

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:  
НОВЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР  $0@8(\text{Sr}_2\text{Au}_6)$  ДЛЯ САМОСБОРКИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)-hR66$**

© 2020 г. В. Я. Шевченко<sup>1, \*</sup>, В. А. Блатов<sup>2</sup>, Г. Д. Илюшин<sup>2, 3</sup>

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

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

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

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

Поступила в редакцию 24.08.19 г.

После доработки 04.10.19 г.

Принята к публикации 08.10.19 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)-hR66$  (пр. гр.  $R-3c$ ,  $a = b = 8.419$ ,  $c = 21.911$  Å,  $V = 1345$  Å<sup>3</sup>). Установлен новый геометрический тип полиэдрического кластера-прекурсора  $K8 = 0@8(\text{Sr}_2\text{Au}_6)$ , в основании которого кольца  $\text{Au}_6$ , а вершины – атомы Sr. Симметрия кластера  $K8$  соответствует  $-3$ , а центр кластера занимает позицию  $6b$ . Другой кластер  $K3 = 0@Ga_3$  также обладает высокой симметрией  $32$  и центр кластера занимает позицию  $6a$ . Образование первичной цепи  $S_3^1$  происходит при связывании димеров  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_2$ . Расстояние между центрами димеров определяет значения модуля вектора трансляции  $a = 8.419$  Å. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров  $K8$  и  $K3$ .

**Ключевые слова:** интерметаллид  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)-hR66$ , самосборка кристаллической структуры, кластеры  $0@8(\text{Sr}_2\text{Au}_6)$  и  $0@Ga_3$

DOI: 10.31857/S0132665120010205

## ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] определены геометрические типы металлокластеров-прекурсоров для наиболее распространенных типов кристаллических структур интерметаллидов [4, 5] с использованием алгоритмов разложения структурных графов на кластерные структуры (пакет программ TorosPro [6]). Было установлено, что в типичных кристаллических структурах интерметаллидов металлокластерами-прекурсорами являются в основном тетраэдрические металлокластеры  $K4 = 0@4$ , октаэдрические металлокластеры  $K6 = 0@6$  и икосаэдрические металлокластеры  $K12 = 0@12$  и  $K13 = 1@12$ . Эти полиэдры характеризуются максимальным числом связей каждого атома с соседними атомами и относятся к семейству дельтаэдров (полиэдров с треугольными гранями).

Новый тип дельтаэдра в виде гексагональной бипирамиды  $K8 = 0@8$  впервые был установлен в сложных по составу интерметаллидах  $K_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}-hP91$  [7, 8],

**Таблица 1.** Кристаллографические данные интерметаллидов  $A_2Au_6B_3$  [4, 5, 14–16]

Соединение	Пространственная группа	Параметры ячейки (Å) и углы (град)	$V, \text{Å}^3$
$(Eu_2Au_6)Al_3$	$R-3c$	8.380, 8.380, 21.771	1324.0
$(Eu_2Au_6)Zn_3$	$R-3c$	8.377, 8.377, 21.845	1327.6
$(Eu_2Au_6)Ga_3$	$R-3c$	8.381, 8.381, 21.917	1333.2
$(Sr_2Au_6)Al_3$	$R-3c$	8.444, 8.444, 21.689	1339.4
$(Sr_2Au_6)(Au_{1.33}Al_{1.67})$	$C2/c$	14.956, 8.564, 8.672, 90.00, 123.86, 90.00	922.3
$(Sr_2Au_6)Zn_3$	$R-3c$	8.416, 8.416, 21.915	1344.3
$Sr_2Au_6(AuZn_2)$	$C2/c$	14.701, 8.463, 8.700, 90.00, 123.21, 90.00	905.6
$(Sr_2Au_6)Ga_3$	$R-3c$	8.419, 8.419, 21.911	1345.0
$Ba_2Au_6(Au_{0.40}Zn_{2.60})$	$R-3c$	8.639, 8.639, 21.963	1419.4
$Ba_2Au_6(Au_{1.11}Zn_{1.89})$	$R-3c$	8.675, 8.675, 22.004	1434.0
$Ba_2Au_6(Au_{1.89}Zn_{1.11})$	$R-3c$	8.676, 8.676, 22.238	1449.7
$Ba_2Au_6(Au_{1.97}Zn_{1.03})$	$R-3c$	8.665, 8.665, 22.325	1451.5
$Ba_2Au_6(AuGa_2)$	$R-3c$	8.719, 8.719, 21.816	1436.1
$Ba_2Au_6(AuCd_2)$	$R-3c$	8.835, 8.835, 22.510	1521.7
$Ba_2Au_6(AuIn_2)$	$R-3c$	8.848, 8.848, 22.487	1524.5

$Na_{26}Cd_{141}-hP168$  [9, 10] и  $Ca_{11}Hg_{54}-hP65$  [11, 12]. Два химически различных кластера-прекурсора  $K8 = 0@8(Na_2In_6)$  и  $K8 = 0@8(K_2In_6)$  найдены в кристаллической структуре  $K_{23}Na_8Cd_{12}In_{48}-hP91$ . Кластеры  $Na_2In_6$  являлись темплатами, на поверхности которых происходило образование атомных оболочек из 36 атомов. Химический состав супраполиэдрического кластера  $K44 = 0@8(Na_2In_6)@36(In_6Cd_6K_6)_2$ . Самосборка каркасной 3D структуры  $K_{23}Na_8Cd_{12}In_{48}$  из супраполиэдрических прекурсоров  $K44$  происходит с участием полиэдрических кластеров  $K_2Cd_6$ .

Поиск в базе данных кристаллических структур интерметаллидов содержащих локальные кластерные структуры в виде гексагональных бипирамид  $K8 = A_2B_6$  и их топологических аналогов со связанностью вершин в бипирамиде  $2^76^4$  (со связями атомов  $A-A$ ,  $A-B$  и  $B-B$ ) и  $2^66^4$  (со связями атомов  $A-B$  и  $B-B$ ) показал их присутствие в двойных и тройных интерметаллидах. Представители открытого в 2013 г. кристаллохимического семейства тройных интерметаллидов  $(A_2Au_6)(B_3)-hR66$ , где  $A = Sr, Ba, Eu$ ,  $B = Al, Zn, Ga, Cd, In$  с ромбоэдрической пр. группой  $R-3c$  и  $Sr_2Au_6(AuZn_2)-mC44$  и  $(Sr_2Au_6)(Au_{1.33}Al_{1.67})-mC44$  с моноклинной пр. группой  $C2/c$  [5, 13–15] приведены в табл. 1.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида  $(Sr_2Au_6)(Ga_3)-hR66$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры  $(Sr_2Au_6)(Ga_3)-hR66$  из кластеров-прекурсоров  $0@8(Sr_2Au_6)$  и  $0@Ga_3$ .

**Таблица 2.** Локальное окружение атомов Sr, Au, Ga, Zn и значения координационных последовательностей. Жирным шрифтом выделено КЧ атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$
$(\text{Sr}_2\text{Au}_6)\text{Ga}_3\text{-}hR66$						
Sr1	3Ga + Sr + 12Au	<b>16</b>	48	112	215	313
Au1	3Ga + 4Sr + 4Au	<b>11</b>	48	105	192	325
Ga1	2Ga + 2Sr + 6Au	<b>10</b>	42	102	182	310
$\text{Sr}_2\text{Au}_6(\text{AuZn}_2)\text{-}mC44$						
Sr1	3Zn + 12Au	<b>15</b>	46	112	210	308
Au1	3Zn + 4Sr + 4Au	<b>11</b>	47	102	190	321
Au2	3Zn + 4Sr + 4Au	<b>11</b>	47	102	190	321
Au3	3Zn + 4Sr + 4Au	<b>11</b>	47	102	190	321
Au5	2Zn + 2Sr + 6Au	<b>10</b>	42	102	180	306
Zn1	2Zn + 2Sr + 6Au	<b>10</b>	42	102	180	306

Работа продолжает исследования [1–3, 7, 9, 11, 16–19] 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 [6], 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 ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Атомы, которые характеризуются различными наборами координационных последовательностей  $\{N_k\}$ , 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 высокосиммет-

ричные позиции, набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Алгоритм реализован в комплексе программ ToposPro [6].

### САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)\text{-}hR66$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [16–19]. 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 структуры (3-й уровень).

*Кристаллографические данные семейства  $A_2\text{Au}_6B_3\text{-}hR66$ .* Пространственная группа  $R\text{-}3c$  с элементами точечной симметрии:  $g = 32$  ( $6a$ ),  $-3$  ( $6b$ ),  $3$  ( $12c$ ),  $-1$  ( $18d$ ), и  $2$  ( $18e$ ). Последовательность Вайкоффа  $fsc$ .

В табл. 1 приведено локальное окружение атомов Sr, Au, Ga в кристаллической структуре  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)\text{-}hR66$  и значения их координационных последовательностей. Атомы Ga имеют КЧ = 10, атомы Au – КЧ = 11 и атомы Sr – КЧ = 16.

*Кластер-прекурсор К8.* Полиэдрический кластер К8 в кристаллических структурах  $A_2\text{Au}_6B_3\text{-}hR66$  представляет собой бипирамиду, в основании которой лежит кольцо  $\text{Au}_6$ , а в вершинах – связанные атомы  $A$  – Sr, Ba, Eu (рис. 1). Максимальная симметрия кластера К8 соответствует  $6/mmm$ . В кластерах  $A_2\text{Au}_6$  значения длин связей  $A\text{-Au}$  в кристаллических структурах семейства  $A_2\text{Au}_6B_3$ , как и двойном интерметаллиде  $\text{Sr}(\text{Sr}_2\text{Au}_6)\text{-}oI12$  [20], несколько различаются (рис. 1). Симметрия кластеров  $A_2\text{Au}_6$  в  $A_2\text{Au}_6B_3\text{-}hR66$  и  $\text{Sr}(\text{Sr}_2\text{Au}_6)\text{-}oI12$  соответствует  $-3$  и  $2/m$ .

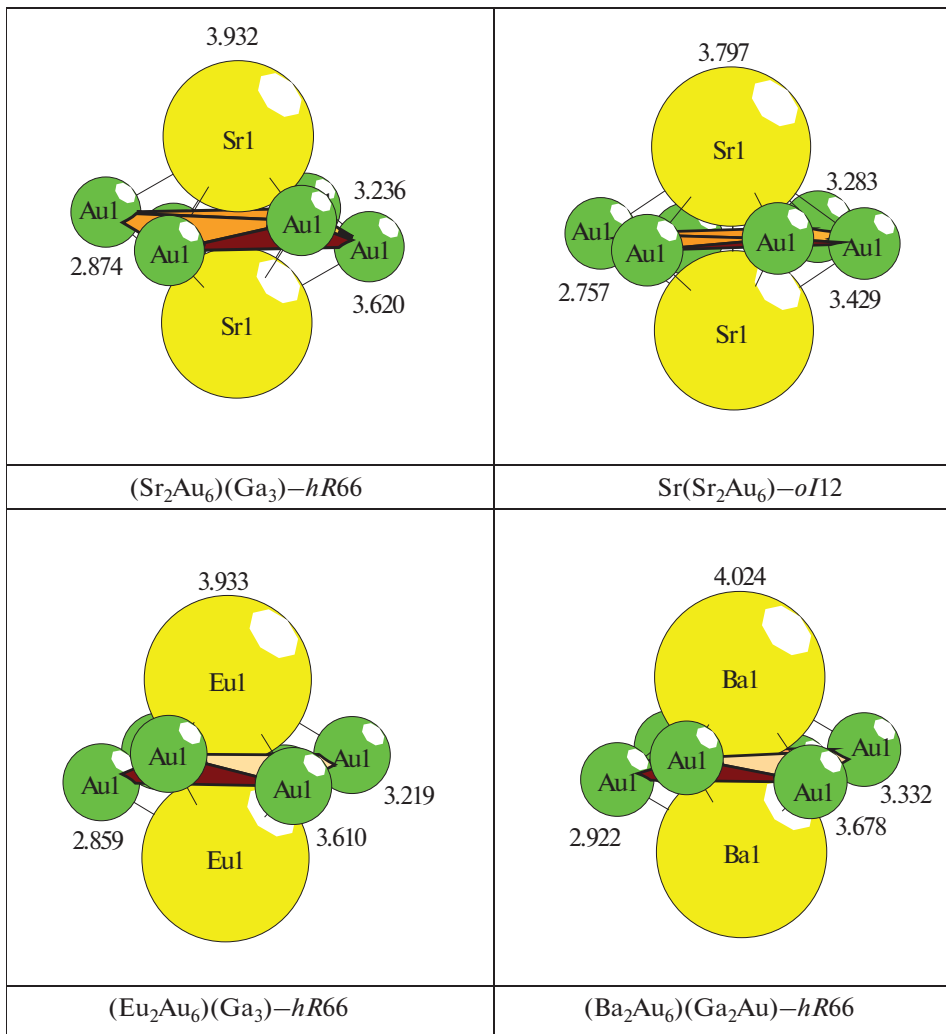
*Кластер-прекурсор К3.* Кластеры К3 состава  $\text{Al}_3$ ,  $\text{Zn}_3$ ,  $\text{Ga}_3$  в кристаллических структурах  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(B_3)\text{-}hR66$  сохраняют высокую симметрию 32 (центр кластера занимает позиции  $6a$ ).

Кристаллическая структура  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Zn}_2\text{Ga})\text{-}mC44$  с моноклинной пр. группой  $C2/c$  и последовательностью Вайкоффа  $f^5e$  [14] характеризуется упорядоченным расположением атомов Zn в кластере К3 (общие позиции  $8f$ ) и атомов Ga (частная позиции  $4e$  с симметрией 2). Симметрия кластера  $\text{Sr}_2\text{Au}_6$  соответствует  $-1$  (позиции  $4d$ ). Уменьшение КЧ атомов Sr с 16 до 15 связано с разрывом связи Sr–Sr в кластере  $\text{Sr}_2\text{Au}_6$  (табл. 2).

*Димер  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_2$ .* При образовании димера  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3) + (\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)$  число связей между мономерами равно 11 (рис. 2а). Симметрия димера соответствует 2, центр находится в позиции  $18e$  ( $1/6, 5/6, 0.58$ ).

*Тетрамер  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_4$ .* При образовании тетрамера  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_2 + [(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_2$  число связей между димерами равно 11 (рис. 2б). Симметрия тетрамера  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_4$  соответствует 2. Расстояние между центрами димеров в тетрамере определяет значения модуля вектора трансляции  $a = 8.419 \text{ \AA}$  (рис. 2б).

*Октамер  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_8$ .* 3D-каркасная структура  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_4$  формируется при связывании тетрамеров  $[(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_4 + [(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)]_4$  со сдвигом (рис. 3).

Рис. 1. Кластеры  $A_2B_6$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры  $(\text{Sr}_2\text{Au}_6)(\text{Ga}_3)\text{-}hR66$ . Установлен новый геометрический тип полиэдрического кластера-прекурсора  $K8 = 0@8(\text{Sr}_2\text{Au}_6)$ , в основании которого находятся кольца  $\text{Au}_6$ , а вершины заняты атомами Sr. Симметрия кластера  $K8$  соответствует  $-3$  и центр кластера занимает позиции  $6b$ . Другой кластер  $K3 = 0@Ga_3$  также обладает высокой симметрией  $32$  и центр кластера занимает позиции  $6a$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структуры из кластеров-прекурсоров  $K8$  и  $K3$  в виде: димер-тетрамер  $\rightarrow$  октамер.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Министерства науки и высшего образования в рам-

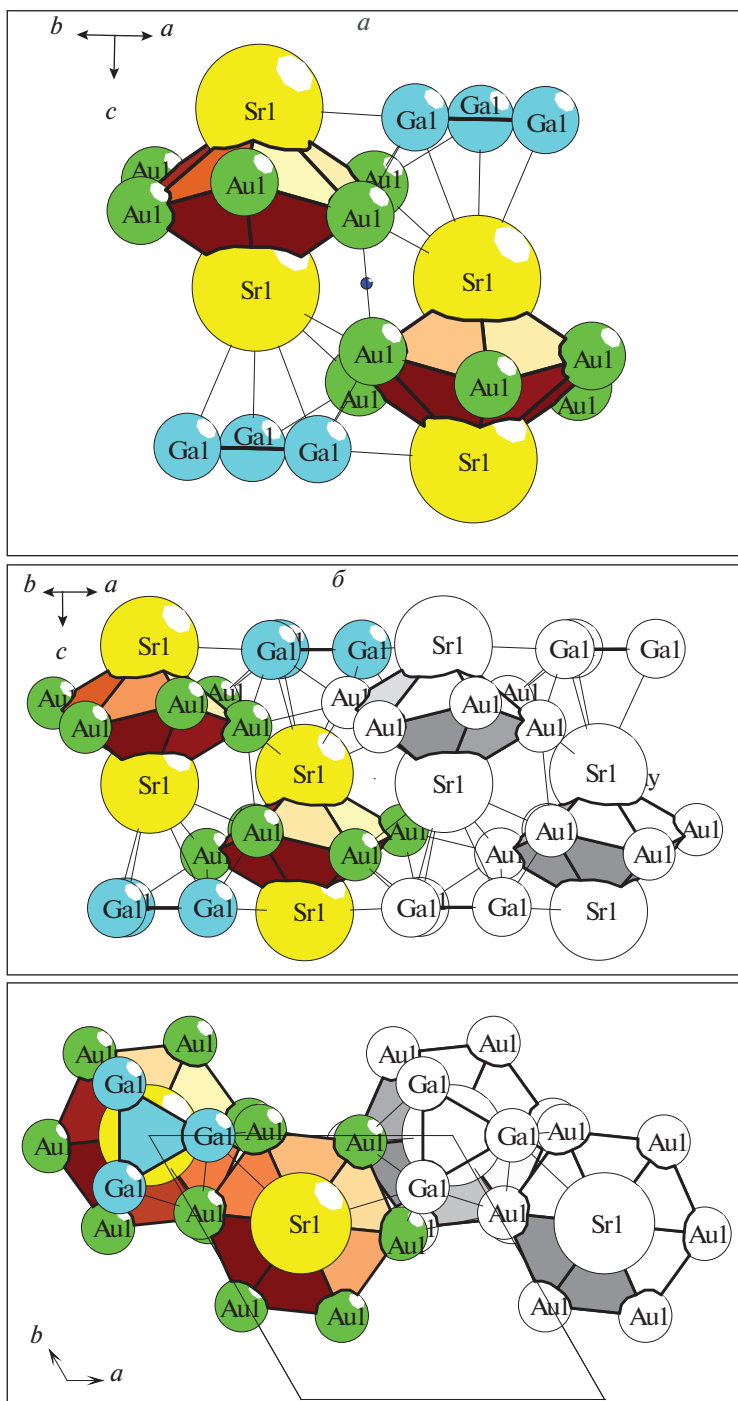


Рис. 2. Супракластеры: димер (а), тетрамер (две проекции) (б).

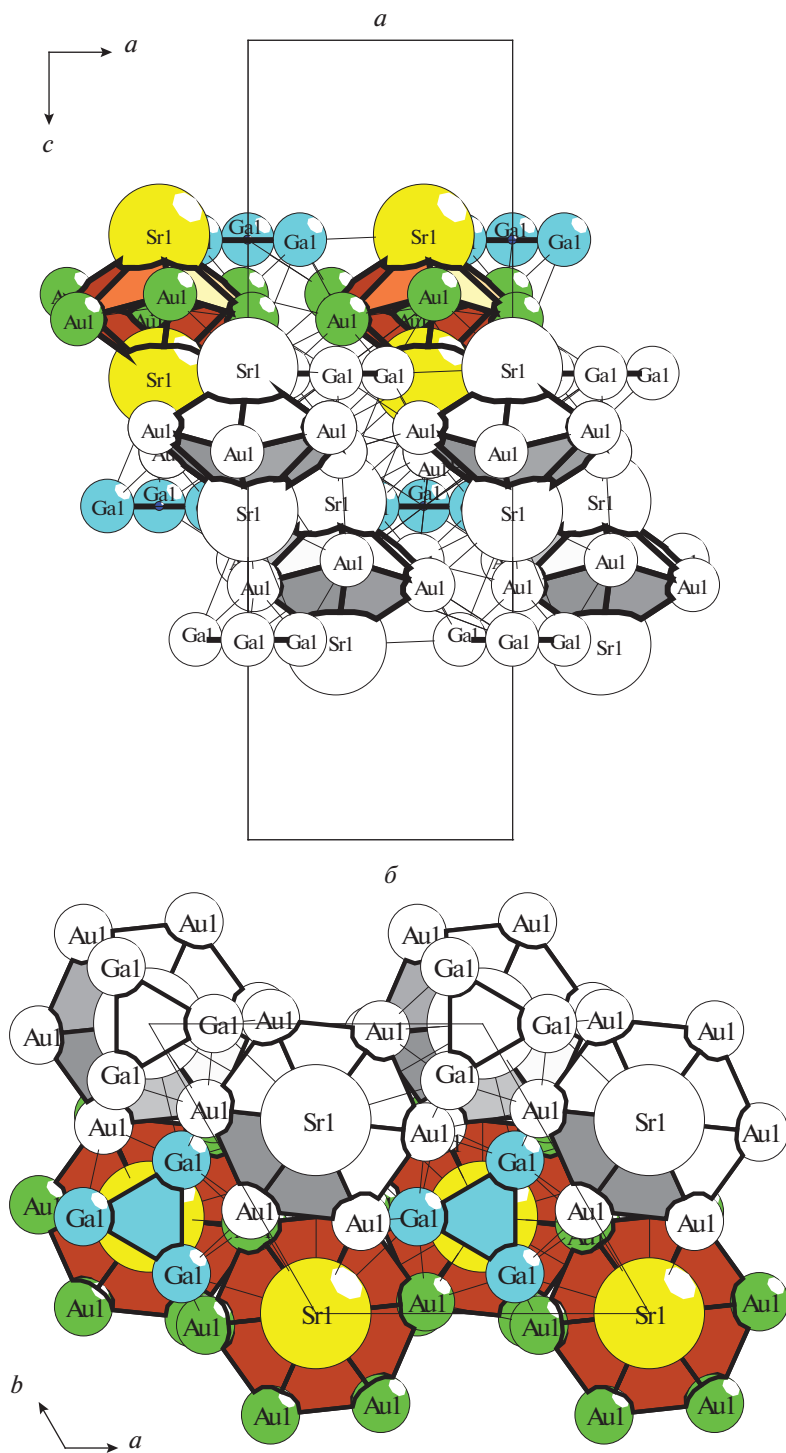


Рис. 3. Каркасная структура (две проекции).

ках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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 // *Crystallogr. Rep.* 2017. V. 62. P. 670–683.
2. *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.
3. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds  $A_2^{[16]}B_4^{[12]}$  of the Friauf Families  $Mg_2Cu_4$  and  $Mg_2Zn_4$  // *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
4. *P. Villars, K. Cenzual.* Pearson’s Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
5. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
6. *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/>
7. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новый двухслойный кластер-прекурсор  $K44 = 0@8(Na_2In_6)@36(In_6Cd_6K_6)_2$  для самосборки кристаллической структуры  $K_{23}Na_8Cd_{12}In_{48}$ -*hP91* // *Физ. и хим. стекла.* 2019. Т. 45. в печати.
8. *Flot D.M., Tillard-Charbonnel M., Belin C.H.E.*  $Na_8K_{23}Cd_{12}In_{48}$ : A Zintl phase containing icosahedral and triangular indium units and displaying a remarkable condensed metal fullarene stuffed with a tubular cluster. Synthesis and crystal and electronic structures // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 5229–5235.
9. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новые двухслойные кластеры-прекурсоры  $0@(Na_2Cd_6)@(Na_{12}Cd_{26})$  и  $0@(Na_3Cd_6)@(Na_6Cd_{35})$  для самосборки кристаллической структуры  $Na_{26}Cd_{141}$ -*hP168* // *Физ. и хим. стекла.* 2019. Т. 45. в печати.
10. *Todorov E., Sevov S.C.* Intermetallic frameworks: Synthesis, characterization, and bonding of  $K_{0.4}Cd_2$  and  $Na_{26}Cd_{141}$  // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 6341–6345.
11. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем. Новый двухслойный кластер-прекурсор  $K46 = 0@8(Ca_2Hg_6)@38(Hg_6 + CaHg_6)_2(Ca_6Hg_6)$  для самосборки кристаллической структуры  $Ca_{11}Hg_{54}$ -*hP65* // *Физ. и хим. стекла.* 2019. Т. 45. в печати.
12. *Tkachuk A.V., Mar A.* Alkaline-earth metal mercury intermetallics  $A_{(11-x)}Hg_{(54+x)}$  ( $A = Ca, Sr$ ) // *Inorg. Chem.* 2008. V 47(4). P. 1313–1318.
13. *Lin Qisheng, Mishra Trinath, Corbett John D.* Hexagonal-diamond-like gold lattices, Ba and (Au, T)<sub>3</sub> interstitials, and delocalized bonding in a family of intermetallic phases  $Ba_2Au_6(Au, T)_3$  ( $T = Zn, Cd, Ga, In$  or Sn) // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 11023–11031
14. *Mishra Trinath, Lin Qisheng, Corbett John D.* Gold network structures in rhombohedral and monoclinic  $Sr_2Au_6(Au, T)_3$  ( $T = Zn, Ga$ ). A transition via relaxation // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. P. 13623–630.
15. *Gerke Birgit, Poettgen Rainer.*  $Sr_2Au_6Al_3$  and  $Eu_2Au_6Al_3$  – First representatives of the  $Sr_2Au_6Zn_3$  type with aluminum triangles // *Z. Naturforsch.* V. 69b. P. 121–124.
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:  $\beta, \beta'$ - $Mg_2Al_3$  polymorphs // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
18. *Ilyushin G.D.* The Crystal Chemistry of Intermetallic Lithium Compounds. A review // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 14. P. 1786–1799.
19. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems. New Cluster Precursor  $(InNa_5)(AuAu_5)$  and Primary Chain with the 5 m Symmetry for the Self-Assembly of the  $Na_{32}Au_{44}In_{24}$ -*oP100* Crystal Structure // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. P. 245–250.
20. *Zachwieja U.* Synthesis and structure of  $CaAu_2$  and  $SrAu_2$  // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 235. P. 12–14