхности. Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции. Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры. Алгоритм реализован в комплексе программ ToposPro [11].

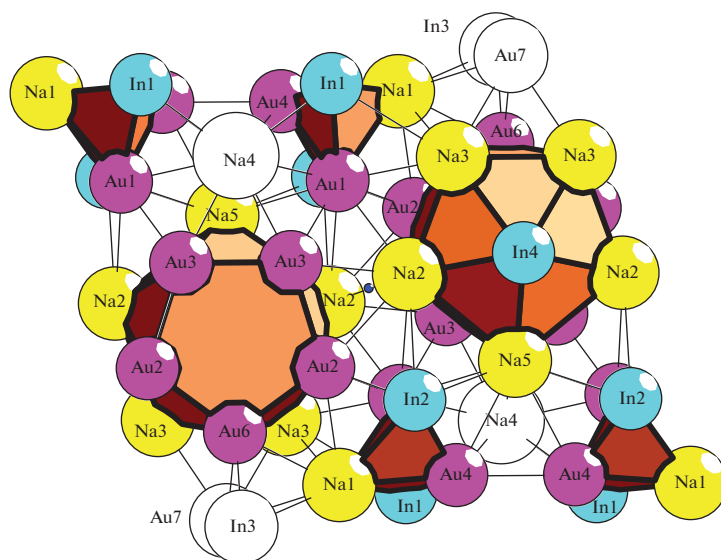


Рис. 3.  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$ . Слой  $S_3^2$  из связанных первичных цепей  $S_3^1$ . Между первичными цепями располагаются кластеры  $\text{NaAu}_2\text{In}_2$  и  $\text{InAu}$ , образующие цепи в направлении  $[100]$ .

### САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [16]. 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 (3-й уровень).

*Кристаллографические данные.* Пространственная группа  $P 2_1/b 2_1/c 2_1/m$  ( $Pbcm$ , по. 57) с элементами точечной симметрии:  $g = -1$  ( $4a, 4b$ ),  $2$  ( $4c$ ),  $m$  ( $4d$ ). Порядок группы равен 8. Из 13 кристаллографически независимых атомов 7 атомов находятся в плоскости  $m$  и 9 атомов – в общем положении.

В табл. 1 приведено локальное окружение атомов Au, Na, In и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Атомы Na характеризуются КЧ = 14 (один), 15 (один), 16 (три), все атомы Au и In имеют икосаэдрическую координацию (КЧ = 12). При проведении расчетов некорректное значение x-координаты атома Au1 приведенное в [1, 10] было исправлено с 0.0985 на 0.00985.

*Кластер-прекурсор K12.* Кластер K12 образован из двояных пентагональных пирамид  $\text{Au}(\text{Au}_5)$  и  $\text{In}(\text{Na}_5)$  (рис. 1a). Максимальная симметрия кластера K12 и первичной цепи из трансляционно связанных кластеров K12 соответствует некристаллографической симметрии  $5m$ . В кристаллической структуре кластер K12 и первичная цепь характеризуется симметрией  $m$ .

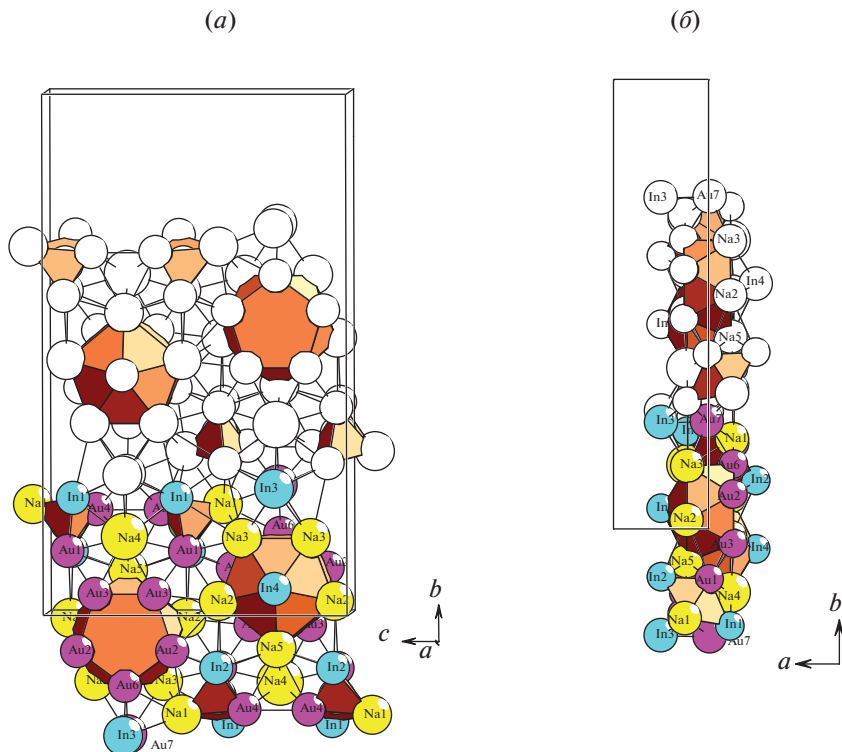


Рис. 4.  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$ . Каркасная структура  $S_3^3$  из связанных слоев  $S_2^2$  (две проекции).

В кристаллической структуре  $\text{K}_{34}\text{Au}_{10}\text{In}_{95}$  [19] пентагональные пирамиды с химическим составом  $\text{In}(\text{In}_5)$  и  $\text{In}(\text{K}_5)$  участвуют в образовании двухслойных икосаэдрических кластеров (рис. 1б).

В  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$  кластеры K12 состава  $\text{Au}(\text{Au}_5)\text{In}(\text{Na}_5)$  связаны трансляциями (рис. 2), в  $\text{K}_{34}\text{Au}_{10}\text{In}_{95}$  – кластеры K12 состава  $\text{In}(\text{In}_5)\text{In}(\text{K}_5)$  связаны центром симметрии.

*Самосборка кристаллической структуры.* Первичная цепь. Самосборка первичных цепей из кластеров K12 происходит в направлении  $[100]$  (рис. 2). Расстояние между центрами кластеров K12 определяет значение наименьшего вектора трансляций  $a = 5.483 \text{ \AA}$ .

Слой. Образование слоя  $S_2^2$  происходит при связывании расположенных непараллельно первичных цепей  $S_3^1 + S_3^1$  ( $g = -1$ , позиции  $4a$  (0. 0. 1/2)) (рис. 3). Расстояние между эквивалентными цепями в направлении  $[001]$  определяет значение вектора  $c = 14.573 \text{ \AA}$ . Между первичными цепями располагаются кластеры  $\text{NaAu}_2\text{In}_2$  и  $\text{InAu}$ , образующие цепи в направлении  $[100]$ .

Самосборка каркаса. 3D каркасная структура  $S_3^3$  формируется при связывании слоев в направлении  $[010]$  (рис. 2, 4, 5). В 3D каркасе в направлении  $[010]$ , расстояние между эквивалентными слоями 2D слои определяет значение вектора  $b = 24.519 \text{ \AA}$ .

**Таблица 1.** Локальное окружение атомов Na, Au, In в кристаллической структуре и значения их координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Na1	3Na + 6In + 6Au	15	52	113	224	338
Na2	4Na + 3In + 9Au	16	51	113	213	347
Na3	4Na + 3In + 7Au	14	49	119	212	359
Na4	2Na + 5In + 9Au	16	48	115	213	341
Na5	4Na + 3In + 9Au	16	52	121	213	337
In1	5Na + 3In + 4Au	12	50	120	209	341
In2	6Na + 1In + 5Au	12	50	107	205	344
In3	5Na + 2In + 5Au	12	47	109	209	337
In4	5Na + 7Au	12	43	103	203	317
Au1	6Na + 3In + 3Au	12	50	107	205	344
Au2	6Na + 2In + 4Au	12	49	116	207	333
Au3	6Na + 2In + 4Au	12	50	111	210	335
Au4	5Na + 4In + 3Au	12	49	118	210	333
Au5	5Na + 2In + 5Au	12	43	103	203	317
Au6	6Na + 2In + 4Au	12	48	116	222	336
Au7	5Na + 4In + 3Au	12	47	109	209	337

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование кластерной самосборки кристаллической структуры  $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}-oP100$ .

Установлен новый тип 12-атомного кластера K12 образованного из сдвоенных пентагональных пирамид  $\text{Au}(\text{Au}_5)$  и  $\text{In}(\text{Na}_5)$ . Максимальная симметрия кластера K12 и первичной цепи из трансляционно связанных кластеров K12 соответствует не-кристаллографической симметрии  $5m$ .

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров-прекурсоров K12 в виде: первичная цепь  $\rightarrow$  микрослой  $\rightarrow$  микрокаркас. Первичные цепи из связанных кластеров K12 с симметрией  $m$  расположены в направлении [100] и расстояние между центрами кластеров определяет значение вектора  $a = 5.483 \text{ \AA}$ . В 2D слое между первичными цепями расположены цепи из атомов  $\text{InAu}$  и кластеров  $\text{NaAu}_2\text{In}_2$ . Расстояние между эквивалентными цепями в направлении [001] определяет значение вектора  $c = 14.573 \text{ \AA}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### 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. *Zachwieja U., Mueller J.* Na<sub>4</sub>AuTl, die erste ternäre Verbindung im System Natrium/Gold/Thallium. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1997. V. 623. P. 1621–1624.
4. *Pearson W.B.* The crystal chemistry and physics of metals and alloys. Wiley-Interscience, New York, USA. 1972.
5. *Крупякевич П.И.* Структурные типы интерметаллических соединений. Москва. Наука. 1977.
6. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry. 5th ed. Oxford University Press. London, 1984.
7. *Dshemuchadse J., Steurer W.* Some Statistics on Intermetallic Compounds // *Inorg. Chem.* 2015. V.54. P. 1120–1128.
8. *Dshemuchadse J., Steurer W.* More statistics on intermetallic compounds – ternary phases // *Acta Crystallogr.* 2015A. V. 71. P. 335–345.
9. *Steurer W., Dshemuchadse J.* Intermetallics: Structures, Properties, and Statistics // Oxford University Press, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, 2016. ISBN: 9780198714552.
10. *Zachwieja U.* Na<sub>8</sub> Au<sub>11</sub> In<sub>6</sub>; ein Gold-Indium-Polyedergerüst mit pentagonal-dipyramidalen AuAu<sub>5</sub> In-Baueinheiten. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1996. V. 622. P. 1581–1586
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/>.
12. *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.
13. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds A<sub>16</sub><sup>[16]</sup>, B<sub>4</sub><sup>[12]</sup> of the Friauf Families Mg<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub> // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
14. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β, β'-Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> polymorphs // *Inorg. Chem.*, 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
15. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ-Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
16. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
17. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ-Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
18. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства NaZn<sub>13</sub>-cF112 и TRB<sub>66</sub>-cF1944 // *Физика и химия стекла.* 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
19. *Li B., Corbett J.D.* Electronic Stabilization Effects: Three New K–In–T (T = Mg, Au, Zn) Network Compounds // *Inorganic Chemistry.* 2006. V. 45(22). P. 8958–8964.