

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K65 = 0@3@20@42$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Sc_96Mg_8Zn_{600}-cP704$**

© 2022 г. В. Я. Шевченко¹, *, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин³

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, г. 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 16.04.2021 г.

После доработки 30.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры $Sc_96Mg_8Zn_{600}-cP704$ (пр. гр. $Pa-3$ (но. 205), $a = 22.4120\text{Å}$, $V = 11\,257.5\text{Å}^3$). Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. В центре нанокластера $K65$ (в позиции $8c$ на оси z) расположено кольцо из 3 атомов Zn внутри додекаэдра Zn_{20} , на поверхности которого формируется 42 атомная оболочка из 12 атомов Sc и 30 атомов Zn. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров $K65$ в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров $K65$, установлены кластеры $K5 = Mg_2Zn_3$ (треугольные бипирамиды) и $K6 = Zn_6$ (гексагональные кольца).

Ключевые слова: интерметаллид $Sc_96Mg_8Zn_{600}-cP704$, нанокластер-прекурсор $K65 = 0@3@20@42$, самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S013266512202007X

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $M-Zn$ с участием 55 атомов металлов M установлено образование 465 интерметаллидов M_xZn_y [1, 2]. В каждой системе $M-Zn$ с $M = Y, Ln$ получено по 10 и более различных интерметаллидов [1, 2]. В системе $Sc-Zn$ получено 5 интерметаллидов (табл. 1, [3–11]), из них интерметаллид $Sc_3Zn_{18}-cI184$ рассматривается как 1/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла [6]. В двойной системе $Sc-Mg$ получен только интерметаллид $MgSc-cP2$ [8] и $Mg_{0.65}Sc_{0.35}-cP2$ [9]. В двойных системах $M-Zn$ наиболее кристаллохимически сложным (и не имеющим аналогов) является интерметаллид $Zn_{171.43}Mg_{100.57}-oS1088$, рассматриваемый в [12] как 3/2-2/1-2/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла.

В тройных системах $MI-M2-Zn$ с участием 58 атомов металлов M установлено образование 791 интерметаллидов [1, 2]. Наиболее кристаллохимически сложным (и не имеющим аналогов) является интерметаллид $Sc_96Mg_8Zn_{600}-cP704$, рассматриваемый

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов

Соединение	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$	Класс Пирсона	Последовательность Уайкоффа
Система Sc–Zn					
ScZn [3]	$Pm\text{-}3m$ (221)	3.350, 3.350, 3.350	37.6	$cP2$	ba
ScZn ₂ [4]	$P6_3/mmc$ (194)	5.251, 5.251, 8.477	202.4	$hP12$	hfa
ScZn ₁₂ [5]	$I4/mmm$ (139)	8.814, 8.814, 5.140	399.3	$tI26$	$jifa$
Sc ₃ Zn ₁₈ [6]	$Im\text{-}3$ (204)	13.831, 13.831, 13.831	2645.9	$cI184$	hg^4fed
Sc ₃ Zn ₁₇ [7]	$Im\text{-}3$ (204)	13.852, 13.852, 13.852	2657.9	$cI160$	hg^3fed
Система Sc–Mg					
MgSc [8]	$Pm\text{-}3m$ (221)	3.597, 3.597, 3.597	46.5	$cP2$	ba
Mg _{0.65} Sc _{0.35} [9]	$Pm\text{-}3m$ (221)	3.601, 3.601, 3.601	46.7	$cP2$	ba
Система Sc–Mg–Zn					
(Sc _{0.16} Mg _{0.84})Zn ₂ [10]	$P6_3/mmc$ (194)	5.228, 5.228, 8.532	202.0	$hP12$	hfa
(Sc _{0.22} Mg _{0.78})Zn ₂ [10]	$P6_3/mmc$ (194)	5.241, 5.241, 8.492	202.0	$hP12$	hfa
Sc ₃ (Mg _{0.18} Zn _{17.73}) [11]	$Im\text{-}3$ (204)	13.863, 13.863, 13.863	2664.2	$cI184$	hg^4fed
Sc ₉₆ Mg ₈ Zn ₆₀₀ [11]	$Pa\text{-}3$ (205)	22.412, 22.412, 22.412	11 257.5	$cP704$	$d^{28}c^4$

как 2/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла [11], а также интерметаллиды Ru₂₆Sb₂₄Zn₆₇- $cF920$ [12], Mo₇Sn₁₂Zn₄₀- $cF944$ [13].

Кристаллическая структура интерметаллида Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀- $cP704$ [11] характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки $a = 22.412 \text{ Å}$, $V = 11\,257.5 \text{ Å}^3$, пр. группой $Pa\text{-}3$ (но. 205). Из 32 кристаллографически независимых атомов только четыре атома занимают частные позиции $8c$ на оси 3, а 28 остальных атомов находятся в общем положении $24d$. Для всех атомов Sc значения координационных чисел КЧ = 15, и они связаны с 15 атомами Zn (табл. 2). Атом Mg связан с соседним атомом Mg и 15 атомами Zn. Для 27 атомов Zn установлены значения КЧ = 8, 9, 10, 11, 12 (табл. 2).

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀- $cP704$ (комплекс программ ToposPro [14]). Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [15–22] 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. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой также даны число и ти-

Таблица 2. Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-сP704. Локальное окружение и координационные последовательности атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
		$N_1 N_2 N_3 N_4 N_5$
Mg1	1Mg + 15Zn	16 49 97 190 316
Sc1	15Zn	15 49 102 194 307
Sc2	15Zn	15 48 99 196 319
Sc3	15Zn	15 47 103 200 311
Sc4	15Zn	15 48 102 193 309
Zn1	3Sc + 7Zn	10 41 103 182 284
Zn2	3Sc + 7Zn	10 44 102 181 301
Zn3	2Sc + 9Zn	11 46 100 182 301
Zn4	1Mg + 10Zn1	11 37 93 179 286
Zn5	2Mg + 2Sc + 8Zn	12 47 106 185 302
Zn6	3Sc + 9Zn	12 45 110 195 301
Zn7	10Zn	10 33 86 184 284
Zn8	3Sc + 7Zn	10 43 102 188 297
Zn9	3Sc + 7Zn	10 43 103 185 287
Zn10	1Mg + 2Sc + 9Zn	12 44 103 186 306
Zn11	3Sc + 7Zn	10 43 103 186 287
Zn12	3Sc + 9Zn	12 44 108 188 306
Zn13	3Sc + 9Zn	12 43 105 187 304
Zn14	3Sc + 7Zn	10 44 102 186 295
Zn15	1Mg + 2Sc + 8Zn	11 46 103 182 299
Zn16	2Sc + 9Zn	11 46 101 180 294
Zn17	3Sc + 7Zn	10 43 103 186 297
Zn18	3Sc + 7Zn	10 42 103 182 296
Zn19	3Sc + 6Zn	9 40 102 180 286
Zn20	3Sc + 7Zn	10 42 103 176 285
Zn21	3Sc + 7Zn	10 41 101 174 285
Zn22	3Sc + 7Zn	10 41 103 181 293
Zn23	8Zn	8 32 85 175 273
Zn24	3Sc + 8Zn	11 41 102 186 294
Zn25	9Zn6	9 32 79 174 274
Zn26	3Sc + 6Zn	9 37 102 181 290
Zn28	3Sc + 6Zn	9 42 100 177 292

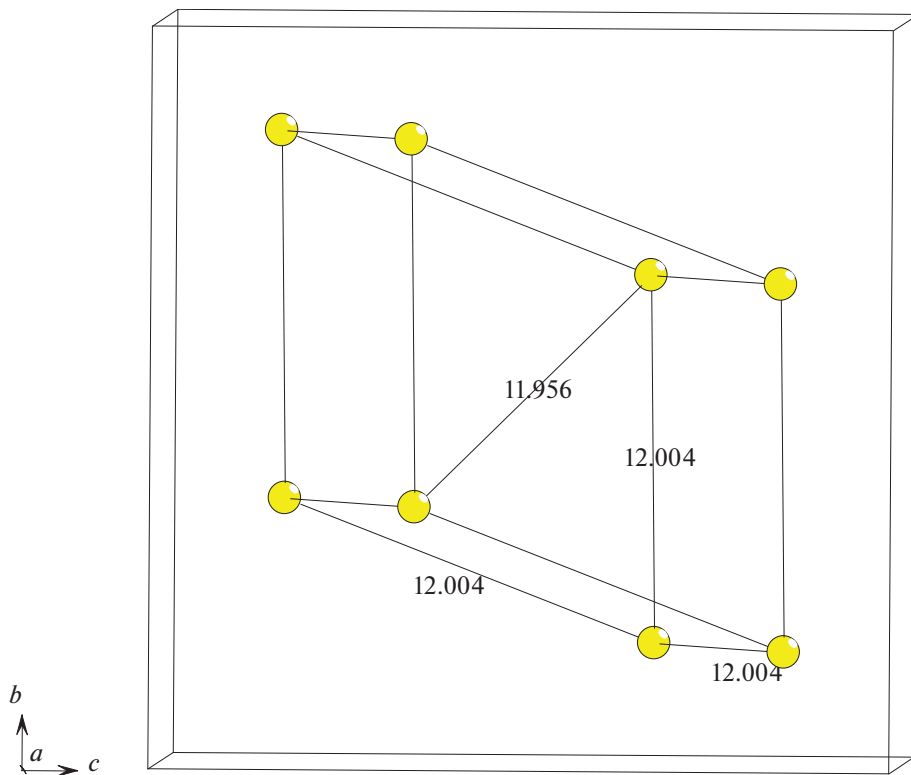
пы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [16–20].

Таблица 3. Нанокластер $K65$. Атомы, формирующие внутренний кластер и 20- и 42-атомные оболочки

Кластер $K3$	Оболочка $K20$	Оболочка $K42$	
3 Zn23	3 Zn1 3 Zn19 3 Zn20 3 Zn21 3 Zn22 3 Zn24 1 Zn26 1 Zn28	3 Zn2 3 Zn3 3 Zn8 3 Zn9 3 Zn11 3 Zn14 3 Zn15 3 Zn16 3 Zn17 3 Zn18	3 Sc1 3 Sc2 3 Sc3 3 Sc4
Всего 3 Zn	Всего 20 Zn	Всего 30 Zn	Всего 12 Sc

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}-cP704$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [15–22]. На первом уровне самоорганизации системы определя-

**Рис. 1.** Расположение центров кластеров-прекурсоров $K65$ в позициях $8c$ в кубической ячейке.

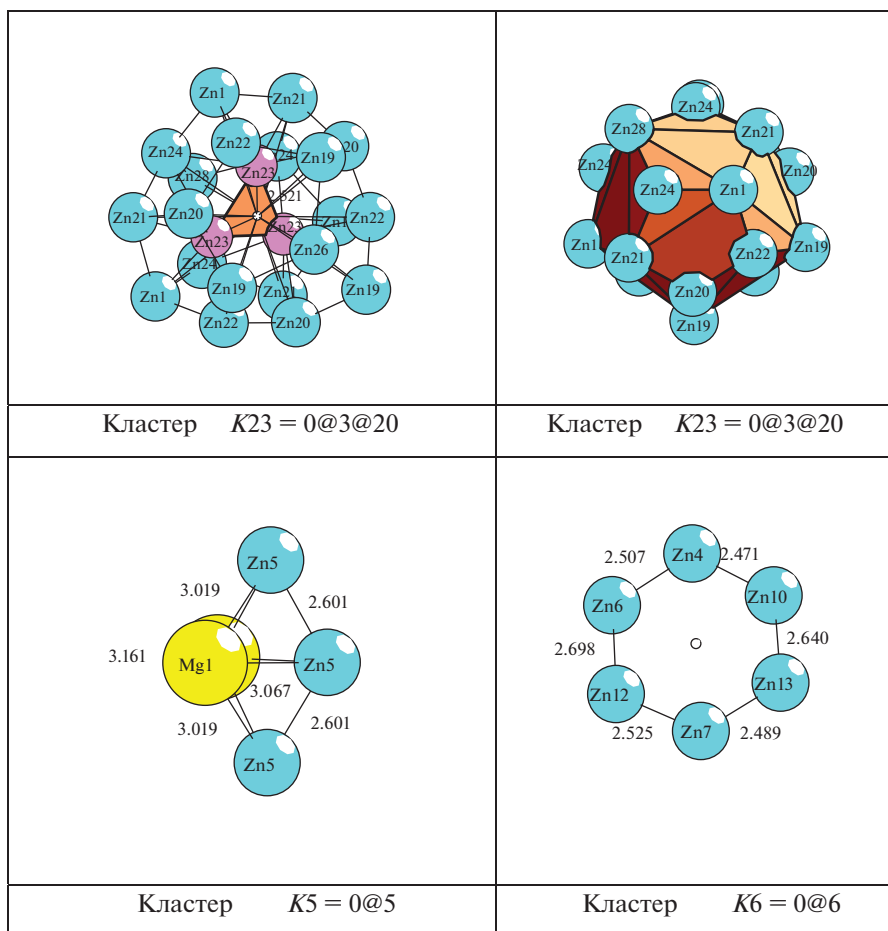


Рис. 2. $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*. Кластерные структуры.

ется 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 $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*

Пространственная группа *Pa*-3 (но. 205) характеризуется позициями с точечной симметрией: $\bar{3}$ (4*a*, 4*b*) и 3 (8*c*). Порядок группы равен 24. Атом Sc5 и атомы Zn25, Zn26, Zn28 занимают частные позиции 8*c* на оси 3, остальные атомы находятся в общем положении 24*d*.

В табл. 2 приведено локальное окружение атомов Sc, Mg, Zn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Для 4 атомов Sc значения координационных чисел КЧ = 15, и они связаны с 15 атомами Zn. Атом Mg с соседним атомом Mg и 15 атомами Zn. Для 27 атомов Zn установлены значения КЧ — 9, 10, 11, 12, 13 и 15.

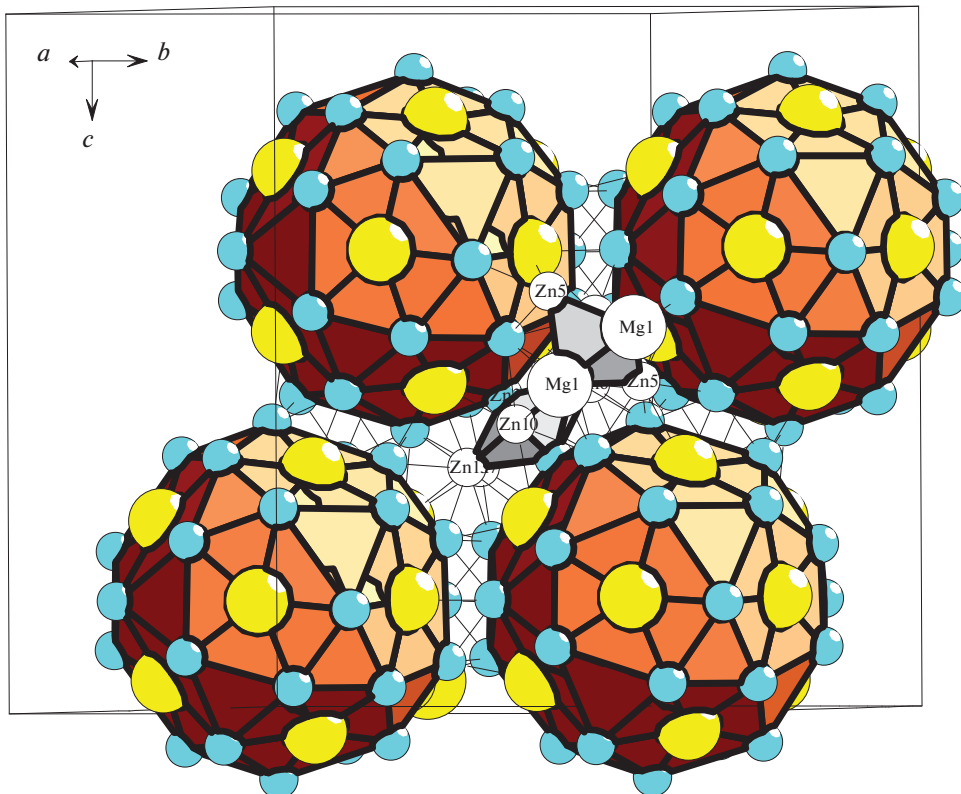


Рис. 3. Слой из каркас-образующих кластеров $K65$. В центре слоя расположены кольца Zn_6 ; над и под слоем расположены кластеры Mg_2Zn_3 .

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. В результате установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K65$, формирующие 3D упаковку (табл. 3). В элементарной ячейке центры кластеров (соответствующие вершинам ромбоэдра) находятся на расстоянии 12.004 \AA и острый угол ромбоэдра равен 70.45° (рис. 1).

В центре трехслойного нанокластера $K65 = 0@3@20@42$ (в позиции $8c$ на оси 3) расположено кольцо из 3 атомов Zn (на расстоянии Zn–Zn = 2.521 \AA) внутри додекаэдра Zn_{20} , на поверхности которого формируется 42-х атомная оболочка из 12 атомов Sc и 30 атомов Zn (рис. 2, 3).

В пустотах каркаса расположены кластеры $K5 = Mg_2Zn_3$ (треугольные бипирамиды) и кластеры $K6 = Zn_6$ (гексагональные кольца) (рис. 2).

Самосборка кристаллической структуры

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей S_3^1 происходит при связывании нанокластеров $K65 + K65$ с образованием 12 связей (рис. 3). Расстояние между центрами нанокластеров равно 12.004 \AA (рис. 1).

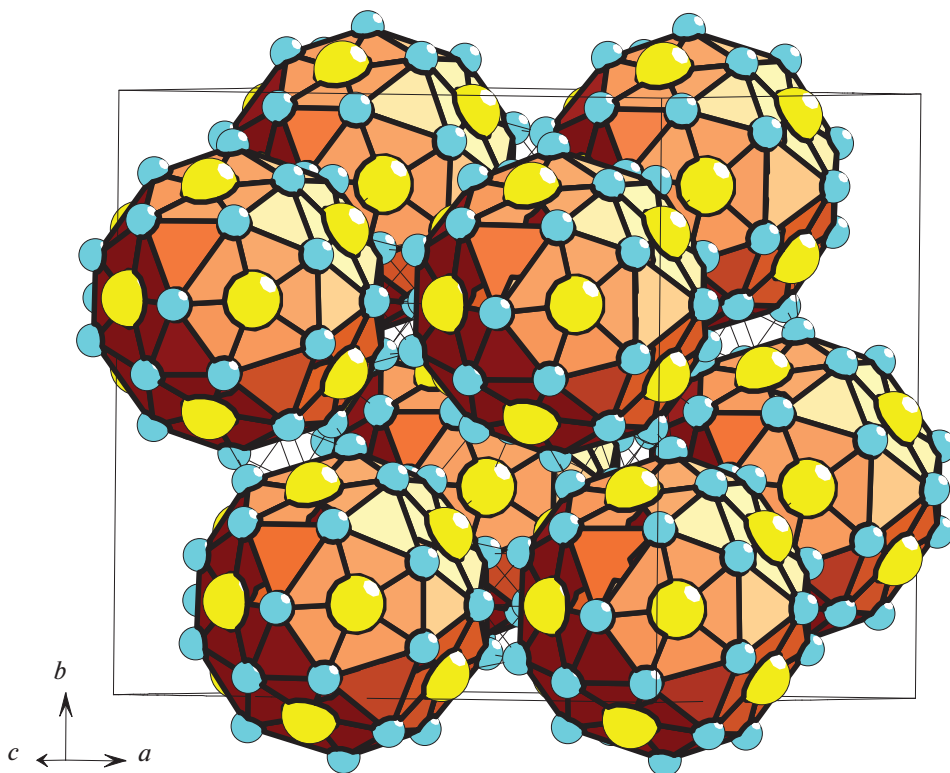


Рис. 4. $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*. Каркасная структура из 8 кластеров-прекурсоров $K65$.

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1 (рис. 3). На этой стадии в пустотах микрослоя происходит локализация кластеров $K5 = Mg_2Zn_3$ и колец $K6 = Zn_6$. Расстояние между центрами кластеров в слое равно 12.004 \AA (рис. 1).

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев (рис. 4). Расстояние между микрослоями равно 12.004 \AA (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*. Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров $K65$. На стадии образования микрослоя S_3^2 в пустотах происходит локализация кластеров $K5 = Mg_2Zn_3$ и колец $K6 = Zn_6$.

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 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. *Laube E., Nowotny H.* Die Kristallarten ScZn und ScCd // *Monatsh. Chem.* 1963. V. 94. P. 132–163.
4. *Liu Xiaoyang, Rau F., Breu J., Range K.J.* Studies on AB₂ – type intermetallic compounds, IV. High pressure synthesis and crystal structure of scandium dizinc ScZn₂ // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 243. P. L5–L7.
5. *Kripyakevich P.I., Protasov V.S., Kuz'ma Yu.B.* Crystal structure of compounds in the scandium-zinc system // *Inorganic Materials (USSR) (Izv.Akad.Nauk, Neorg.Mater.)* 1966. P. 1351–1355.
6. *Lin Qisheng, Corbett J.D.* Synthesis and structure of five (Sc₃Cu_γZn_{18–γ})-type compositions (0 < γ < 2.2), 1/1 crystalline approximants of a new icosahedral quasicrystal. Direct example of tuning on the basis of size effects and Hume-Rothery concepts // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 1912–1919.
7. *Andrusyak R.I., Kotur B.Ya., Zavodnik V.E.* The crystal structure of Sc₃Zn₁₇ // *Kristallografiya.* 1989. V. 34. P. 996–998.
8. *Schob O., Parthe E.* AB compounds with Sc, Y, and rare earth metals. I. Scandium and yttrium compounds with CrB and CsCl structures // *Acta Crystallographica.* 1965. V. 19. P. 214–224.
9. *Kalisvaart P., Latroche M., Cuevas F., Notten P.H.L.* In situ neutron diffraction study on Pd-doped Mg_{0.65}Sc_{0.35} electrode material // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1141–1148.
10. *Wang Wenliang, Chen Guihuan, Wang Yixiu, Lin Qisheng.* Mg(1 – γ)Sc(γ)Zn₂: Limited Sc/Mg alloying between Laves phase MgZn₂ and ScZn₂ – What drives ScZn₂ into a high-pressure phase? // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 26. P. 3931–3935.
11. *Lin Qisheng, Corbett J.D.* The 1/1 and 2/1 approximants in the Sc–Mg–Zn quasicrystal system: Tricentahedral clusters as fundamental building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13268–13273.
12. *Xiong Ding Bang, Zhao Yu Feng, Schnelle W., Okamoto N.L., Inui H.* Complex alloys containing double-Mackay clusters and (Sb(1-δ)Zn(δ))₂₄. Snub cubes filled with highly disordered zinc aggregates: synthesis, structures, and physical properties of ruthenium zinc antimonides // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 23. P. 10788–10797.
13. *Hillebrecht H., Kuntze V., Gebhardt K.* Synthese und Kristallstruktur von Mo₇Sn₁₂Zn₄₀ einer kubischen Verbindung mit Ikosaedern aus Ikosaedern // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. № 12. P. 840–847.
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.
15. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
16. *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.
17. *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.
18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m (M = 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.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n (M = 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.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Li_kM_n (M = 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.
21. *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.
22. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый четырехслойный кластер-прекурсор K244 = 0@12@20@80@132 и новый трехслойный кластер-прекурсор K245 = 1@14@48@206 в кристаллической структуре Rh₁₄₀Al₄₀₃-cP549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-cP549 // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 3–15.