

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K373 = 1@14@52@102@204$,
 $K399 = 1@16@69@118@281$, $K242 = 0@4@26@68@148$ И $K266 = 0@4@26@76@164$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$**

© 2021 г. В. Я. Шевченко¹, *, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

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

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

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$ ($a = 45.376 \text{ \AA}$, $V = 93\,428 \text{ \AA}^3$, пр. группа $F-43m$). Определены четырехслойные кластеры-прекурсоры $K373$ (с центром в позиции $4a$) = $1@14@52@102@204$, $K399$ ($4c$) = $1@16@69@118@281$, $K242$ ($4b$) = $0@4@26@68@148$ и $K266$ ($4d$) = $0@4@26@76@164$ с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$, $K266$ в виде: первичные цепи → слой → каркас.

Ключевые слова: интерметаллид $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$, самосборка кристаллической структуры, четырехслойные кластеры-прекурсоры $K399$, $K373$, $K242$ и $K266$

DOI: 10.31857/S0132665121060305

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно более 1400 топологических типов тройных интерметаллидов, содержащихся в базах данных ICSD [1] и PCD [2] и определенных с помощью пакета программ ToposPro [3]. Кристаллохимическое семейство интерметаллидов с кубической пространственной группой $F-43m$ (216) насчитывает наибольшее число структурных типов и наиболее кристаллохимически сложные интерметаллиды этого семейства содержат в кубических F -ячейках от 448 до 23256 атомов (табл. 1 [4–13]). Пространственная группа $F-43m$ характеризуется 8 позициями с различной точечной симметрией, их них четыре позиции $4a$, $4b$, $4c$, $4d$ обладают максимальной симметрией $-43m$ и в этих позициях располагаются центры различных по составу полиэдрических кластеров-прекурсоров в исследованных ранее тройных интерметаллидах $Li_{26}Na_{58}Ba_{38}-cF488$ и $Se_{80}Pd_{128}In_{284}-cF492$.

Для кристаллической структуры интерметаллида $Li_{26}Na_{58}Ba_{38}-cF488$ в установлены два типа каркас-образующих кластеров с симметрией $-43m$: $K69$ состава

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Параметр кубической ячейки, Å	Объем, Å ³	Индекс Пирсона	Последовательности Вайкоффа
Ce ₂₀ Y ₂₀ Mg ₁₈₈ [4]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	22.458	11326.2	<i>cF</i> 448	<i>h</i> ⁶ <i>gfe</i> ⁶ <i>dcb</i> <i>a</i>
Na ₂₈ In ₁₄ Sn ₁₅ [5]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	22.993	12155.9	<i>cF</i> 456	<i>h</i> ⁷ <i>fe</i> ⁵ <i>dcb</i> <i>a</i>
Ce ₂₀ Mg ₁₉ Zn ₈₁ [6]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	21.198	9525.3	<i>cF</i> 480	<i>ih</i> ⁴ <i>g</i> ² <i>e</i> ⁷ <i>ca</i>
Li ₁₃ Na ₂₉ Ba ₁₉ [7]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	27.335	20424.8	<i>cF</i> 488	<i>h</i> ⁷ <i>gfe</i> ⁶ <i>db</i>
Ce ₂₀ Pd ₃₆ In ₆₇ [8]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	21.838	10414.8	<i>cF</i> 492	<i>ih</i> ⁴ <i>g</i> ² <i>fe</i> ⁹ <i>a</i>
Na ₂₀₄ Ba ₁₆ Sn ₃₂₂ [9]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	25.053	15725.3	<i>cF</i> 556	<i>ih</i> ⁵ <i>g</i> ² <i>fe</i> ⁹ <i>b</i>
Rh ₁₄₀ Al ₄₀₃ [10]	<i>Pm</i> -3	19.935	7922.3	<i>cP</i> 549	<i>l</i> ¹² <i>k</i> ⁷ <i>j</i> ⁹ <i>i</i> ⁴ <i>h</i> ² <i>g</i> ² <i>f</i> ² <i>b</i>
Mn ₁₈ Pd ₁₃₈ Al ₃₈₇ [11]	<i>Pm</i> -3	20.211	8255.9	<i>cP</i> 549	<i>l</i> ¹² <i>k</i> ⁷ <i>j</i> ⁹ <i>i</i> ⁴ <i>h</i> ² <i>g</i> ² <i>f</i> ² <i>b</i>
Al ₃₃₄₀ Cu ₂₃₂ Ta ₂₃₃₆ [12, 13]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	45.376	93428.3	<i>cF</i> 5928	<i>i</i> ²⁷ <i>h</i> ⁶⁰ <i>g</i> ³ <i>f</i> ³ <i>e</i> ¹⁹ <i>ca</i>
Al ₁₂₈₂₈ Cu ₁₂₄₄ Ta ₉₀₆₃ [12, 13]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	71.490	365372.5	<i>cF</i> 23256	<i>i</i> ¹⁵⁰ <i>h</i> ¹⁶⁸ <i>g</i> ⁶ <i>f</i> ⁶ <i>e</i> ³¹ <i>ca</i>

Ba@16(Ba₄Na₁₂)@52(Ba₂₈Na₂₄) в позиции 4a с внутренним центрированным полиэдром Фриауфа и K26 состава 0@Li₄@Li₂₂ в позиции 4c с внутренним тетраэдрическим кластером Li₄. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K69 и K26, установлены тетраэдрические центрированные кластеры Ba(Ba₄) в позиции 4b и тетраэдрические кластеры Na₄ в позиции 4d.

Для кристаллической структуры интерметаллида Ce₈₀Pd₁₂₈In₂₈₄-*cF*492 в определены два нанокластера-прекурсора с симметрией -43*m*: двухслойный нанокластер K61 состава In@16(Ce₄In₁₂)@44(Ce₄In₁₂Pd₂₈) в позиции 4a с внутренним центрированным полиэдром Фриауфа In@16(Ce₄In₁₂) и двухслойный нанокластер K42 состава 0@8(In₈)@34(Ce₆Pd₄In₂₄) с внутренним полиэдром In₈ в позиции 4b. В пустотах каркаса в позициях 4c и 4d расположены In₄-тетраэдры.

Для кристаллической структуры интерметаллида Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 с пространственной группой *Pm*-3 (200) установлены два новых кластерных прекурсора с симметрией *m*-3: четырехслойный кластер K244 = 0@12@20@80@132 с внутренним икосаэдром Pd₁₂ или Rh₁₂ и трехслойный кластер K245 = 1@14@48@206 с внутренним 15-атомным полиэдром Al@Pd₈Al₆ или Al@Rh₈Al₆.

В работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида Ta₁₅₆Al₂₈₈-*cF*444 с пространственной группой *F*-43*m*. Установлены два типа каркас-образующих кластеров симметрией -43*m*: двухслойные кластеры K61 и K26, образующие 3D упаковки. Двухслойный нанокластер K61 = Ta@16(Ta₄Al₁₂)@44(Ta₁₆Al₂₈) (с центром в позиции 4a) образуется на полиэдре Фриауфа Ta@16(Ta₄Al₁₂) и содержит 44 атома Ta₁₆Al₂₈ во второй оболочке. Двухслойный нанокластер K26 = 0@Al₄@22(Al₆Ta₁₆) (с центром в позиции 4b) образуется на Al₄-тетраэдре и содержит 22 атома (Al₆Ta₁₆) во второй оболочке.

В работе [13] кристаллические структуры Ta₁₅₆Al₂₈₈-*cF*444, Al₃₃₄₀Cu₂₃₂Ta₂₃₃₆-*cF*5928, и Al₁₂₈₂₈Cu₁₂₄₄Ta₉₀₆₃-*cF*23256 были описаны как состоящие из кластеров, таких как фуллерены Al₇₆, додекаэдры Ta₂₀, усеченные по двум вершинам пентагональные бипирамиды (pentagonal bifrusta) и полиэдры Фриауфа. Характерной особенностью

Таблица 2. $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$. Кластеры-темплаты и значения их координационных последовательностей. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот тетраэдрических кластеров $K4$, обозначены ZA1 и ZA2

Позиции центра кластера	Кластер-темplat	Координационные последовательности N_1, N_2, N_3, N_4
4a (атом Ta)	Ta@14(Al6Ta8)	14 52 102 204
4b (центр ZA1)	0@Cu4	4 26 68 148
4c (атом Ta)	Ta@16(Ta4Al12)	16 69 118 281
4d (центр ZA2)	0@Al4	4 26 76 164

$Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$ -*cF5928*, и $Al_{12828}Cu_{1244}Ta_{9063}$ -*cF23256* отмечены кластеры в виде слоя из семи связанных ребрам гексагональных Ta-бипирамид.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$ -*cF5928*. Определены новые четырехслойные кластеры-прекурсоры $K399$ (с центром в позиции 4c), $K373$ (4a), $K242$ (4b), и $K266$ (4d) с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$, $K266$ в виде: первичные цепи → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [14–20] 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 [3], 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 (табл. 2). Алгоритм разложения 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; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [14]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичных цепей структуры из нанокластеров 0-уровня, центры которых находятся в позициях 4a, 4b, 4c, 4d (табл. 2), далее – механизм само-

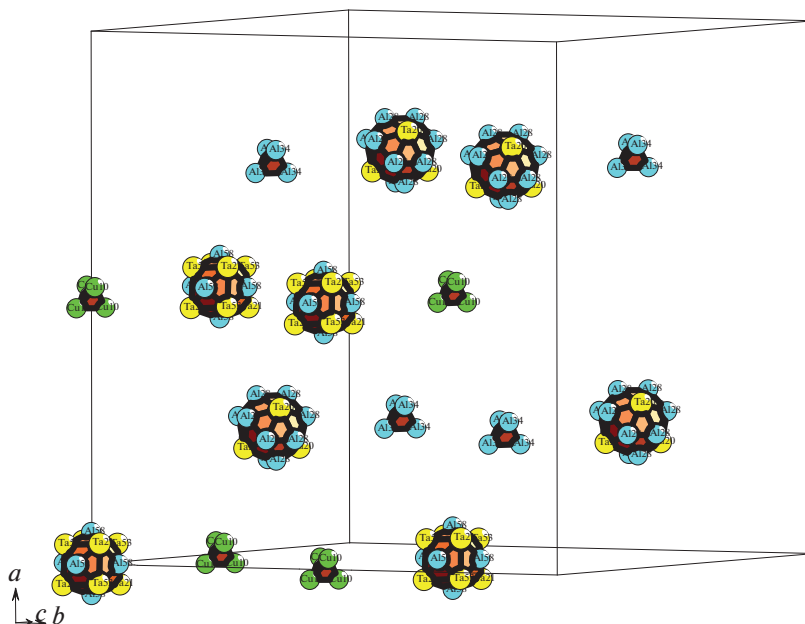


Рис. 1. Расположение 16 полиэдрических кластеров-темплатов в элементарной ячейке в позициях $4a$, $4b$, $4c$ и $4d$.

сборки из цепей микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$

Пространственная группа $F-43m$ (216) характеризуется позициями с точечной симметрией: $-43m$ ($4a$, $4b$, $4c$, $4d$), $3m$ ($16e$), $2mm$ ($24f$, $24g$), m ($48h$). Порядок группы 96.

В элементарной ячейке в частных положениях $4a$, $4b$, $4c$, $4d$ с симметрией- $43m$ расположены 16 кластеров-темплатов $K15$ ($4a$) = Ta@14(Al_6Ta_8), $K17$ ($4c$) = Ta@16(Ta_4Al_{12}), $K4$ ($4b$) = 0@Cu₄, $K4$ ($4d$) = 0@Al₄ (табл. 2, рис. 1). В тетраэдрическом кластере $K4$ ($4b$) = 0@Cu₄ расстояния Cu–Cu = 2.576 Å сравнимы с расстояниями в металле Cu- $cF4$, равными 2.56 Å. В тетраэдрическом кластере $K4$ ($4d$) = 0@Al₄ расстояния Al–Al = 2.808 Å также сравнимы с расстояниями в металле Al- $cF4$ = 2.86 Å.

На кластерах-темплатах формируются четырехслойные кластеры-прекурсоры $K373$ ($4a$) = 1@14@52@102@204 (рис. 2), $K399$ ($4c$) = 1@16@69@118@281 (рис. 3), $K242$ ($4b$) = 0@4@26@68@148 (рис. 4) и $K266$ ($4d$) = 0@4@26@76@164 (рис. 5)

Самосборка кристаллической структуры $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$

Первичные цепи. Самосборка первичной цепи S_3^1 –А происходит при связывании нанокластеров $K373$ с $K242$ в направлении $[011]$ (рис. 1, 6). Самосборка другой первичной цепи S_3^1 –В происходит при связывании нанокластеров $K399$ с $K266$ также в на-

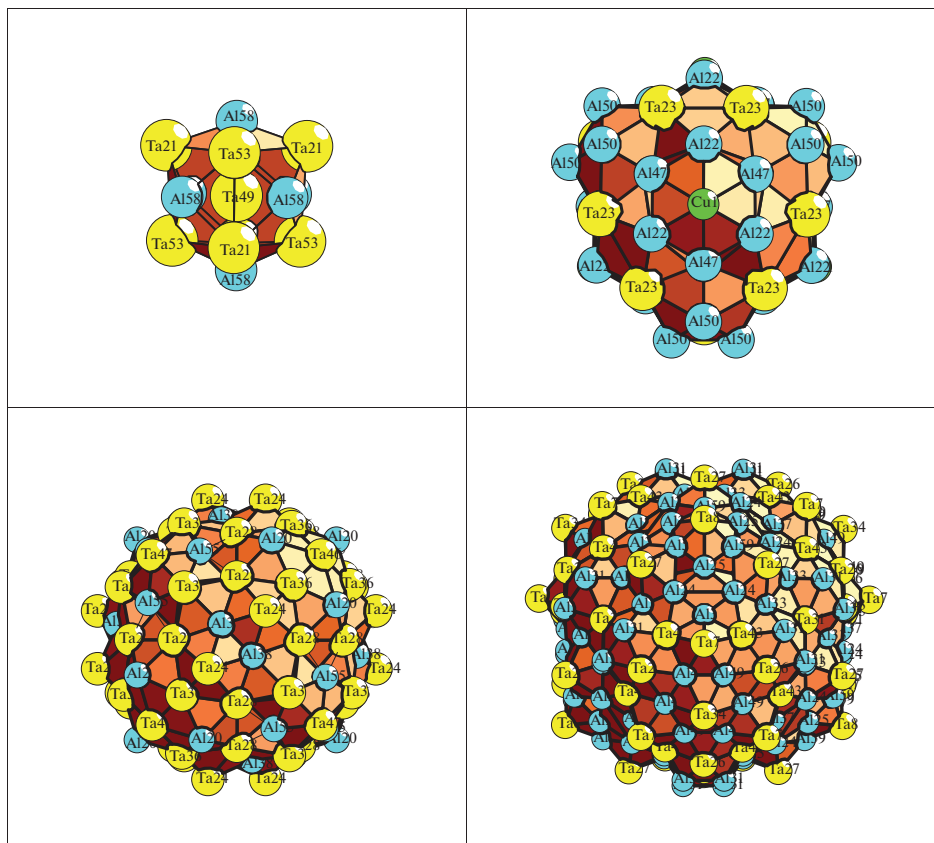


Рис. 2. Четырехслойный кластер $K373 (4a)$.

правлении $[011]$ (рис. 1, 7). Расстояние между центрами нанокластеров, занимающих в элементарной F -ячейке частные положения $4a$, $4b$, $4c$ и $4d$, соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$ (рис. 1).

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1-A и S_3^1-B в плоскости $[100]$ (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении $[100]$. Расстояние между микрослоями определяет длину вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$ с пространственной группой $F-43m$. Определены новые четырехслойные кластеры-прекурсоры $K399 (4c)$, $K373 (4a)$, $K242 (4b)$, и $K266 (4d)$ с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов са-

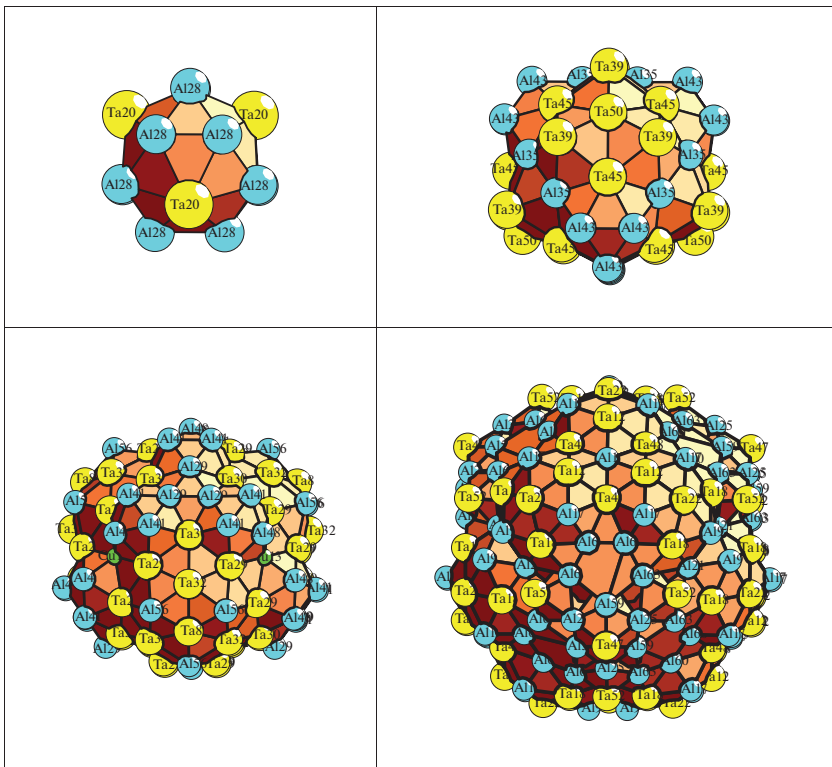


Рис. 3. Четырехслойный кластер K399 (4с).

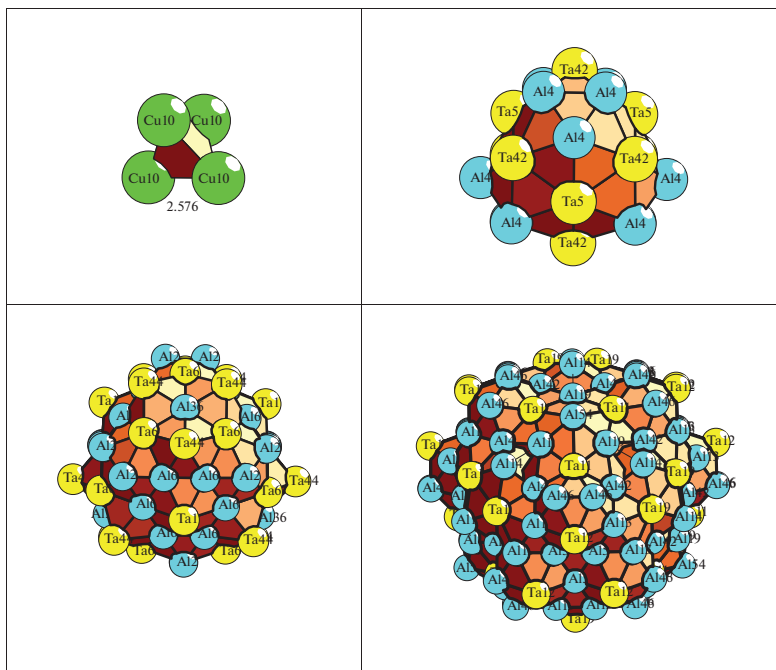


Рис. 4. Четырехслойный кластер K242 (4б).

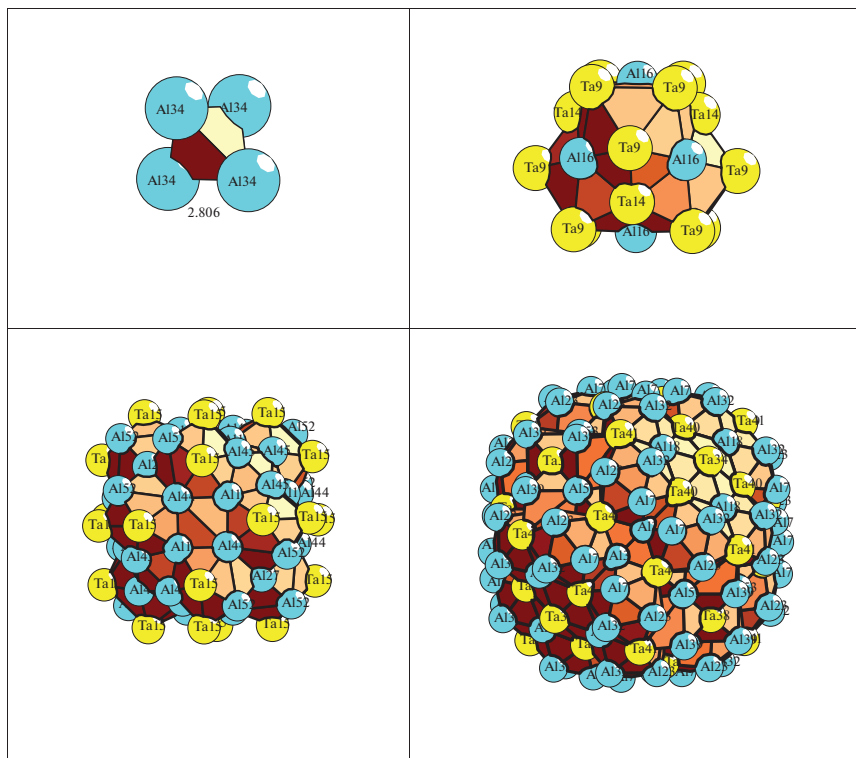


Рис. 5. Четырехслойный кластер K266 (4d).

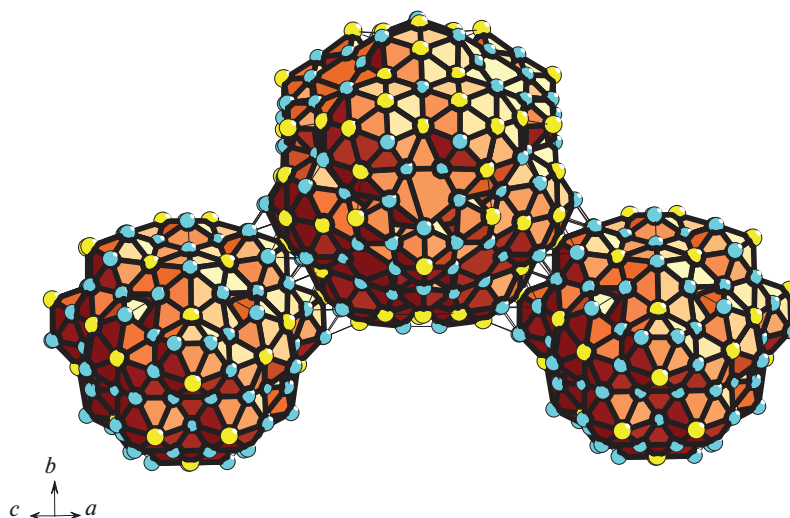


Рис. 6. Фрагмент первичной цепи S_3^1 -A из кластеров K373 (4a) и K242 (4b).

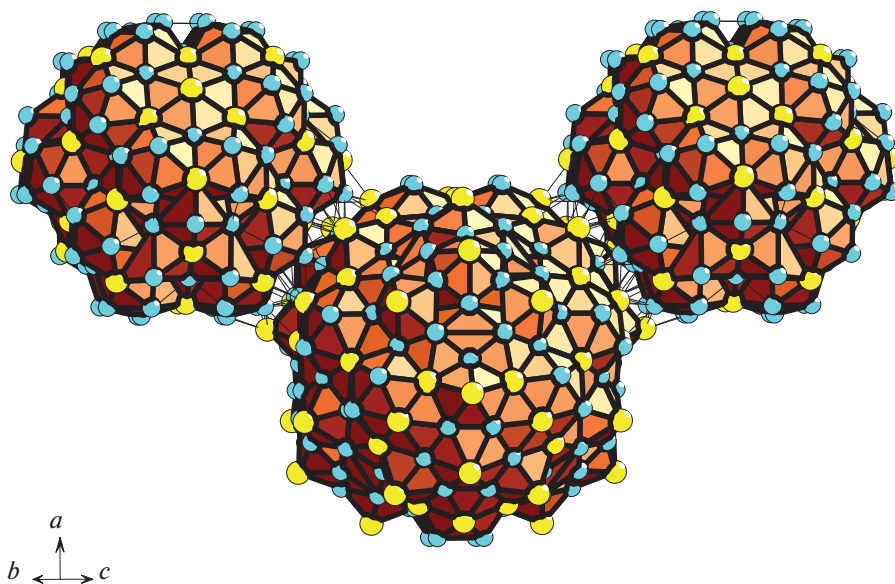


Рис. 7. Фрагмент первичной цепи S_3^1 -В из кластеров $K399$ (4с) и $K266$ (4d).

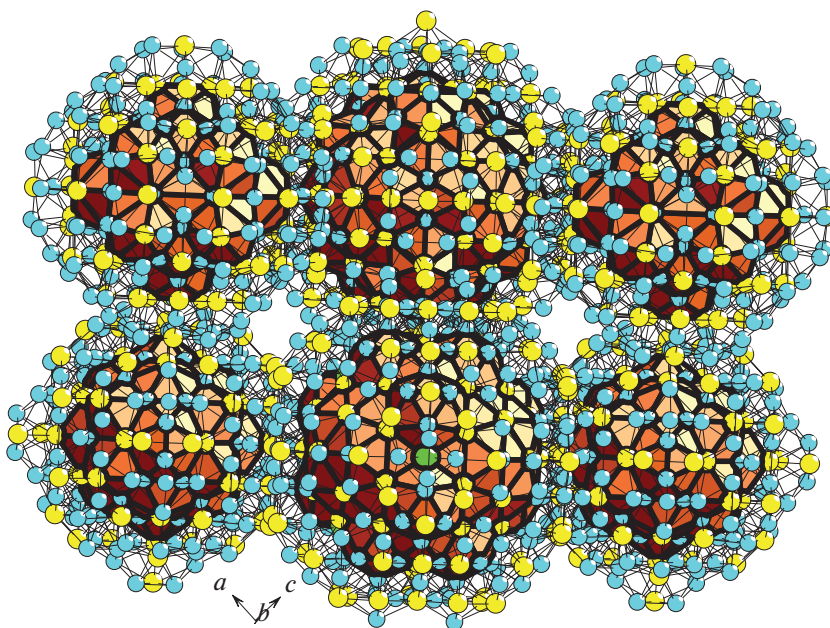


Рис. 8. Фрагмент слоя из кластеров $K373$ (4а), $K242$ (4b), $K399$ (4с) и $K266$ (4d).

мосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$ и $K266$ в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Моделирование процесса самосборки кристаллической структуры выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию АААА-А19-119022290092-5 (ИХС РАН), гранта РФФ 20-13-00054 топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

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. 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.
4. Flandorfer H., Kostikas A., Rogl P., Godart C., Giovannini M., Saccone A., Ferro R. On the magnetic and valence properties of Ce–Mg–Y compounds // J. Alloys Compd. 1996. V. 240. P. 116–123.
5. Blase W., Cordier G., Vogt T. Preparation and Crystal Structure of $\text{Na}_{28}\text{In}_{14}\text{Sn}_{15}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1991. V. 606. P. 79–90.
6. Pavlyuk V., Solokha P., Zelinska O., Paul-Boncour V., Nowik-Zajac A. $\text{Ce}_{20}\text{Mg}_{19}\text{Zn}_{81}$: a new structure type with a giant cubic cell // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2008. V. 64. P. i50–i52.
7. Smetana V., Babizhetskyy V., Vajenine G., Simon A. Neue Li26-Cluster in $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2115–2115.
8. Tursina A.I., Nesterenko S.N., Noel H., Seropegin Y.D. A new ternary indide, $\text{Ce}_{20}\text{Pd}_{36}\text{In}_{67}$ // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2005. V. 61. P. i99–i101.
9. Bobev S., Sevov S.C. Naked Clusters of 56 Tin Atoms in the Solid State // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 3359–3365.
10. Sugiyama K., Sun W., Hiraga K. Crystal structure of a 2/1 cubic approximant in an Al–Rh–Si alloy // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 334. P. 156–160.
11. Sugiyama K., Kaji N., Hiraga K. Crystal structure of a cubic $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_6\text{Si}$; a 2/1 rational approximant of an icosahedral phase // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 90–95.
12. Weber T., Dshemuchadse J., Kobas M., Conrad M., Harbrecht B., Steurer W. Large, larger, largest - a family of cluster-based tantalum copperaluminides with giant unit cells. I. Structure solution and refinement // Acta Crystallographica B. 2009. V. 65. P. 308–317.
13. Conrad M., Harbrecht B., Weber T., Jung D.Y., Steurer W. Large, larger, largest - a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells. II. The cluster structure // Acta Cryst. 2009. B65. P. 318–325.
14. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
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. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
17. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
18. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Li_kM_n ($M = \text{Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh}$): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.

-
19. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем. Новый кластер-прекурсор $(\text{InNa}_5)(\text{AuAu}_5)$ и первичная цепь с симметрией $5m$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}$ -*oP100* // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 303–310.
 20. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Plyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem. 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.