

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ.
НОВЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР
K46 = 0@8(Ca₂Hg₆)@38(Hg₆ + CaHg₆)₂(Ca₆Hg₆)
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Ca₁₁Hg₅₄-hP65**

© 2020 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 11.07.19 г.

После доработки 04.10.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры Ca₁₁Hg₅₄-hP65 ($a = b = 17.114 \text{ \AA}$, $c = 10.442 \text{ \AA}$, гексагональная пр. группа $P-6$). Установлены 184 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3–7. Определены полиэдрические кластеры K8 = 0@Ca₂Hg₆, представляющие собой гексагональные бипирамиды, полиэдрические кластеры K11 = 0@Ca₃Hg₈ и полиэдрические кластеры с центральным Hg-атомом K12 = Hg(Ca₃Hg₈). Центры кластеров Ca₂Hg₆, 0@Ca₃Hg₈ и Hg(Ca₃Hg₈) занимают высокосимметричные позиции 1c, 1b, и 1f с симметрией -6 . Кластеры-прекурсоры Ca₂Hg₆ являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 атомов. Состав двухслойного темплатированного кластера K46 = 0@8(Ca₂Hg₆)@38(Hg₆ + CaHg₆)₂(Ca₆Hg₆). Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров-прекурсоров K46 с участием полиэдрических кластеров 0@Ca₃Hg₈ и Hg(Ca₃Hg₈).

Ключевые слова: интерметаллид Ca₁₁Hg₅₄-hP65, самосборка кристаллической структуры, полиэдрические кластеры K8 = Ca₂Hg₆ и K12 = Hg(Ca₃Hg₈), двухслойный кластер K46 = 0@8(Ca₂Hg₆)@38(Hg₆ + CaHg₆)₂(Ca₆Hg₆)

DOI: 10.31857/S0132665120010199

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимическое семейство двойных Hg-интерметаллидов насчитывает около 200 соединений [1]. Образование Hg-интерметаллидов установлено в 45 системах А–Hg. Наибольшее число кристаллохимически различных интерметаллидов (одиннадцать) установлено в двойной системе Са–Hg, с широкой областью изменения соотношения атомов Hg : А от 11 до 0.33 (табл. 1, [2–6]).

Кристаллические структуры шести Hg-интерметаллидов входят в кристаллохимические семейства наиболее распространенных типов кристаллических структур, на-

Таблица 1. Кристаллографические данные

Соединение	Hg/Ca	Структурный тип	Число соединений [1]	Пространственная группа	Класс Пирсона	Параметры ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
Ca_3Hg [2]	0.33	Fe_3C	194	$Pnma$ (62)	oP16	8.161, 10.150, 6.828	565.6
Ca_3Hg [3]	0.33	Cu_3Au	1827	$Pm-3m$ (221)	cP4	4.920, 4.920, 4.920	119.1
Ca_2Hg [2]	0.5	Co_2Si	43	$Pnma$ (62)	oP12	7.860, 4.890, 9.870	379.4
Ca_5Hg_3 [2]	0.6	Cr_5B_3	183	$I4/mcm$ (140)	tI32	8.189, 8.189, 14.701	985.8
Ca_3Hg_2 [2]	0.66	U_3Si_2	142	$P4/mbm$ (127)	tP10	8.476, 8.476, 4.197	301.5
Ca_2Hg_2 [2]	1	CsCl	1797	$Pm-3m$ (221)	cP2	3.759, 3.759, 3.759	53.1
CaHg_2 [2]	2	AlB_2	43	$P-3m$ I(164)	hP3	4.894, 4.894, 3.571	74.1
Ca_4Hg_9 [4]	2.25	Cu_9Al_4	47	$P-43m$ (215)	cP52	11.130, 11.130, 11.130	1378.8
CaHg_3 [2]	3	Mg_3Cd	356	$P6_3/mmc$ (194)	hP8	6.635, 6.635, 5.020	191.4
$\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}$ [5]	4.90	$\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}$	3	$P-6$ (174)	hP65	13.389, 13.389, 9.615	1492.7
CaHg_{11} [6]	11	BaHg_{11}	13	$Pm-3m$ (221)	cP36	9.600, 9.600, 9.600	884.7

считывающие по несколько сотен представителей; три Hg-интерметаллида принадлежат кристаллохимическим семействам с более чем сорока представителями (табл. 1). В работе [7, 8] проведено моделирование кластерной самосборки распространенных типов кристаллических структур, установленных для Hg-интерметаллидов.

Наиболее кристаллохимически сложное семейство интерметаллидов $\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}-hP65$ включает в себя еще два соединения: $\text{Sr}_{11}\text{Hg}_{54}-hP65$ [5] и $\text{Yb}_{11}\text{Hg}_{54}-hP65$ [9]. Кристаллическая структура интерметаллида $\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}-hP65$ [5] с пр. группой $P-6$ (но. 174) и $V = 1492.7 \text{ Å}^3$ характеризуется 18 кристаллографически независимыми атомами с последовательностью Вайкоффа $f^6k^3j^4ihgfa$. Для атомов Hg установлен широкий спектр значений КЧ = 11 (5 атомов), 12 (8 атомов) и 13 (1 атом). Атомы Ca имеют КЧ = 14 (1 атом), 15 (2 атома), 16 (1 атом).

В настоящей работе с помощью пакета программ ToposPro [10] проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}-hP65$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров K46 в виде: первичная цепь $\rightarrow \rightarrow$ микрослой \rightarrow микрокарас.

Работа продолжает исследования [7, 8, 11–16] 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 [10], 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

Таблица 2. Локальное окружение атомов Ca и Hg и значения координационных последовательностей

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Ca1	14Hg	14	47	106	189	312
Ca2	15Hg	15	48	104	190	312
Ca3	15Hg	15	47	105	200	310
Ca4	1Ca + 15Hg	16	46	104	193	310
Hg2	4Ca + 8Hg	12	47	106	189	294
Hg3	3Ca + 8Hg	11	46	104	187	290
Hg4	2Ca + 11Hg	13	47	108	188	297
Hg5	3Ca + 9Hg	12	47	108	189	302
Hg6	3Ca + 9Hg	12	47	103	190	299
Hg7	4Ca + 8Hg	12	48	104	192	302
Hg8	4Ca + 8Hg	12	47	109	193	309
Hg9	1Ca + 11Hg	12	46	106	192	303
Hg10	3Ca + 9Hg	12	46	105	194	316
Hg11	3Ca + 9Hg	12	44	109	194	313
Hg12	3Ca + 8Hg	11	44	101	188	302
Hg13	3Ca + 8Hg	11	47	107	191	299
Hg14	3Ca + 8Hg	11	44	107	182	305
Hg15	11Hg	11	47	107	188	302

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 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 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 [10].

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}$ -*hP65*

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографи-

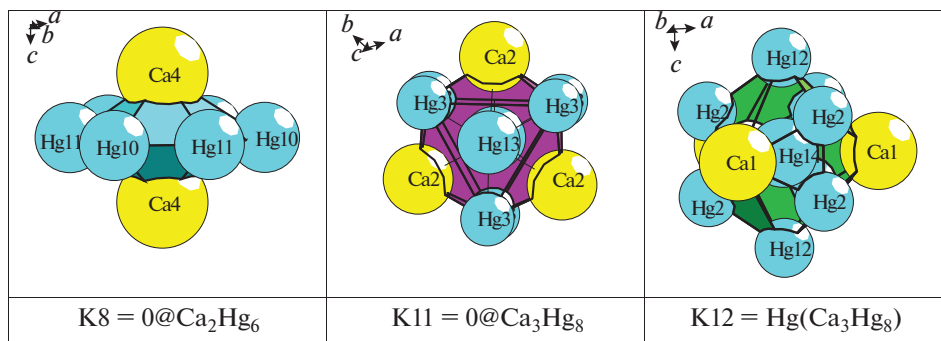


Рис. 1. Полиэдрические кластеры.

ческом пространстве [11]. 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. Параметры гексагональной ячейки: $a = b = 13.389$, $c = 9.615 \text{ \AA}$.

Пространственная группа $P-6$ (но. 174) с элементами точечной симметрии: $g = -6$ ($1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f$), 3 ($2g, 2h, 2i$), m ($3j, 3k$). Порядок группы равен 6.

Полиэдрические кластеры K8, K11 и K12. Установлены 184 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 7.

Определены полиэдрические кластеры $K8 = 0@Ca_2Hg_6$ представляющие собой гексагональные бипирамиды, полиэдрические кластеры $K11 = 0@Ca_3Hg_8$ и полиэдрические кластеры с центральным Hg-атомом $K12 = Hg(Ca_3Hg_8)$ (рис. 1).

Центры кластеров Ca_2Hg_6 , $0@Ca_3Hg_8$ и $Hg(Ca_3Hg_8)$ занимают наиболее высокосимметричные позиции $1c$, $1b$, и $1f$ с симметрией -6 .

Супраполиэдрические кластеры-прекурсоры K46. Кластеры Ca_2Hg_6 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 атомов (рис. 2). Состав двухслойного кластера $K46 = 0@8(Ca_2Hg_6)@38(Hg_6 + CaHg_6)_2(Ca_6Hg_6)$.

Самосборка кристаллической структуры. Первичная цепь. Образование первичных цепей S_3^1 происходит при связывании кластеров K46 тройными кольцами Hg₃ в направлении [001]. Расстояние между центрами кластеров K46 в первичной цепи определяет значение вектора трансляции $c = 9.818 \text{ \AA}$.

2D слой. Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей S_3^1 в направлении [100] (рис. 3). Расстояние между осями первичных цепей определяет значение вектора трансляции $a = 13.602 \text{ \AA}$. Пустоты в каркасе занимают полиэдрические кластеры $0@Ca_3Hg_8$ и $Hg(Ca_3Hg_8)$ и атомы-спейсеры Hg(14) (рис. 3).

Самосборка каркаса. 3D каркасная структура S_3^3 формируется при связывании 2D слоев (со сдвигом) в направлении [010] (рис. 3). В 3D каркасе расстояние между эквивалентными 2D слоями определяет значение вектора $b = 13.602 \text{ \AA}$.

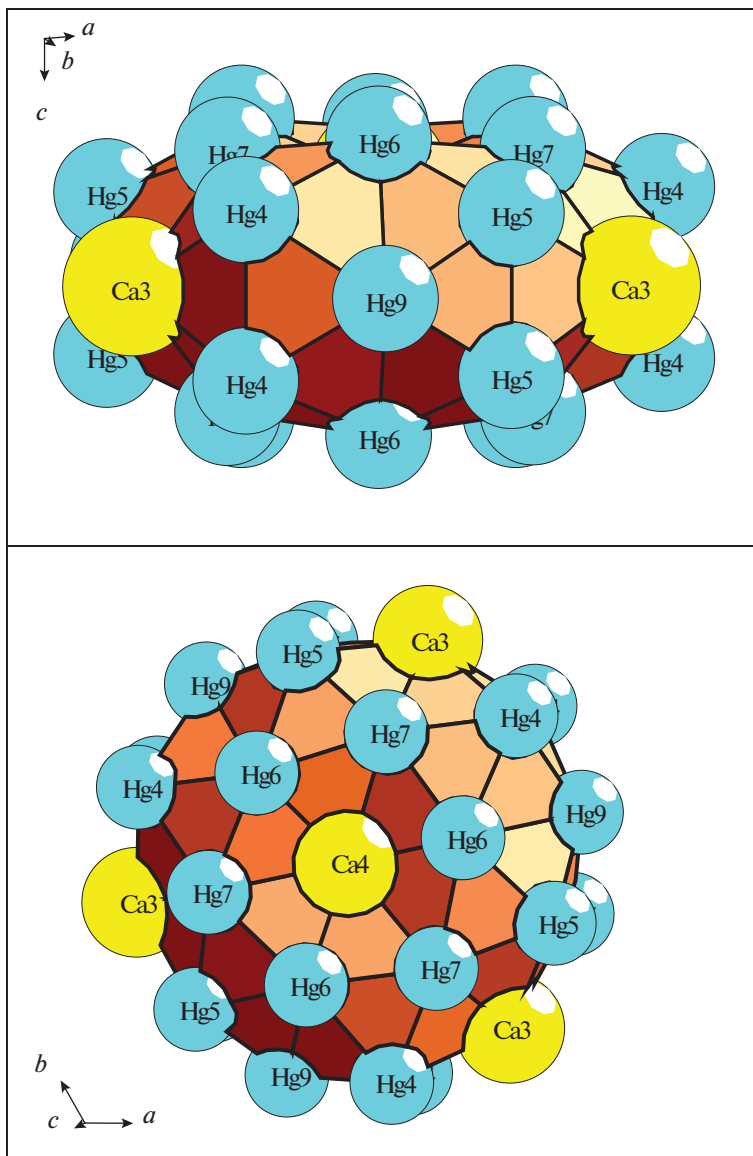


Рис. 2. Кластер K46 (две проекции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование кластерной самосборки кристаллической структуры $\text{Ca}_{11}\text{Hg}_{54}\text{-}hP65$.

Определены полиэдрические кластеры $\text{K8} = 0@2\text{Ca}_2\text{Hg}_6$, представляющие собой гексагональные бипирамиды, полиэдрические кластеры $\text{K11} = 0@3\text{Ca}_3\text{Hg}_8$ и полиэдрические кластеры с центральным Hg-атомом $\text{K12} = \text{Hg}(\text{Ca}_3\text{Hg}_8)$.

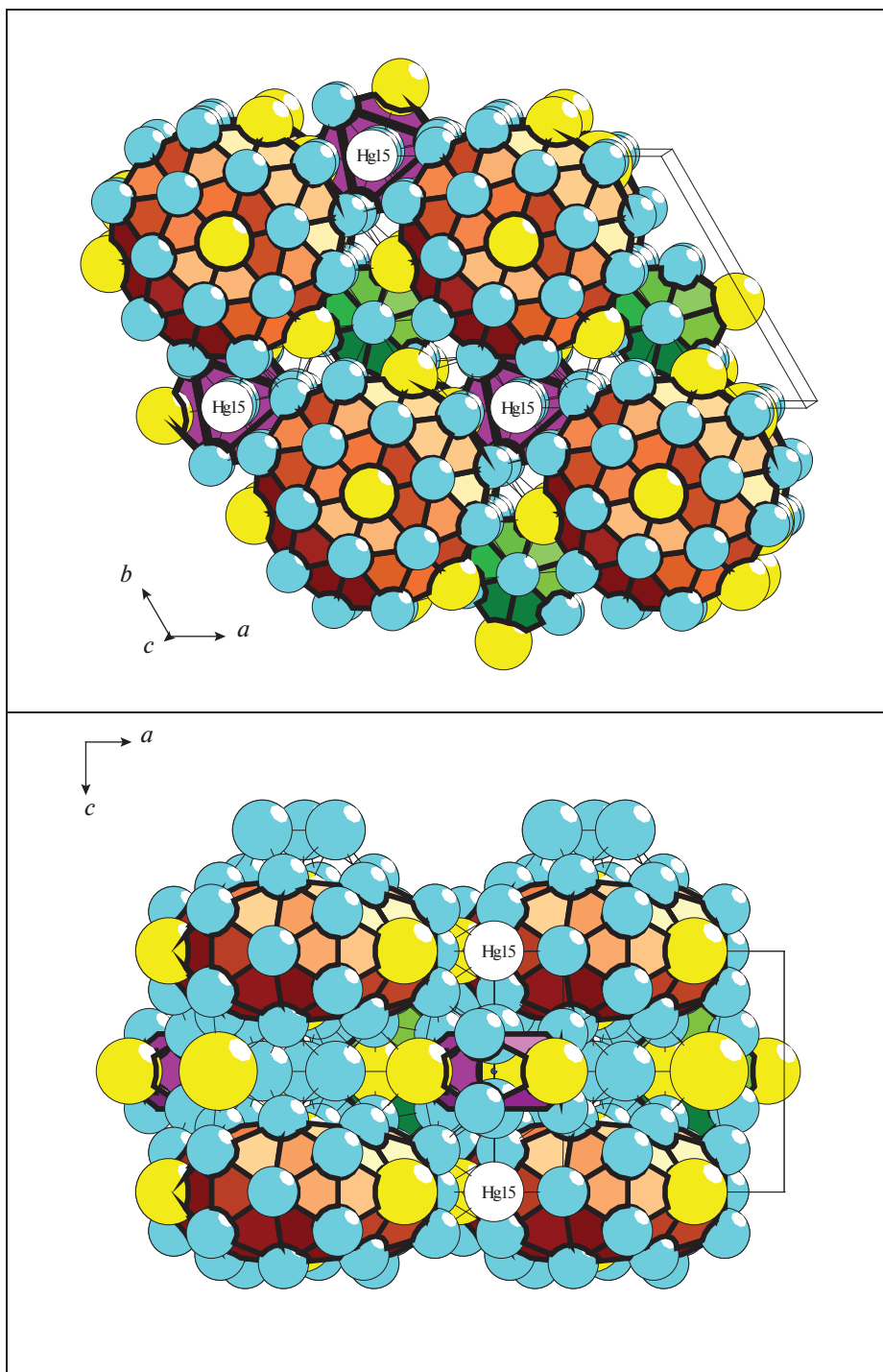


Рис. 3. Каркасная структура (две проекции).

Кластеры Ca_2Hg_6 являются темплатами, на поверхности которых происходит образование атомных оболочек из 38 атомов. Состав двухслойного темплатированного кластера $\text{K46} = 0@8(\text{Ca}_2\text{Hg}_6)_2@38(\text{Hg}_6 + \text{CaHg}_6)_2(\text{Ca}_6\text{Hg}_6)$.

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров K46 в виде “первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас”. Пустоты между первичными цепями занимают полиэдрические кластеры $0@(\text{Ca}_3\text{Hg}_8 + \text{Hg}(\text{Ca}_3\text{Hg}_8))$, а также атомы-спейсеры Hg.

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. Bruzzone G., Merlo F. The calcium-mercury system // J. Less-Common Met. 1973. V. 32. P. 237–241.
3. Cenzual K., Gelato L.M., Penzo M., Parthé E. Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I. // Acta Crystallogr. B. 1991. V. 47. P. 433–439.
4. Pusej M., Ban Z. Ternäre Gamma-Messing Phasen in den Systemen Calcium-M(Ib/IIb)-Quecksilber // Z. Naturforsch. B. 1980. V. 35. P. 1594–1595.
5. Tkachuk A.V., Mar A. Alkaline-earth metal mercury intermetallics $\text{A}(11-x)\text{Hg}(54+x)$ (A = Ca, Sr) // Inorganic Chemistry. 2008. V. 47(4). P. 1313–1318.
6. Pusej M., Ban Z. Beitrag zur Kenntnis des Systems Quecksilber-Calcium // Croatica Chemica Acta. 1978. V. 51(1). P. 75–79.
7. Plyushin G.D. Modeling of self-organization processes in crystal forming systems: the symmetry and topological code of cluster self-assembly for intermetallics // Russian J. Inorganic Chemistry. 2017. V. 62. Issue 13. P. 1730–1769.
8. Plyushin 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.
9. Tambornino Frank, Hoch Constantin. The simplest representative of a complex series. The Hg-rich amalgam $\text{Yb}_{11}\text{Hg}_{54}$. Zeitschrift fuer Kristallographie – Crystalline Materials. 2017. V. 232. P. 557–565.
10. 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. <https://topospro.com/>
11. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС. 2003. 376 с.
12. Blatov V.A., Plyushin 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.
13. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Симметричный и топологический код (программа) кластерной самосборки икосаэдрических структур семейства $\text{NaZn}_{13}\text{-cF112}$ и $\text{TRB}_{66}\text{-cF1944}$ // Физика и химия стекла. 2015. V. 41. № 4. P. 341–351.
14. Plyushin G.D. The Crystal Chemistry of Intermetallic Lithium Compounds. A review // Russian J. Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.
15. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новые двухслойные кластеры-прекурсоры $0@(\text{Na}_2\text{Cd}_6)_2@(\text{Na}_{12}\text{Cd}_{36})$ и $0@(\text{Na}_3\text{Cd}_6)_2@(\text{Na}_6\text{Cd}_{35})$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{26}\text{Cd}_{141}\text{-hP168}$ // Физика и химия стекла. 2019. V. 45. № 4. P. @.
16. Plyushin G.D. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $\text{A}_2^{[6]}\text{B}_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.