

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ
В КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ. СУПРАПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $\text{Na}_{18}\text{Hg}_{157}$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-hP567}$

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, 4, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

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

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

⁴СПб НЦ РАН, Университетская наб., 5, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 19.03.19 г.

После доработки 22.07.19 г.

Принята к публикации 07.08.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-hP567}$ с параметрами гексагональной ячейки: $a = b = 39.703 \text{ \AA}$, $c = 9.681 \text{ \AA}$, $V = 13216 \text{ \AA}^3$, пространственной группой $P\text{-}6$, и 132 кристаллографически независимыми атомами. Определены три супракластера-прекурсора K175-A, K175-B и K175-C состава $\text{Na}_{18}\text{Hg}_{157}$ в виде трех связанных шестерных колец из Na-полиэдров, обладающих симметрией $g = -6$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров-прекурсоров. В направлении [001] супракластеры-прекурсора K175 связаны шестерными кольцами Hg₆ и Na-спейсерами с образованием колонн. В колоннах расстояние между супракластерами K175 определяют значение модуля вектора трансляций $c = 9.681 \text{ \AA}$. При образовании каркаса в локальном окружении колонны из супракластеров K175-C (с центром на высоте $z = 0$) находятся шесть колонн из чередующихся супракластеров K175-A и K175-B, расположенных со смещением $1/2$ в направлении [001]. Расстояние между эквивалентными колоннами из кластеров K175 соответствует значению модулей векторов трансляций a и b .

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-hP567}$, самосборка кристаллической структуры, супраполиэдрические кластеры-прекурсора $\text{Na}_{18}\text{Hg}_{157}$

DOI: 10.1134/S0132665119060192

ВВЕДЕНИЕ

В системах Na–M, где M – Zn, Cd, Hg установлена кристаллизация 11 интерметаллидов (табл. 1, [1–12]). Наиболее сложные интерметаллиды $\text{Na}_{376}\text{Cd}_{786}\text{-cF1144}$ [5], $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}\text{-hP168}$ [6] и $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-hP567}$ кристаллохимических аналогов не имеют [7].

Кристаллохимическая сложность строения кубического интерметаллида $\text{Na}_{376}\text{Cd}_{786}\text{-cF1144}$ связана с участием в самосборке кристаллической структуры двухслойных нанокластеров-прекурсоров K61 = $\text{Na}1@16(\text{Na}_4\text{Cd}_9)@44(\text{Cd}_{20}\text{Na}_{24})$ и K63 =

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов, образующихся в системах А–Hg, где А – Zn, Cd, Hg

Соединение	Пр. гр.	Последовательность Уайкоффа	Класс Пирсона	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
Система Na–Zn					
NaZn ₁₃ [2, 3]	<i>Fm-3c</i>	<i>iba</i>	<i>cF112</i>	12.273, 12.273, 12.273	1848.6
Система Na–Cd					
Na ₂ Cd ₁₁ [4]	<i>Pm-3</i>	<i>jhgfa</i>	<i>cP39</i>	9.587, 9.587, 9.587	881.3
Na ₂₆ Cd ₁₄₁ [5]	<i>P6/mmm</i>	<i>rqpo⁴nm²l²k²j²iedb</i>	<i>hP167</i>	21.306, 21.306, 9.625	3783.9
Na ₃₇₆ Cd ₇₈₆ [6]	<i>Fd-3m</i>	<i>ihg⁶fe⁵cb</i>	<i>cF1096</i>	30.560, 30.560, 30.560	28540.4
Система Na–Hg					
Na ₉₉ Hg ₄₆₈ [7]	<i>P-6</i>	<i>f⁶⁰k³²j³⁴ihgfda</i>	<i>hP567</i>	39.703, 39.703, 9.681	13215.9
NaHg ₂ [8]	<i>P6/mmm</i>	<i>da</i>	<i>hP3</i>	5.029, 5.029, 3.230	70.8
NaHg [9]	<i>Cmcm</i>	<i>gc²</i>	<i>oC16</i>	7.190, 10.790, 5.210	404.2
Na ₃ Hg ₂ [10]	<i>P4₂/mmm</i>	<i>jj²c</i>	<i>tP20</i>	8.520, 8.520, 7.800	566.2
Na ₉₆ Hg ₃₆ [11]	<i>R-3c</i>	<i>f²ec³b</i>	<i>hR132</i>	9.228, 9.228, 52.638	3881.9
Na ₃ Hg [12]	<i>R-3m</i>	<i>cba</i>	<i>hR4</i>	5.404, 5.404, 13.420	339.4
Na ₃ Hg [13]	<i>P6₃/mmc</i>	<i>kec</i>	<i>hP18</i>	5.438, 5.438, 9.808	251.2

= Cd@12(Cd₆Na₆)@50(Na₁₈Cd₃₂) [14]. Для гексагонального интерметаллида Na₂₆Cd₁₄₁-*hP168* также определены двухслойные нанокластеры K46 = 0@(Na₂Cd₆)@(Na₁₂Cd₂₆) и K50 = 0@(Na₃Cd₆)@(Na₆Cd₃₅) [15].

Интерметаллид Na₉₉Hg₄₆₈-*hP567* [7] характеризуется параметрами гексагональной ячейки: $a = b = 39.703 \text{ Å}$, $c = 9.681 \text{ Å}$, $V = 13216 \text{ Å}^3$, пространственной группой *P-6*, и 132 кристаллографически независимыми атомами с уникальной последовательностью Вайкоффа *f⁶⁰k³²j³⁴ihgfda*. Для атомов Hg установлен широкий спектр значений КЧ = 11 (19 атомов), 12 (65 атомов), 13 (15 атомов) и 14 (3 атома). Атомы Na имеют КЧ = 16 (3 атома), 15 (12 атомов), 14 (15 атомов).

В настоящей работе с помощью пакета программ ToposPro [16] проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры данного интерметаллида и реконструирован симметричный и топологический код самосборки его 3D структуры из уникальных кластеров-прекурсоров Na₁₈Hg₁₅₇ в виде трех связанных шестерных колец из Na-полиэдров.

Работа продолжает исследования [14, 15, 17–22] 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 [16], 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. 2, в которой выделено число соседних атомов в первой координационной сфере атома. Все атомы характеризуются различными наборами координационных последовательностей $\{N_k\}$.

Таблица 2. Локальное окружение атомов Na и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Na1	1Na + 15Hg	16	47	105	195	310
Na2	1Na + 15Hg	16	47	105	194	310
Na3	1Na + 15Hg	16	47	106	195	311
Na4	14Hg	14	47	107	197	309
Na5	14Hg	14	49	108	191	322
Na6	14Hg	14	48	105	192	307
Na7	15Hg	15	48	104	194	313
Na8	14Hg	14	47	105	196	313
Na9	14Hg	14	48	106	190	313
Na10	14Hg	14	47	105	192	310
Na11	14Hg	14	48	105	193	311
Na12	15Hg	15	45	106	195	310
Na13	14Hg	14	48	107	191	315
Na14	15Hg	15	49	106	194	312
Na15	14Hg	14	47	106	196	309
Na16	15Hg	15	45	104	195	310
Na17	14Hg	14	49	106	194	310
Na18	15Hg	15	47	107	199	317
Na19	15Hg	15	45	104	197	313
Na20	15Hg	15	46	106	198	310
Na21	15Hg	15	47	107	199	315
Na22	14Hg	14	49	106	195	315
Na23	15Hg	15	46	107	200	315
Na24	15Hg	15	47	106	199	314
Na25	14Hg	14	48	107	197	312
Na26	14Hg	14	49	106	192	314
Na27	14Hg	14	48	106	190	315
Na28	14Hg	14	47	107	198	309
Na29	15Hg	15	45	104	195	311
Na30	15Hg	15	48	104	194	312

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы реализован в комплексе программ ToposPro [16].

Самосборка кристаллической структуры $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-}hP567$. Кристаллографические данные. Пространственная группа $P\text{-}6$ (по. 174) с элементами точечной симметрии: $g = -6$ (1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f), 3 (2g, 2h, 2i), m (3j, 3k). Порядок группы равен 6. Последовательность Вайкоффа для 132 кристаллографически-независимых атомов имеет вид $l^{60}k^{32}j^{34}ihgfda$.

Атомы Na имеют КЧ = 16 (3 атома), 15 (12 атомов), 14 (15 атомов). Атомы Na1, Na2, и Na3 связан с эквивалентными атомами Na1, Na2, и Na3 соответственно (табл. 2). Остальные 27 кристаллографически-независимых атомов Na связаны с атомами Hg (табл. 2).

Атомы Hg имеют КЧ = 11 (19 атомов), 12 (65 атомов), 13 (15 атомов) и 14 (3 атома). Атомы Hg89, Hg100, Hg102 содержат в локальном окружении только атомы Hg (рис. 1).

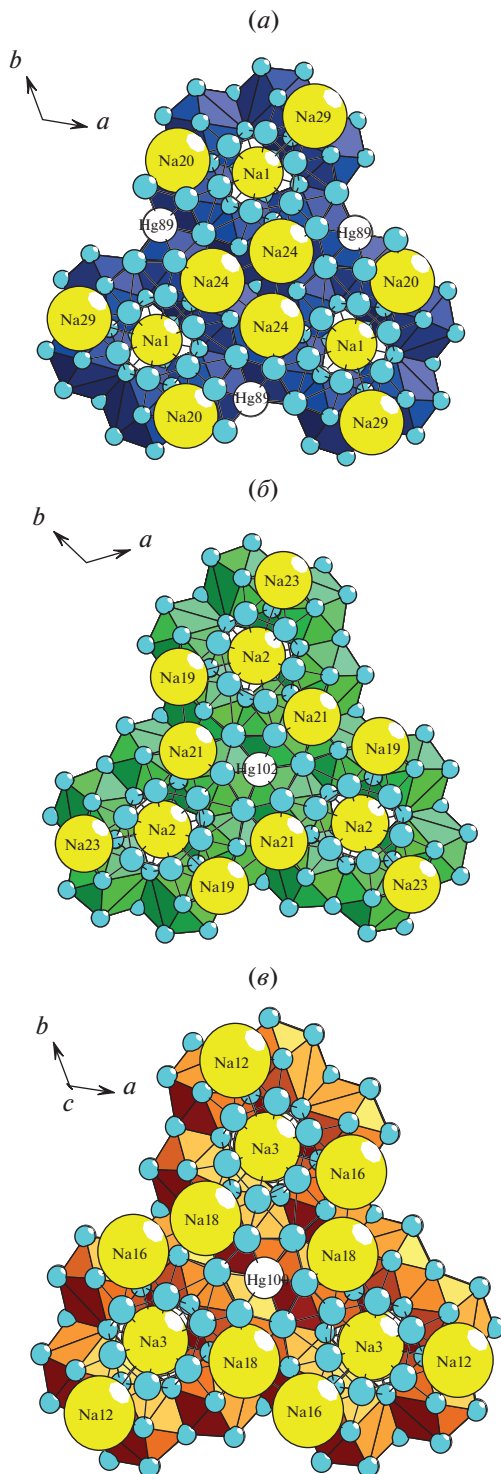


Рис. 1. Супракластеры-прекурсоры K175-A (а), K175-B (б) и K175-C (в) в виде трех связанных шестерных колец из Na-полиэдров, и расположенных на поверхности слоя атомов-спейсеров Na и Hg, и колец Hg₆.

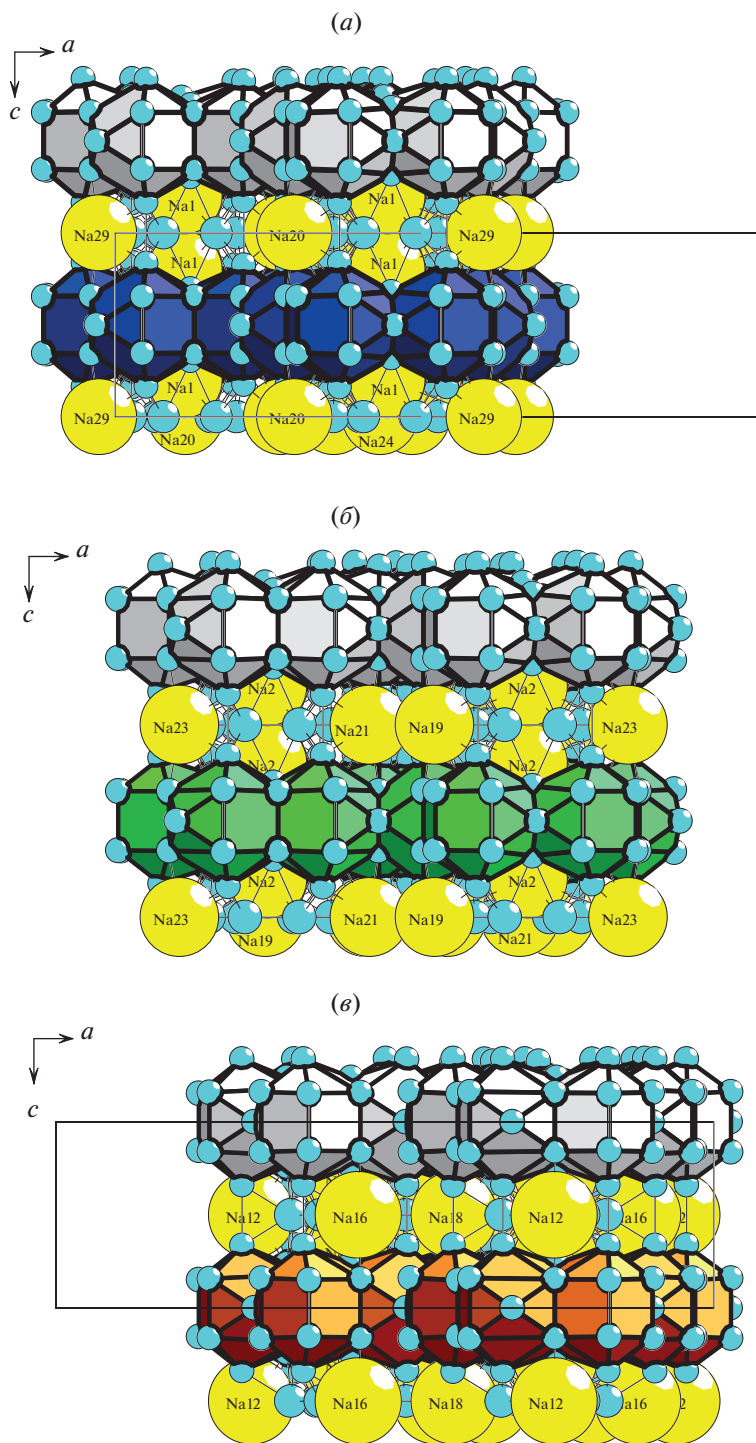


Рис. 2. Колонны из супракластеров K175-A (a), супракластеров K175-B (б), супракластеров K175-C (в).

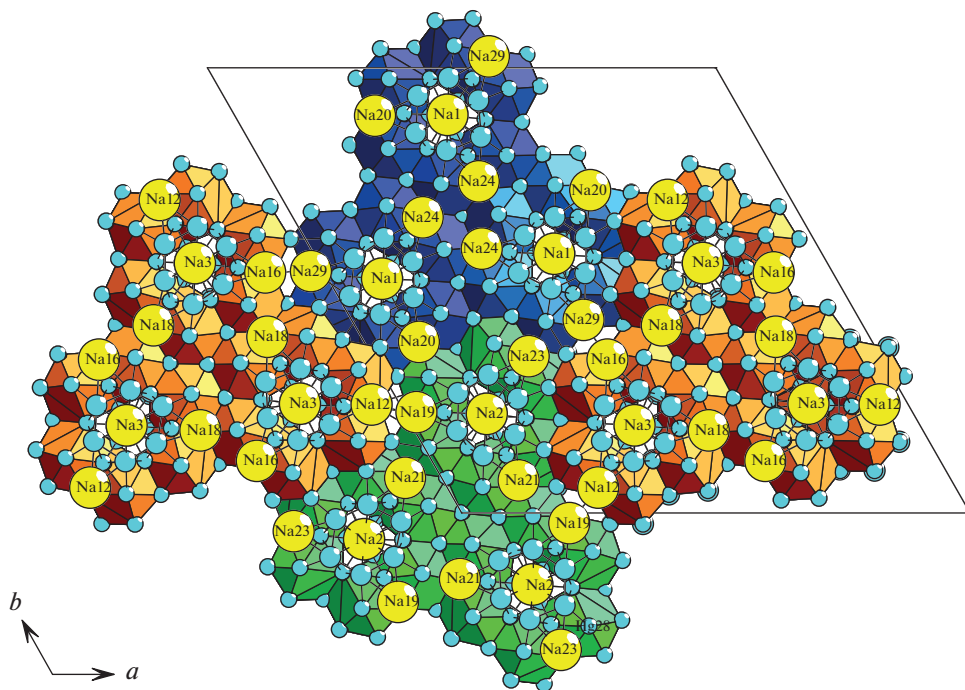


Рис. 3. Каркас из связанных колонн K175-А, K175-В и K175-С. Показаны Na-спейсеры и шестерные кольца Hg₆, расположенные на поверхности слоя.

Супраполиэдрические кластеры-прекурсоры. Определены три кристаллографически-независимых супракластера-прекурсора K175-А, K175-В и K175-С в виде трех связанных шестерных колец из Na-полиэдров, лежащих в плоскости XY и обладающих симметрией $g = -6$ (рис. 1, табл. 2). Центры супракластеров находятся соответственно в позициях 1d, 1b и 1e. Каждое шестерное кольцо образовано из 6 кристаллографически независимых атомов Na, являющимися центральными атомами Na-полиэдров.

В слое над кольцами из Na-полиэдров расположены кольца Hg₆, четыре атома-спейсера Na, и три атома-спейсера Hg на кластере K175-А и по одному атому-спейсеру Hg на кластерах K175-В и K175-С.

Первичные цепи. Все три типа супракластеров в направлении [001] образуют первичные цепи в виде колонн. В этих колоннах супракластеры-прекурсоры K175-А, K175-В и K175-С связаны шестерными кольцами Hg₆ и атомами-спейсерами Na и Hg (рис. 2). В колоннах расстояние между супракластерами определяют значение модуля вектора трансляций $c = 9.681 \text{ \AA}$.

Каркас из первичных цепей. При образовании каркаса в локальном окружении колонны из супракластеров K175-С (с центром на высоте $z = 0$) находятся шесть колонн из чередующихся супракластеров K175-А и K175-В, расположенных со смещением 1/2 в направлении [001]. Расстояние между эквивалентными колоннами из кластеров K175 соответствует значению модулей векторов трансляций $a = b = 39.703 \text{ \AA}$ (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены три кристаллографически-независимых супракластера-прекурсора K175-А, K175-В и K175-С состава Na₁₈Hg₁₅₇ в виде трех связанных шестерных колец из Na-полиэдров, обладающих симметрией $g = -6$. Супракластеры-прекурсоры образу-

ют колонны, распространяющиеся в направлении [001]. В колоннах супракластеры связаны шестерными кольцами Hg₆, а также Na- и Hg-спейсерами.

При образовании каркаса в локальном окружении колонны из супракластеров K175-C (с центром на высоте $z = 0$) находятся шесть колонн из чередующихся супракластеров K175-A и K175-B, расположенных со смещением 1/2 в направлении [001].

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. *Wendorff M., Roehr C.* Polar binary Zn/Cd-rich intermetallics: Synthesis, crystal and electronic structure of A (Zn/Cd)₁₃ (A = alkali/alkaline earth) and Cs_{1.34}Zn₁₆ // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 421. P. 24–34.
3. *Zintl E., Hauke E.Z.* Elektrochem. Konstitution der intermetallischen Phasen NaZn₁₃, KZn₁₃, KCd₁₃, RbCd₁₃ und CsCd₁₃ // *Angew. Phys. Chem.* 1938. V. 44. P. 104–111.
4. *Mihajlov V., Roehr C.* Cadmium-rich cadmides of the system Na/K/Cd // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 2010. V. 636. № 9–10. P. 1792–1802.
5. *Samson S.* Crystal structure of NaCd₂ // *Nature (London, U. K.).* 1962. V. 195. P. 259–262.
6. *Todorov E., Sevov S.C.* Intermetallic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Bonding of K_{0.4}Cd₂ and Na₂₆Cd₁₄₁ // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 6341–6345.
7. *Hoch C., Simon A.* Na₁₁Hg₅₂: complexity in a polar metal // *Angew. Chem. Int. ed.* 2012. V. 51. № 13. P. 3262–3265.
8. *Nielson J.W., Baenziger N.C.* The crystal structures of NaHg₂, NaHg and Na₃Hg₂ // *Acta Crystallographica.* 1954. V. 7. P. 277–282.
9. *Deiseroth H.J., Stupperich A., Pankaluoto R., Christensen N.E.* A variant of the cesiumchloride structure: structural relations and electronic structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991. V. 597. P. 41–50.
10. *Tkachuk A.V., Mar A.* Redetermination of Na₃Hg₂ // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* 2006. V. 62. P. i129–i130.
11. *Deiseroth H.J., Toelstede D., Bauhofer W.* RbHg₂ und CsHg₂, Darstellung, Kristallstruktur, elektrische Leitfähigkeit // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1990. V. 587. P. 103–109.
12. *Deiseroth H.J., Rochnia M.* Einkristallstudien zur Temperaturabhängigkeit der Kristallstruktur von alpha – Na₃Hg // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 1994. V. 620. P. 1736–1740.
13. *Deiseroth H.J., Rochnia M.* Einkristallstudien zur Temperaturabhängigkeit der Kristallstruktur von beta – Na₃Hg // *Angewandte Chemie (German Edition).* 1993. V. 105. P. 1556–1558.
14. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Intermetallic compounds of the NaCd₂ family perceived as assemblies of nanoclusters // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. № 6. P. 975–982.
15. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новые двухслойные кластеры-прекурсоры 0@(Na₂Cd₆)(Na₁₂Cd₂₆) и 0@(Na₃Cd₆)(Na₆Cd₃₅) для самосборки кристаллической структуры Na₂₆Cd₁₄₁-hP168 // *Физика и химия стекла.* 2019. V. 45. № 5. P. 311–316.
16. *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/>.
17. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
18. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β, β' - Mg₂Al₃ polymorphs // *Inorg. Chem.* 2010, V. 49. № 4. P. 1811–1818.
19. *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.
20. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds A^[16]₂B^[12]₄ of the Friauf Families Mg₂Cu₄ and Mg₂Zn₄ // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
21. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства NaZn₁₃-cF112 и TRB₆₆-cF1944 // *Физика и химия стекла,* 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
22. *Ilyushin G.D.* The Crystal Chemistry of Intermetallic Lithium Compounds. A review // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.