

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ
В КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ. НОВЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ
КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K44 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}-hP91$

© 2019 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, 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

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

Поступила в редакцию 30.04.19 г.

После доработки 07.08.19 г.

Принята к публикации 07.08.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}-hP91$ ($a = b = 17.114 \text{ \AA}$, $c = 10.442 \text{ \AA}$, пр. группа $P6/mmm$). Установлены химически различные кластеры-прекурсоры $0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)$ и $0@K_2\text{In}_6$ в виде гексагональных бипирамид. Центры кластеров Na_2In_6 занимают позиции $1a$ с симметрией $6/mmm$. Центры кластеров $K_2\text{In}_6$ -А и $K_2\text{In}_6$ -В занимают позиции $2c$ с симметрией $-6m2$ и позиции $3g$ с симметрией mmm . Кластеры Na_2In_6 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 36 атомов. Состав двухслойного кластера $K44 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$. Образование слоя S_3^2 происходит при связывании кластеров $K44$ с кластерами $K_2\text{Cd}_6$ -А. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из супраполиэдрических прекурсоров $K44$ с участием полиэдрических кластеров $K_2\text{Cd}_6$ и атомов-спейсеров Na и K.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}-hP91$, самосборка кристаллической структуры, полиэдрические кластеры $0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)$ и $0@K_2\text{In}_6$, двухслойный кластер $K44 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$

DOI: 10.1134/S0132665119060210

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация интерметаллических соединений натрия установлена в 17 двойных системах Na–M (с участием 17 элементов), 87 тройных системах Na–M1–M2 (с участием 32 элементов) и 23 четверных Na–M1–M2–M3 системах (с участием 21 элемента) [1, 2]. Кристаллохимические причины, определяющие отсутствие кристаллических структур интерметаллидов натрия с другими 40 атомами металлов, остаются неизвестными.

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов, образующихся в системах Na–Cd–M1–M2, где M1, M2 = K, Tl, Yb, In, Cu, Ga, Sb

Соединение	Пр. группа	Последовательность Уайкоффа	Класс Пирсона	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
Na ₂ YbCdSb ₂ [9]	<i>Pmc</i> 2 ₁	$b^3 a^3$	<i>oP</i> 12	4.664, 9.100, 7.795	330.8
K ₆ (NaCd) ₂ Tl ₁₂ Cd [10]	<i>Im</i> -3	<i>geca</i>	<i>cI</i> 46	11.321, 11.321, 11.321	1451.0
Na ₈ K ₂₃ Cd ₁₂ In ₄₈ [11]	<i>P6/mmm</i>	$po^2n^2m^2lkhea$	<i>hP</i> 91	17.114, 17.114, 10.442	2648.6
Na ₉ K ₁₆ Cd ₃ Tl ₁₈ [12]	<i>P6₃/mmc</i>	<i>k6h2f2ec</i>	<i>hP</i> 98	11.136, 11.136, 29.352	3152.3
Na ₃₄ Cu ₇ Cd ₆ Ga ₉₂ [13]	<i>R</i> -3 <i>m</i>	<i>i5h12c3b</i>	<i>hR</i> 139	16.317, 16.317, 35.301	8139.5

В двойной системе Na–Cd образуются три интерметаллида Na₂Cd₁₁–*cP*39 [3], Na₂₆Cd₁₄₁–*hP*167 [4], Na₃₇₆Cd₇₈₆–*cF*1192 [5]. В работах [6–8] для этих кристаллических структур были установлены полиэдрические и супраполиэдрические кластеры-прекурсоры.

Кристаллизация семи тройных интерметаллидов в системах Na–Cd–M происходит с участием только шести химических элементов $M = \text{Au, Ga, Tl, Sn, Pb, Sb}$.

Кристаллизация четверных интерметаллидов установлена в пяти системах Na–Cd–M1–M2 и их образование происходит с участием атомов M1, M2 = K, In, Cu, Ga и Yb (табл. 1, [9–13]). Все кристаллические структуры имеют уникальный химический состав и кристаллохимически сложное строение.

Кристаллическая структура четверного интерметаллида K₂₃Na₈Cd₁₂In₄₈–*hP*91 [11], характеризуется большими значениями параметров гексагональной ячейки: $a = b = 17.114 \text{ Å}$, $c = 10.442 \text{ Å}$, $V = 3784 \text{ Å}^3$, пр. группой *P6/mmm* (по. 191), и 12 кристаллографически независимыми атомами с уникальной последовательностью Уайкоффа $po^2n^2m^2lkhea$. Атомы Na имеют значения КЧ = 14 и 15, атомы K – КЧ = 16, 17, 20, атомы Cd имеют КЧ = 12, и атомы In – КЧ = 11 и 12.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида K₂₃Na₈Cd₁₂In₄₈ (пакет программ ToposPro [14]). Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из супраполиэдрических кластеров-прекурсоров K44 в виде: первичная цепь → микрослой → микрокаркас.

Работа продолжает исследования [6–8, 15–20] 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 [14], 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.

Таблица 2. Локальное окружение атомов Na, K, Cd, In и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Na1	2Na + 3K + 4Cd + 6In	15	53	116	224	368
Na2	1Na + 1K + 6Cd + 6In	14	44	122	236	356
K1	4K + 12In	16	49	107	223	340
K2	1Na + 4K + 2Cd + 9 In	16	53	120	216	356
K3	5K + 2Cd + 10In	17	56	122	235	402
K4	8Na + 12Cd	20	62	146	266	380
Cd1	3Na + 4K + 2Cd + 3In	12	53	117	227	369
In1	1Na + 4K + 6In	11	44	117	216	343
In2	8K + 4In	12	55	119	210	340
In3	5K + 6In	11	48	114	219	336
In4	2Na + 3K + 1Cd + 5In	11	46	115	210	335
In5	2Na + 4K + 4Cd + 2In	12	49	119	212	366

Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 2, в которой 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 интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах:

(1) 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.

(2) Нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь общие атомы на поверхности.

(3) Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции.

(4) Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Самосборка кристаллической структуры $K_{23}Na_8Cd_{12}In_{48}$ -hP91. Используемый 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).

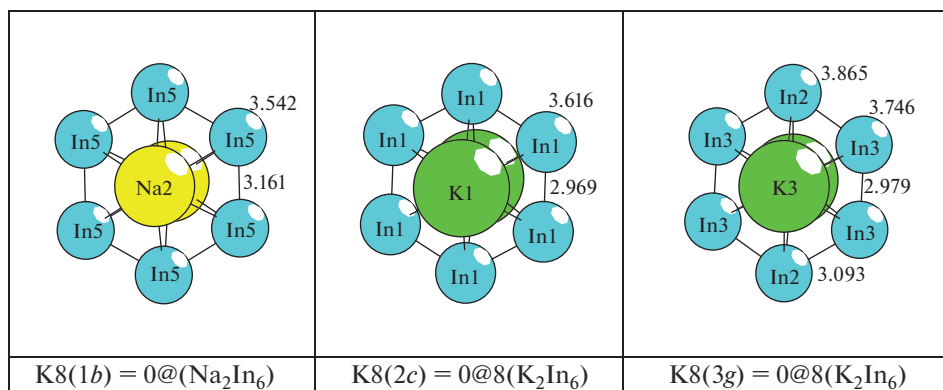


Рис. 1. Кластеры-прекурсоры K8, представляющие собой гексагональные бипирамиды.

Кристаллографические данные.

Параметры гексагональной ячейки: $a = b = 17.114 \text{ \AA}$, $c = 10.442 \text{ \AA}$, $V = 3784 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $P6/mmm$ (но. 191) с позициями Уайкоффа, обладающими точечной симметрией: $g = 6/mmm$ ($1a$, $1b$), $-6m2$ ($2c$, $2d$), $6mm$ ($2e$), mmm ($3f$, $3g$), $3m$ ($4h$) и др. Порядок группы равен 24.

Полиэдрические кластеры-прекурсоры K8.

Установлены полиэдрические кластеры-прекурсоры K8 состава Na_2In_6 и K_2In_6 , представляющие собой гексагональные бипирамиды (рис. 1). Центры кластеров Na_2In_6 занимают позиции $1a$ с симметрией $6/mmm$. Центры кластеров K_2In_6 -А находятся в позициях $2c$ с симметрией $-6m2$, в центры кластеров K_2In_6 -В занимают позиции $3g$ с симметрией mmm .

Супраполиэдрические кластеры-прекурсоры K44.

Кластеры-прекурсоры Na_2In_6 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 36 атомов (рис. 2). Состав двухслойного супраполиэдрического кластера $K44 = 0@8(Na_2In_6) @36(In_6Cd_6K_6)_2$. В первичной цепи (в направлении $[001]$) между кластерами K44 расположены микрослои состава $K(Na_6)$.

Ранее [7] в кристаллической структуре $Na_{26}Cd_{141}$ - $hP168$ также были установлены кластеры-прекурсоры представляющих собой гексагональные бипирамиды Na_2Cd_6 , но супраполиэдрические кластеры $K44 = 0@8(Na_2Cd_6) @36[(Na_6Cd_6)_2(Cd_{12})]$ имеют другую топологию (рис. 3). В первичной цепи (в направлении $[001]$) между кластерами K44 расположены микрослои состава $Cd(Cd_6)$.

Самосборка кристаллической структуры

2D Слой. Образование слоя S_2^3 происходит при связывании первичных цепей из кластеров K44 (рис. 4). Пустоты между первичными цепями занимают полиэдрические кластеры K_2Cd_6 -А и K_2Cd_6 -В.

Самосборка каркаса. 3D каркасная структура S_3^3 формируется при связывании 2D слоев в направлении $[001]$ (рис. 5). В 3D каркасе расстояние между эквивалентными 2D слоями определяет значение вектора $c = 10.442 \text{ \AA}$.

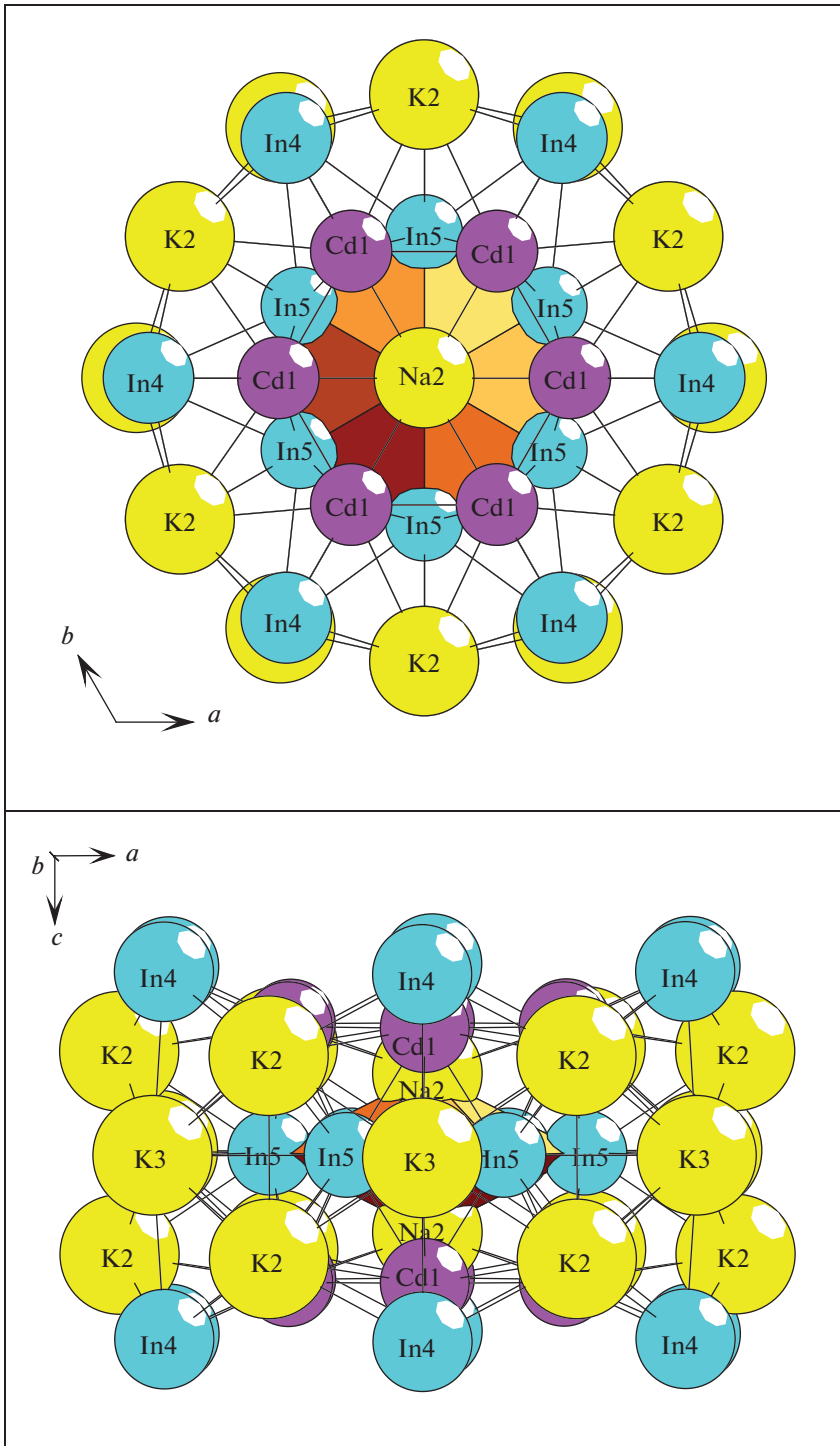


Рис. 2. Кластер $K_{44} = 0@8(Na_2In_6)@36(In_6Cd_6K_6)_2$ (две проекции).

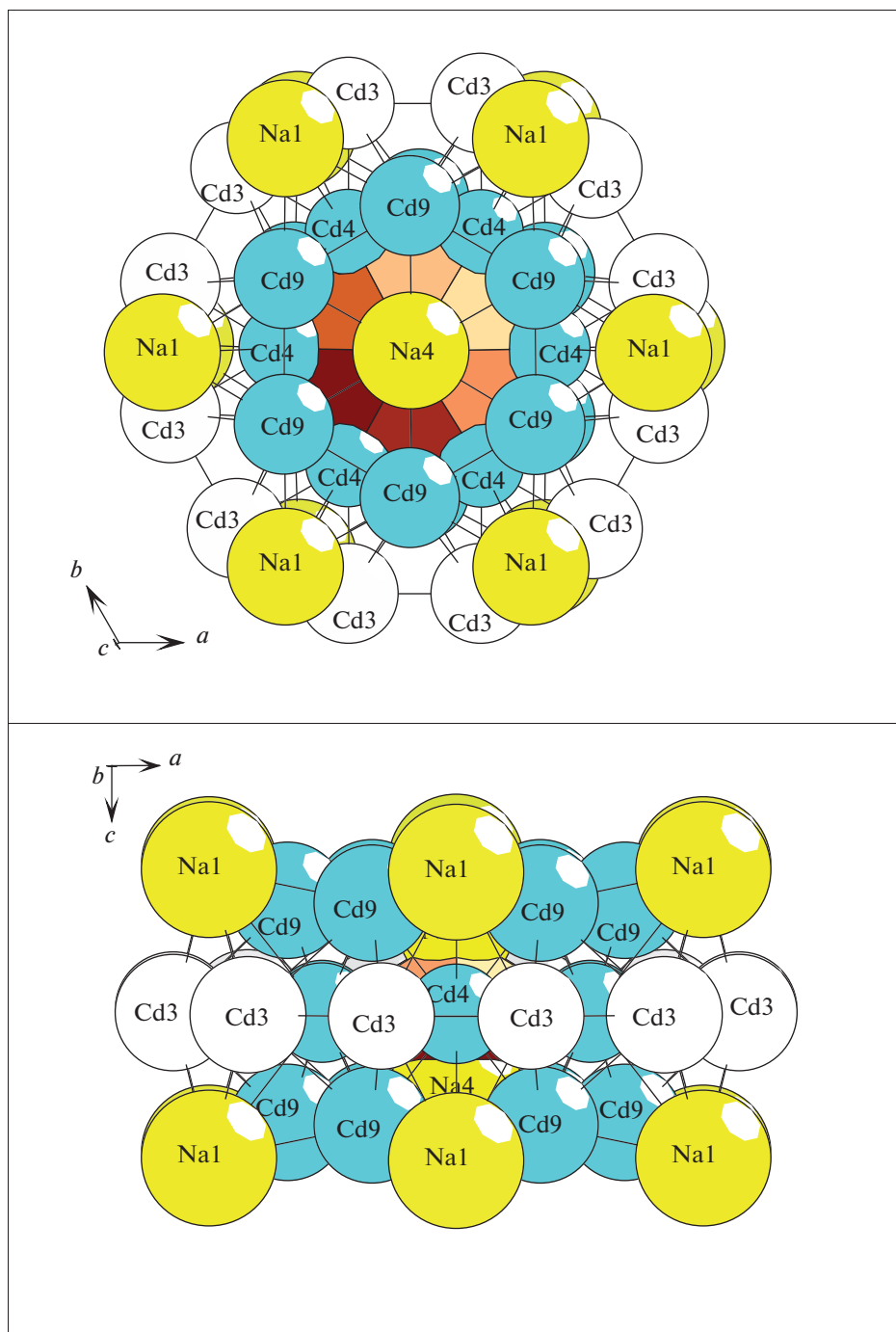


Рис. 3. Кластер $K44 = 0@8(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@36[(\text{Na}_6\text{Cd}_6)_2(\text{Cd}_{12})]$ (две проекции).

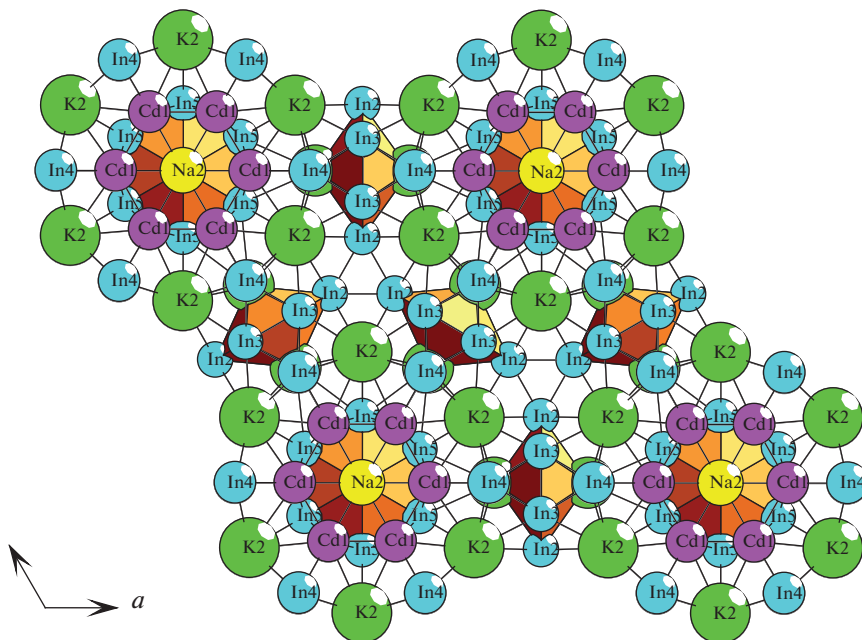


Рис. 4. 2D слой из кластеров K44 и K_2Cd_6 -A.

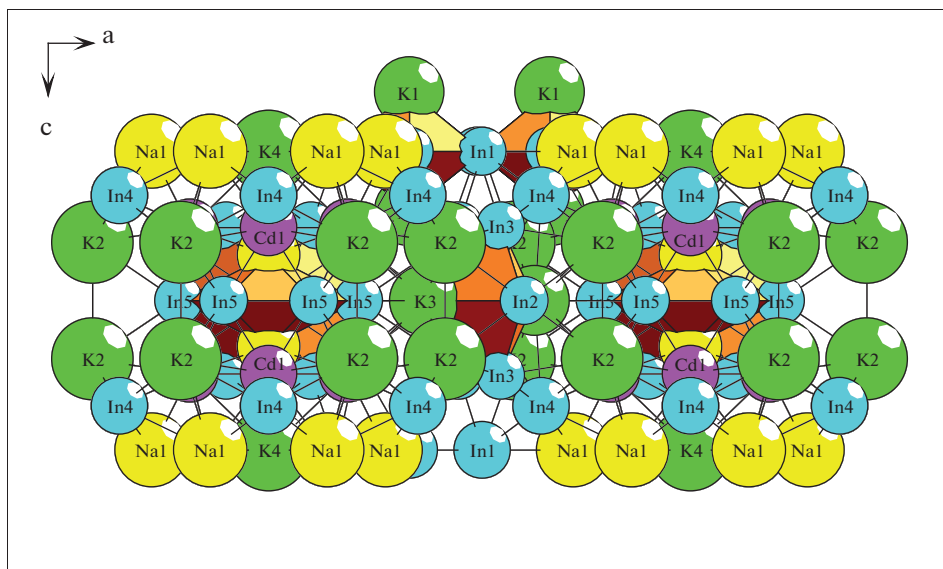


Рис. 5. 3D каркас (две проекции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование кластерной самосборки кристаллической структуры $K_{23}Na_8Cd_{12}In_{48}$ -*hP91*. Установлены полиэдрические кластеры-прекурсоры $K8 = 0@8(Na_2In_6)$ и $0@K_2In_6$, представляющие собой

гексагональные бипирамиды. Кластеры Na_2In_6 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 36 атомов. Состав нового двухслойного темплатированного кластера $\text{K}44 = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$.

Реконструирован симметричный и топологический код процесса самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров K44 в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

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. 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.
3. Mihajlov V., Roehr C. Cadmium-rich cadmides of the system Na/K/Cd // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 2010. V. 636. P. 1792–1802.
4. Todorov E., Sevov S.C. Intermetallic frameworks: Synthesis, characterization, and bonding of $\text{K}_{0.4}\text{Cd}_2$ and $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$ // Inorganic Chemistry. 1998. V. 37. P. 6341–6345.
5. Samson S. Crystal structure of NaCd_2 // Nature (London). 1962. V. 195. P. 259–262.
6. Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Геометрический и топологический анализ икосаэдрических структур семейства Самсона $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ (сP39), $\text{K}_6\text{Na}_{15}\text{Tl}_{18}\text{H}$ (сP40) и $\text{Tm}_3\text{In}_7\text{Co}_9$ (сP46): нанокластеры-прекурсоры, механизм самосборки и сверхструктурное упорядочение // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 5. 729–737.
7. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новые двухслойные кластеры-прекурсоры $0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{26})$ и $0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}$ -hP168 // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 5. С. 311–315.
8. 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.
9. Saparov B., Saito M., Bobev S. Syntheses, and crystal and electronic structures of the new Zintl phases $\text{Na}_2\text{ACdSb}_2$ and K_2ACdSb_2 (A = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb): Structural relationship with Yb_2CdSb_2 and the solid solutions $\text{Sr}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{CdSb}_2$, $\text{Ba}_{(2-x)}\text{A}_{(x)}\text{CdSb}_2$ and $\text{Eu}_{(2-x)}\text{Yb}_{(x)}\text{CdS}$ // J. Solid State Chemistry. 2011. V. 184(2). P. 432–440.
10. Tillard-Charbonnel M., Belin C.H.E., Manteghetti A.P., Flot D.M. Heteroatomic Centering of Icosahedral Clusters. Crystal and Electronic Structure of the $\text{K}_6(\text{NaCd})_2\text{Tl}_{12}\text{Cd}$ Compound Containing the Not-So-Naked $\text{Tl}_{12}\text{Cd}_{12}$ - Polyanion // Inorganic Chemistry. 1996. V. 35. P. 2583–2589.
11. Flot D.M., Tillard-Charbonnel M., Belin C.H.E. $\text{Na}_8\text{K}_{23}\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}$: A Zintl phase containing icosahedral and triangular indium units and displaying a remarkable condensed metal fullerene stuffed with a tubular cluster. Synthesis and crystal and electronic structures // J. American Chemical Society. 1996. V. 118. P. 5229–5235.
12. Huang Daping, Corbett J.D. $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3$: a novel phase containing $(\text{Tl}_8\text{Cd}_3)(-)$ and $\text{Tl}_5(7-)$ clusters // Inorganic Chemistry. 1999. V. 38. P. 316–320.
13. Chahine A., Tillard-Charbonnel M., Belin C. Crystal structure of sodium copper cadmium gallium, $\text{Na}_{34}\text{Cu}_7\text{Cd}_6\text{Ga}_{92}$ // Z. Kristallogr. 1994 V. 209. P. 542–543.
14. 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/>.
15. Ilyushin G.D. Crystal Chemistry of Lithium Intermetallic Compounds: A Survey // Russian J. Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.
16. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
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.

18. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства NaZn_{13} -сF112 и TRB_{66} -сF1944 // Физика и химия стекла. 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
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 $\text{A}_2^{[16]}\text{B}_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.