

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ ТРЕХСЛОЙНЫЙ НАНОКЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K211 = 1@14@80@116$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-}cP672$

© 2021 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

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 17.06.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ TorosPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-}cP672$ ($a = 21.820 \text{ \AA}$, $V = 10389.9 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pm\text{-}3n$). Установлены 886 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 8. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из новых трехслойных кластеров $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)@80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})@116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$ с симметрией $m\text{-}3$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K211$ в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас. В больших пустотах каркаса расположены тетракластеры из полиэдров $\text{Er}@15(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$, в центре тетракластера расположены атомы Mn в позиции $6b$ с симметрией mmm .

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-}cP672$, самосборка кристаллической структуры, трехслойные нанокластеры-прекурсоры $K211 = 1@14@80@116$

DOI: 10.31857/S0132665121060317

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $M\text{-Si}$ установлена кристаллизация 674 интерметаллических соединений, в тройных системах $M1\text{-}M2\text{-Si}$ образуются 3432 соединения, и в четверных системах $M1\text{-}M2\text{-}M3\text{-Si}$ образуются 622 соединения [1, 2]. Наибольшее число двойных, тройных и четверных интерметаллидов кремний образует с атомами Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, и Ln. Наиболее кристаллохимически сложными являются двойные интерметаллиды $\text{Li}_{22}\text{Si}_3\text{-}cF432$ с пр. группой $F\text{-}43m$ [3], $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}\text{-}mP464$ с пр. группой $P2_1/c$ [4], тройные интерметаллиды $\text{Li}_{147}\text{Cu}_{114}\text{Si}_{178}\text{-}hR441$ с пр. группой $R\text{-}3m$ [5] и $\text{Sr}_{30}\text{Al}_{102}\text{Si}_{11}\text{-}oP576$ с пр. группой $Pbnm$ [6]. Наиболее кристаллохимически сложный (и не имеющий кристаллохимических аналогов) кремний-содержащий интерметаллид $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-}cP672$ с пр. группой $Pm\text{-}3n$ (no. 223) получен в четверной системе $\text{Er}\text{-Mn}\text{-Al}\text{-Si}$, где также выделен $\text{Er}_5\text{Mn}_4\text{Al}_{23-x}\text{Si}_x\text{-}tP32$ с пр. группой $P4/mmm$ (no. 123) [7].

В двойных системах $M-Ge$, тройных системах $M1-M2-Ge$ и четверных системах $M1-M2-M3-Ge$ установлено образование 1239, 4654, и 894 интерметаллидов германия соответственно. Наибольшее число двойных, тройных и четверных интерметаллидов германия образует с атомами Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga и Ln. Наиболее кристаллохимически сложный (и также не имеющий кристаллохимических аналогов) германий-содержащий интерметаллид $Al_{679}Co_{197}Pd_{98}Ge_{25-c}P1024$ с пр. группой $Pa-3$ (по. 205) получен также в четверной системе $Pd-Co-Al-Ge$ [8].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237-c}P672$. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием трехслойных кластеров-прекурсоров $K211 = Al@14(Er_8Al_6)@80(Al_{66}Mn_{24}@116(Er_{24}Mn_8Al_{84}))$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [9–12] 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 [13]. 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. 1, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы приведен в работах [9–12].

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237-c}P672$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. 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 микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные

Интерметаллид $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237-c}P672$ характеризуется параметрами элементарной ячейки: $a = 21.820 \text{ \AA}$, $V = 10389.9 \text{ \AA}^3$, 25 кристаллографически независимыми атомами с последовательностью Вайкоффа $I'k^2j^2i^2gfeba$. Кристаллическая структура $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ характеризуется уникальным набором координационных чисел, определенных с помощью ToposPro (табл. 1): для атомов Al (Si) – 9 (3 атома), 10 (4 атома), 11 (2 атома), 12 (3 атома), 13 (1 атом), 14 (2 атома), и 15 (1 атом); для атомов Mn –

Таблица 1. Локальное окружение атомов Al(Si), Mn, Er в структуре $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ -сP672 и значения их координационных последовательностей

Атом	Окружение	Координационные последовательности N_1-N_5
Al1	7Al + 2Mn + 2Er	11 42 107 196 309
Al2	6Al + 2Mn + 2Er	10 43 100 192 301
Al3	9Al + 2Mn + 2Er	13 52 112 205 340
Al4	6Al + 2Mn + 2Er	10 44 102 196 327
Al5	7Al + 2Mn + 3Er	12 48 109 195 323
Al6	10Al + 3Mn + Er	14 46 104 201 316
Al7	7Al + 2Mn + 3Er	12 46 110 187 301
Al8	5Al + Mn + 4Er	10 44 103 194 304
Al9	6Al + 2Mn + 2Er	10 43 99 187 283
Al10	6Al + 2Mn + 4Er	12 49 105 205 330
Al11	10Al + 2Mn + 3Er	15 54 117 204 324
Al12	8Al + Mn	9 42 109 194 314
Al13	6Al + 4Mn + Er	11 41 92 185 296
Al14	4Al + Mn + 4Er	9 43 99 211 310
Al15	5Al + 4Er	9 57 117 196 309
Al16	6Al + 8Er	14 80 116 230 344
Mn1	9Al + 2Er	11 46 105 198 301
Mn2	8Al + 2Er	10 46 104 195 321
Mn3	11Al	11 41 104 176 329
Mn4	8Al + 4Er	12 49 106 198 325
Mn5	6Al + 4Er	10 40 110 228 298
Er1	12Al + 5Mn	17 49 116 210 329
Er2	12Al + 3Mn	15 42 107 202 328
Er3	12Al + Mn	13 48 118 197 330
Er4	14Al + 3Mn	17 50 131 209 332

10 (2 атома), 11 (2 атома) 12 (1 атом); для атомов Er — 13 (1 атом), 15 (1 атом), 17 (2 атома). Кристаллографические позиции атомов Si и Al не дифференцированы, т. е. предполагается, что атомы Al и Si статистически занимают 16 одних и тех же кристаллографических позиций. Пространственная группа кристаллической структуры $Pm-3n$ (но. 223) характеризуется позициями с симметрией: $m-3$ (2a), mmm (6b), $-4m2$ (6c, 6d), 32 (8e), $mm2$ (12f, 12g, 12h) и др.

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Количество вариантов разложения 3D атомной сетки на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров, равным 4, 5, 6, 7 и 8, составило соответственно 18, 124, 270, 316, 171.

Таблица 2. Варианты кластерного представления кристаллической структуры $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ из четырех структурных единиц. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA с указанием типа позиции

Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(0)(1) Er2(1)(1@15)
 Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(0)(1) Er2(1)(1@15)
 Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(1)(1@9) Er2(1)(1@15)
 Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(1)(1@9) Er2(1)(1@15)
 Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(1)(1@11) Er1(1)(1@17)
 Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(0)(1) Al4(1)(1@10)
 Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(1)(1@11) Al4(1)(1@10)
 Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Al12(1)(1@9) Er1(1)(1@17)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(0)(1)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(0)(1)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(1)(1@9)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(1)(1@9)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(2)(1@14@80) Mn3(1)(1@11) Er3(1)(1@13)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(2)(1@14@80) Al12(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Mn3(2)(1@11@41) Al15(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Mn3(1)(1@11) Er4(1)(1@17) Er3(1)(1@13)
 ZA2(6d)(2)(0@8@44) Er4(1)(1@17) Al12(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
 ZA2(6d)(1)(0@8) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al4(1)(1@10)

Таблица 3. Трехслойный кластер $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)\text{@}80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})\text{@}116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$

Кластер 1@14	80-атомная оболочка	116-атомная оболочка
1 Al16	12 Al11	24 Al3
6 Al15	8 Al13	24 Al5
8 Er4	24 Al2	24 Al6
	12 Al9	12 Al7
	24 Mn1	12 Er1
		12 Er3
		8 Mn3
14 вершин, 24 ребра, 12 граней	80 вершин, 234 ребра, 156 граней	116 вершин, 318 ребер, 204 грани

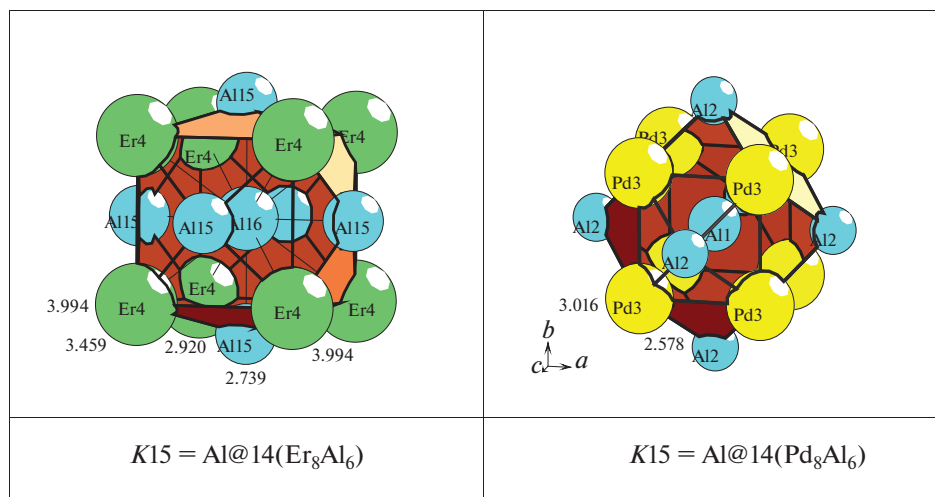


Рис. 1. Кластеры-прекурсоры $K15$ в кристаллических структурах $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ - $cP672$ (слева) и $Al_{39}Fe_2Pd_{21}$ - $cF248$ (справа). Длины связей атомов указаны в Å.

Рассмотрим вариант самосборки кристаллической структуры из трехслойных кластеров-прекурсоров $K211 = 1@14@80@116$ с центром в позиции $2a$ и с максимальной симметрией $m-3$ (табл. 2, 3). Кластер $K211$ характеризуется внутренним 15-атомным полиэдром $Al@14(Er_8Al_6)$ в виде кубоктаэдра (рис. 1), 80 атомами $Al_{66}Mn_{24}$ во второй оболочке и 116 атомами в третьей оболочке $Er_{24}Mn_8Al_{84}$ (рис. 2). Отметим, что такой же топологический тип внутреннего 15-атомного полиэдра состава $Al@14(Pd_8Al_6)$ (рис. 1) найден нами в структуре интерметаллида $Al_{39}Fe_2Pd_{21}$ - $cF248$ [14]; на этом полиэдре основан двухслойный кластер $K51 = 1@14@36$.

В пустотах каркаса из связанных кластеров $K211$ расположены тетрамеры из четырех кластеров $Er@15(Al_{12}Mn_3)$; в центре тетрамера в позиции $6b$ с симметрией mmm расположен атом Mn (рис. 3).

Самосборка кристаллической структуры $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K211 + K211$ вдоль диагонали ячейки (рис. 4). Центр димера находится в позиции $8c$ с симметрией $3m$. Микрослой S_3^2 образуется при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1 со сдвигом (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров $K211$ из соседних цепей определяет длину вектора трансляций $c = 21.820$ Å. Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании слоев S_3^2 со сдвигом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической струк-

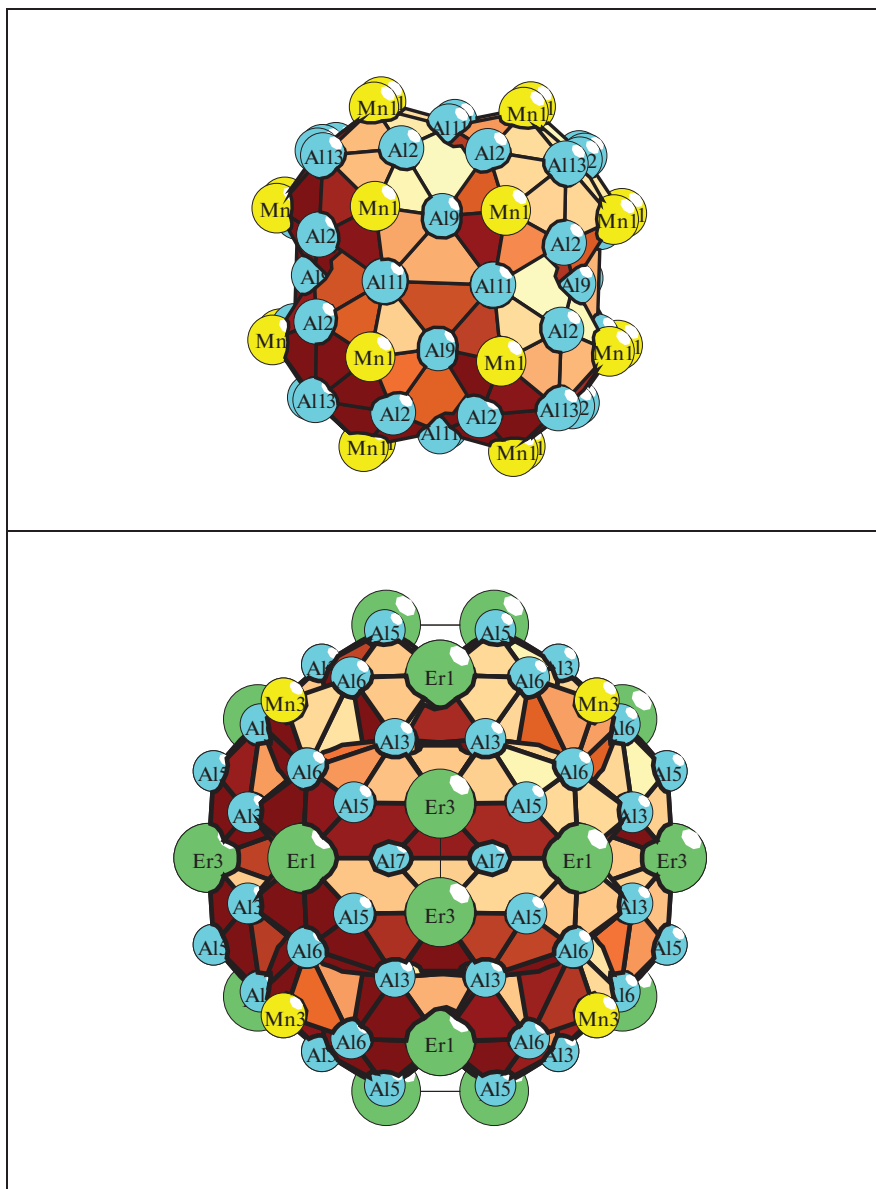


Рис. 2. Вторая оболочка $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24}$ (сверху) и третья оболочка $\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84}$ (снизу).

туры из трехслойных кластеров $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)@80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})@116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$ с симметрией $m-3$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K211$ в виде: первичная цепь $\rightarrow \rightarrow$ слой \rightarrow каркас. В больших пустотах каркаса расположены тетракластеры, состоящие из полиэдров $\text{Er}@15(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$; в центре тетракластера расположен атом Mn в позиции $6b$ с симметрией mmm .

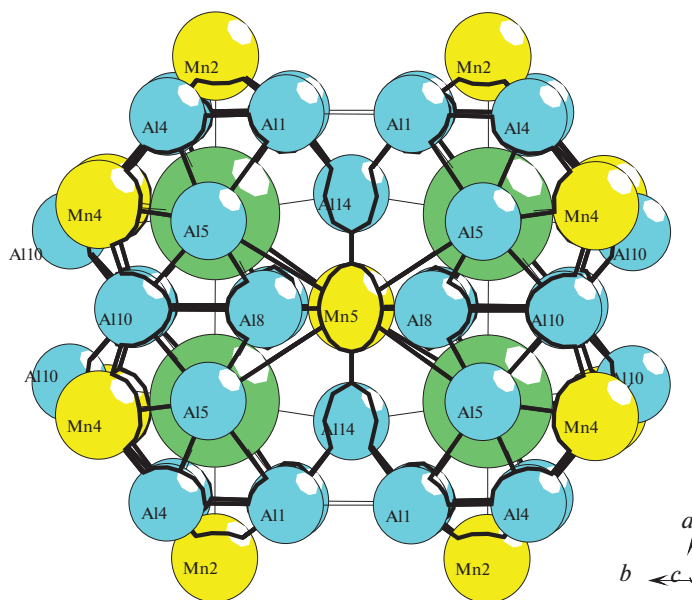


Рис. 3. Тетрамер из кластеров $Er@15(Al_{12}Mn_3)$. В центре расположен атом Mn_5 .

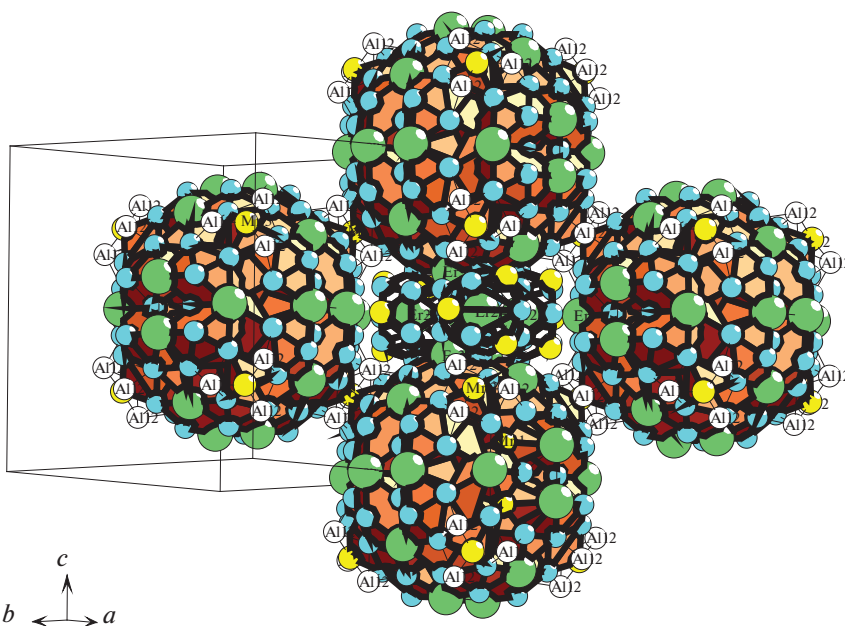


Рис. 4. Слой из кластеров $K211$. В центре расположен тетрамер.

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 Института химии силикатов РАН № АААА-А19-119022290092-5 и гранта ОНФ 21-73-30019 топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

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).
3. *Nesper R., von Schnering H.G.* Li₂Si₅, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 70 P. 48–57.
4. *Hoch C., Wendorff M., Roehr C.* Synthesis and crystal structure of the tetrelides A₁₂M₁₇ (A = Na, K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Sn) and A₄B₉ (A = K, Rb) // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 361. P. 206–221.
5. *Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K.* Crystal structure of Cu₁₁₉Li₁₄₅Si₁₇₇ // *Kristallografiya.* 1995. V. 40. P. 188–189.
6. *He Z.B., Kuo K.H.* Crystal structure of the primitive orthorhombic epsilon'-(Al,Si)₄Cr phase // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 395. P. 117–125.
7. *Calta Nicholas P., Kanatzidis Mercouri G.* Quaternary Aluminum Silicides Grown in Al Flux: RE₅Mn₄Al_{23-x}Si_x (RE = Ho, Er, Yb) and Er₄₄Mn₅₅(AlSi)₂₃ // *Inorganic Chemistry.* 2013. V. 52. P. 9931–9940.
8. *Sugiyama K., Yubuta K., Yokoyama Y., Suzuki S., Simura R.* F - AlCoPdGe alloy with three types of Pseudo-Mackay clusters // *Acta Physica Polonica, A.* 2014. V. 126. P. 588–593.
9. *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.
10. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds A₂^[16]B₄^[12] of the Friauf Families Mg₂Cu₄ and Mg₂Zn₄ // *Crystallography Reports.* 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
11. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
12. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый четырехслойный кластер-прекурсор K245 = 1@14@48@206 в кристаллической структуре Rh₁₄₀Al_{403-c}P549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al_{387-c}P549 // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 3–15.
13. *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. P. 3576–3585.
14. *Eidler F.J., Gramlich V., Steurer W.* Structure and disorder phenomena of cubic Al₃₉Fe₂Pd₂₁ in comparison with related structures // *J. Alloys Compd.* 1998 V. 269. P. 7–12.