

## КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: 124-АТОМНЫЙ КЛАСТЕР 0@12@32@80 И 44-АТОМНЫЙ КЛАСТЕР 0@12@32 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$

© 2019 г. Г. Д. Илюшин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 19.04.2019 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ТОПОС) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллической структуры  $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 24.666$ ,  $b = 15.974$ ,  $c = 45.271$  Å,  $V = 17837$  Å<sup>3</sup>). Установлено 11827 вариантов кластерного представления атомной 3D-сетки с числом структурных единиц от четырех до 14. Определены два образующих каркас икосаэдрических кластера *ico-K124* и *ico-K44*. Химический состав оболочек трехслойного 124-атомного нанокластера *ico-K124* 0@12(Ga<sub>12</sub>)@32(Li<sub>20</sub>Ga<sub>12</sub>)@80(Li<sub>4</sub>Na<sub>16</sub>Ga<sub>60</sub>), его диаметр 17 Å и симметрия  $m\bar{3}m$ . Химический состав оболочек двухслойного 44-атомного нанокластера *ico-K44* 0@12(Ga<sub>12</sub>)@32(Li<sub>20</sub>Ga<sub>12</sub>), его диаметр 11 Å и симметрия  $2/m$ . Реконструирован симметричный и топологический код самосборки кристаллической структуры из нанокластеров-прекурсоров *ico-K124* и *ico-K44* в виде: первичная цепь → → слой → каркас. В пустотах 3D-каркаса расположены кластеры Ga<sub>7</sub> и сдвоенные цепи из атомов Ga.

DOI: 10.1134/S0023476119060080

### ВВЕДЕНИЕ

В двойных интерметаллических системах [1, 2] кристаллохимически наиболее сложными являются структуры  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3\text{-cF1124}$  [3],  $\text{NaCd}_2\text{-cF1157}$  [4],  $\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{-cF1227}$  [5],  $\text{Na}_{44}\text{Tl}_7\text{-cF408}$  [6]. В [7–10] впервые установлено, что их образование происходит с участием двух различных наноразмерных кластеров.

Каркасная структура интерметаллида  $\text{Cu}_4\text{Cd}_3$  образуется с участием 139-атомного трехслойного кластера с составом оболочек 1@16@52@70 и 86-атомного кластера из восьми икосаэдров, связанных вершинами [7]. Каркасные структуры интерметаллидов  $\text{NaCd}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  образованы с участием 63-атомного икосаэдрического нанокластера 1@12@50 и 61-атомного нанокластера 1@16@44 [8, 9]. В каркасной структуре  $\text{Na}_{44}\text{Tl}_7$  установлен 86-атомный кластер из восьми икосаэдров  $\text{Tl@Na}_{12}$ , связанных вершинами и 50-атомный кластер из шести икосаэдров  $\text{Tl@Na}_{12}$ , связанных по граням [10].

В тройных системах  $M\text{-Na-Ga}$  ( $M = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ ) образуются наиболее сложные интерметаллиды  $\text{Li}_{96}\text{Na}_{160}\text{Ga}_{625}\text{-oF920}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $V =$

$= 17837$  Å<sup>3</sup> [11]),  $\text{K}_{24}\text{Na}_{78}\text{Ga}_{286}\text{-hR399c}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $V = 8109$  Å<sup>3</sup> [12, 13]),  $\text{Rb}_{19}\text{Na}_{200}\text{Ga}_{650}\text{-oF904}$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $V = 18527$  Å<sup>3</sup> [14]). В системе  $\text{Li-K-Ga}$  образуется интерметаллид  $\text{Li}_{68}\text{K}_{24}\text{Ga}_{231}\text{-oS323}$  (пр. гр.  $Cmcm$ ,  $V = 6584$  Å<sup>3</sup> [15]). В системах  $\text{Li-Cs-Ga}$  и  $\text{K-Cs-Ga}$  тройные интерметаллиды не образуются [1, 2].

Для ромбических интерметаллидов  $\text{Li}_{96}\text{Na}_{160}\text{Ga}_{625}\text{-oF920}$  [11] и  $\text{Rb}_{19}\text{Na}_{200}\text{Ga}_{650}\text{-oF904}$  [14] в качестве образующих каркас структурных единиц предложены кластеры *ico-Ga*<sub>12</sub> и 21-атомные кластеры из двух икосаэдров, связанных гранями. Для тригонального интерметаллида  $\text{Na}_{26}\text{K}_8\text{Ga}_{99}\text{-hR399}$  [12, 13] предложены кластеры *ico-Ga*<sub>12</sub> и кластеры из трех икосаэдров, связанных по граням [11–14].

В настоящей работе с помощью пакета программ ToposPro [16] проведен геометрический и топологический анализ ромбической кристаллической структуры  $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$ . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллической структуры интерметаллида из нанокластеров-прекурсоров *ico-K124* и *ico-K44* в виде: первичная цепь → → слой → микрокаркас.

**Таблица 1.** Атомы, формирующие икосаэдрический кластер 0@12 и 32- и 80-атомные оболочки

Кластер 0@12(Ga <sub>12</sub> )@32(Ga <sub>12</sub> Li <sub>20</sub> )@80(Ga <sub>60</sub> Li <sub>4</sub> Na <sub>16</sub> )		
Икосаэдрический кластер 0@12	32-атомная оболочка	80-атомная оболочка
4 Ga13	4 Ga14	4 Ga11
4 Ga17	4 Ga16	4 Ga18
4 Ga3	4 Ga7	8 Ga19
	4 Li2	8 Ga20
	4 Li3	8 Ga21
	4 Li4	8 Ga24
	8 Li5	8 Ga25
		8 Ga26
		4 Ga8
		4 Li1
		4 Na1
		4 Na4
		8 Na8
12 вершин, 30 ребер, 20 граней	32 вершины, 90 ребер, 60 граней	80 вершин, 210 ребер, 132 грани
Всего 124 атома		

Работа продолжает исследования [7–10, 17–22] 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, позволяющего проводить исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов).

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, кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; многослойные нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь общие атомы на поверхности; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекур-

соров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

### САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Li<sub>48</sub>Na<sub>80</sub>Ga<sub>332</sub>

Использованный в работе метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [17–20]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров нулевого уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи 2D-слоя (второй уровень) и затем 3D-каркаса структуры (третий уровень).

#### Кристаллографические данные

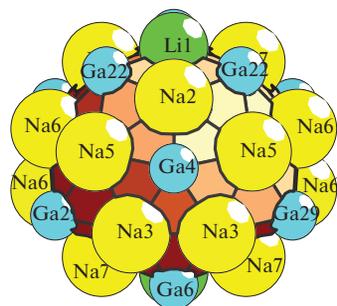
Параметры ромбической ячейки:  $a = 24.666$ ,  $b = 15.974$ ,  $c = 45.271$  Å, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  (№ 69), элементы симметрии  $mmm$  ( $4a$ ,  $4b$ ),  $2/m$  ( $8c$ ,  $8d$ ,  $8e$ ),  $222$  ( $8f$ ) и другие. Последовательность Уайкова  $p^{16}o^4n^{11}m^8ji^2g$ .

Элементарная ячейка содержит 43 кристаллографически независимых атома, из них пять атомов Li с координационным числом (КЧ) 15 и 16, восемь атомов Na с КЧ = 15, 16, 17, 18, 20 и 30 атомов Ga с КЧ = 8, 9, 10, 11. Все атомы Ga с КЧ = 11 (кроме Ga22) входят в состав икосаэдрических оболочек. Атомы Ga с КЧ = 8, 9, 10 и атом Ga22 с КЧ = 11 находятся в пустотах каркаса.

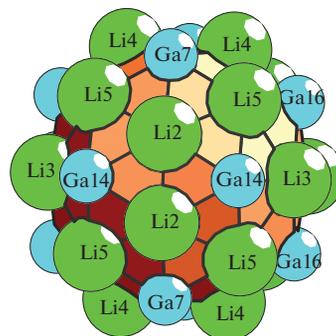
Установлены 11827 вариантов кластерного представления атомной 3D-сетки с числом структурных единиц от четырех до 14. Число вариантов с простыми полиэдрическими кластерами составило 67. Установлены три икосаэдрических кластера  $ico$ -Ga<sub>12</sub>, их центры занимают позиции  $4b$ ,  $8c$  и  $8e$ . Кластеры  $ico$ -Ga<sub>12</sub> с центрами в позициях  $4b$  и  $8c$  являются темплатами, на которых образуются трехслойные и двухслойные икосаэдрические кластеры  $ico$ -K124 и  $ico$ -K44 (рис. 1). Кластеры  $ico$ -Ga<sub>12</sub> с центрами в позициях  $8e$  характеризуют механизм связывания кластеров  $ico$ -K124 при образовании первичной цепи.

Кластеры  $ico$ -K124 (табл. 1) и  $ico$ -K44 (табл. 2) являются образующими каркас кластерами (рис. 1). В пустотах 3D-каркаса расположены атомы Ga, образовавшие кластер Ga<sub>7</sub> (элемент симметрии  $mm2$ ) и сдвоенные цепочки.

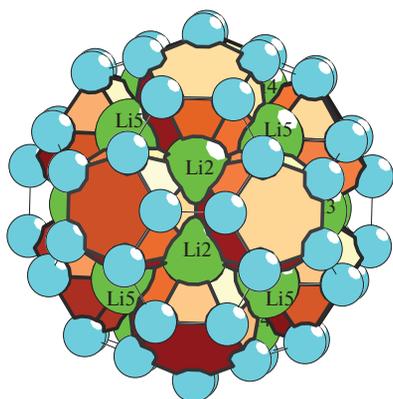
**Кластер  $ico$ -K124.** Химический состав оболочек трехслойного 124-атомного нанокластера  $ico$ -K124 0@12(Ga<sub>12</sub>)@32(Li<sub>20</sub>Ga<sub>12</sub>)@80(Li<sub>4</sub>Na<sub>16</sub>Ga<sub>60</sub>). Вторая 32-атомная оболочка соответствует кластеру Бергмана с числом вершин, ребер и граней 32, 90 и 60. Третья оболочка из 80 атомов характе-



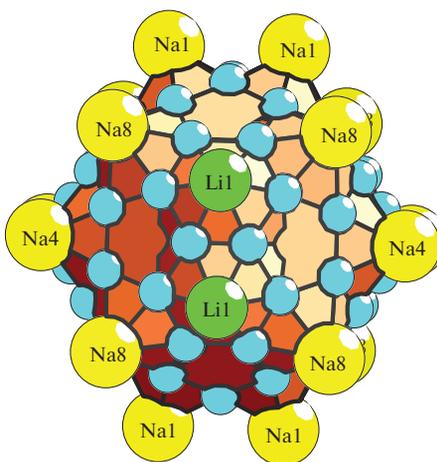
Кластер  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_2\text{Na}_{18}\text{Ga}_{12})$



Кластер  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_{20}\text{Ga}_{12})$



Кластер  $0@12(\text{Ga}_{12})32(\text{Li}_{20}\text{Ga}_{12})@60(\text{Ga}_{60})$



Кластер  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_{20}\text{Ga}_{12})@80(\text{Li}_4\text{Na}_{16}\text{Ga}_{60})$

Рис. 1. Двух- и трехслойные кластеры.

ризуется числом вершин, ребер и граней 80, 210 и 132. В оболочке 60 атомов Ga расположены, как и атомы углерода C в фуллерене  $\text{C}_{60}$ . Оболочка  $\text{Ga}_{60}$  спонтанно образуется на 32-атомной оболочке в результате связывания 12 кластеров  $\text{Ga}_5$  (рис. 1). Все 20 позиций над шестиугольниками  $\text{Ga}_6$  занимают четыре атома Li и 16 атомов Na.

**Кластер *ico-K44*.** Химический состав оболочек двухслойного 44-атомного нанокластера *ico-K44* (рис. 1)  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_2\text{Na}_{18}\text{Ga}_{12})$  и соответствует кластеру Бергмана, его диаметр 11 Å и симметрии  $2/m$ .

*Самосборка кристаллической структуры*

**Первичная цепь.** Самосборка первичных цепей из кластеров *ico-K124* происходит в направлении диагонали  $a + b$  (рис. 2). При связывании кластеров *ico-K124* образуется икосаэдр *ico-Ga<sub>12</sub>* (центр в позиции  $8e$ ).

**Слой.** Образование слоя  $S_3^2$  происходит при комплементарном связывании первичных цепей

Таблица 2. Атомы, формирующие икосаэдрический кластер  $0@12$ - и 32-атомную оболочку

Кластер $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Ga}_{12}\text{Li}_{20})$	
Икосаэдрический кластер $0@12$	32-атомная оболочка
2 Ga4	4 Ga22
2 Ga5	4Ga29
4 Ga27	2 Ga6
4 Ga28	2 Ga4
	2 Li1
	2 Na2
	4 Na3
	4 Na5
	4 Na6
12 вершин, 30 ребер, 20 граней	32 вершины, 90 ребер, 60 граней
Всего 44 атома	

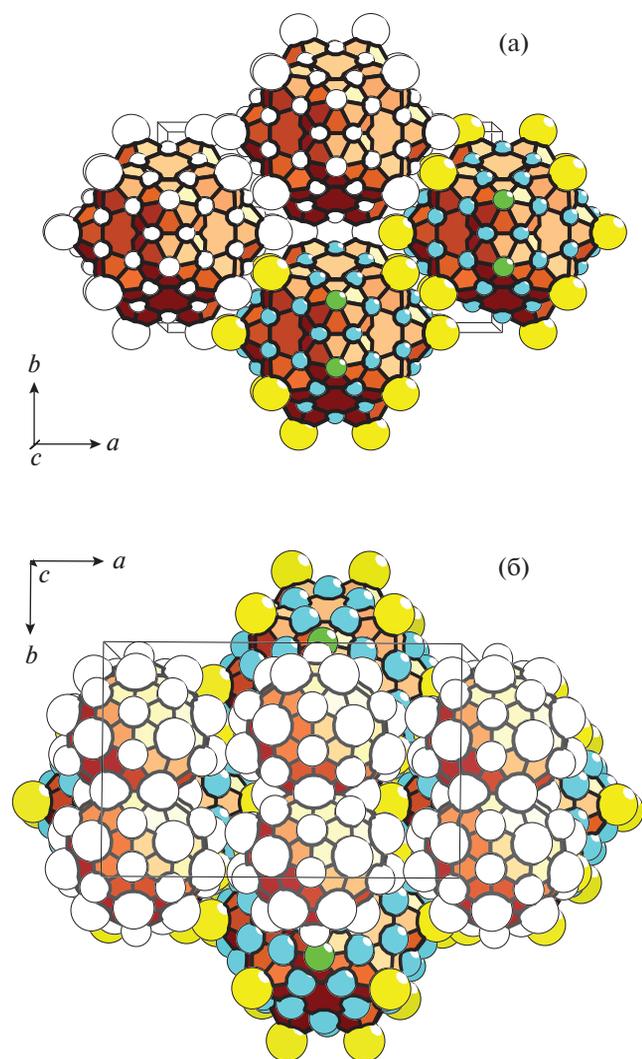


Рис. 2. 2D-слой (а) и 2D-пакет (б).

со сдвигом (рис. 2). Расстояние между центрами кластеров *ico*-K124 в слое определяет длина векторов трансляций  $a = 24.666$  и  $b = 15.974$  Å.

**Пакет.** На поверхности слоя из кластеров *ico*-K124 формируется слой из кластеров *ico*-K44 (рис. 2 и 3). Толщина пакета соответствует длине вектора трансляции  $c/2 = 45.271/2$  Å.

**Самосборка каркаса.** Каркасная 3D-структура  $S_3^3$  формируется при связывании двухслойных пакетов в направлении оси  $Z$  (рис. 3).

## ВЫВОДЫ

Методом разложения атомной 3D-сетки на кластерные структуры установлены два образующих каркаса икосаэдрических кластера *ico*-K124 и *ico*-K44. Химический состав оболочек трехслойного 124-атомного нанокластера  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_{20}\text{Ga}_{12})@80(\text{Li}_4\text{Na}_{16}\text{Ga}_{60})$ , его диаметр 17 Å и симметрия  $mmm$ . Химический

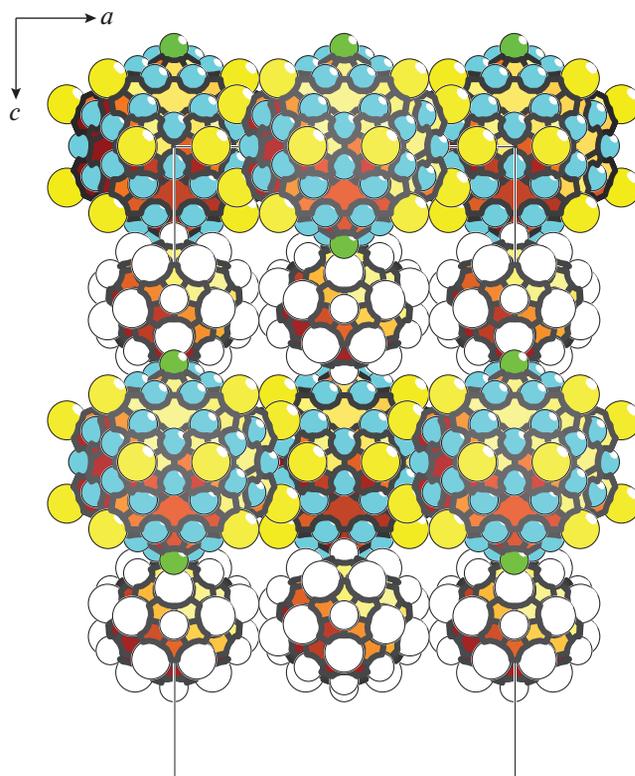


Рис. 3. 3D-каркас.

состав оболочек двухслойного 44-атомного нанокластера  $0@12(\text{Ga}_{12})@32(\text{Li}_{20}\text{Ga}_{12})$ , его диаметр 11 Å и симметрия  $2/m$ .

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структуры из нанокластеров-прекурсоров *ico*-K124 в виде: первичная цепь → слой → каркас. В пустотах 3D-каркаса расположены атомы Ga, образовавшие кластер  $\text{Ga}_7$  с симметрией  $mm2$  и двоянные цепи.

Автор выражает благодарность В.А. Блатову за предоставление для расчетов пакета программ ToposPro.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания 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. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).
3. Samson S. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 586.
4. Samson S. // Nature (London). 1962. V. 195. № 4838. P. 259.
5. Samson S. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 491.
6. Samson S. // Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 401.

7. *Blatov V.A., Ilyushin G.D.* // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. № 7. P. 1100.
8. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. № 6. P. 975.
9. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 1811.
10. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* // *Glass Phys. Chem.* 2017. V. 43. № 6. P. 521.
11. *Charbonnel M., Belin C.* // *Nouveau J. Chim.* 1984. V. 8. № 10. P. 595.
12. *Belin C., Charbonnel M.* // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 64. P. 57.
13. *Flot D., Vincent L., Tillard-Charbonnel M., Belin C.* // *Acta Cryst. C.* 1998. V. 54. P. 174.
14. *Charbonne M., Belin C.* // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 67. P. 210.
15. *Belin C.* // *J. Solid State Chem.* 1983. V. 50. P. 225.
16. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. P. 3576.
17. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
18. *Ilyushin G.D.* // *Crystallogr. Rep.* 2017. V. 62. 5. P. 670.
19. *Ilyushin G.D.* // *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. 4. P. 543.
20. *Ilyushin G.D.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. 13. P. 1730.
21. *Ilyushin G.D.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. 14. P. 1786.
22. *Ковальчук М.В., Алексеева О.А., Благов А.Е., Илюшин Г.Д. и др.* // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 1. С. 10.