

НАНОКЛАСТЕРЫ НА ОСНОВЕ ПЕНТАГОНДОДЕКАЭДРОВ С ОБОЛОЧКАМИ В ВИДЕ ДЕЛЬТАЭДРОВ D_{32} , D_{42} И D_{50} В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

© 2012 г. А. А. Панкова, Г. Д. Илюшин*, В. А. Блатов

Самарский государственный университет

* Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: ilyushin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2011 г.

С помощью комплекса программ TOPOS создана база данных интерметаллидов, содержащих пентагондодекаэдрические d -кластеры (528 кристаллических структур интерметаллидов, 111 топологических типов, 47 пространственных групп симметрии). Всего выделено 606 атомных d -конфигураций, которые описываются 14-ю точечными группами симметрии. Приведены примеры нанокластеров-прекурсоров кристаллических структур интерметаллидов с внешними оболочками в виде дельтаэдров D , образованными над додекаэдрами, которые идентифицированы в автоматическом режиме обработки структурных данных: D_{32} ($K_8In_6Ge_{40}$, $Cs_{30}Na_3Sn_{162}$), D_{42} (Ru_3Be_{17} , Y_3Cd_{18} , $Ca_3(Cd_{17}Al)$) и D_{50} (Yb_3Zn_{18} , $Ce_3(Au_{14}Sn_3)$, Pr_3Cd_{18} , Eu_4Cd_{25}), где 32, 42 и 50 – число атомов в оболочке. Такие дельтаэдры ранее были найдены в икосаэдрических нанокластерах-прекурсорах интерметаллидов. Структуры с додекаэдрическими нанокластерами-прекурсорами, содержащие дельтаэдры D_{42} и D_{50} , являются аппроксимантами квазикристаллов $MCd_{5,7}$ ($M = Yb$ и Ca) и входят в семейство MCd_6 ($M = Ce$, Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Dy , Yb , Y и Ca).

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества полиэдрических структурных единиц, составленных из молекул, кластеров или атомов, особое внимание привлекают квазисферические оболочки в виде дельтаэдров с i -икосаэдрической (некристаллографической) симметрией $I(235)$ и $I_h(m\bar{3}5)$ [1]. Такие оболочки типичны для биологических объектов (вирусов) [2, 3] и неорганических соединений (сплавов металлов с 3D-периодической структурой и i -квазикристаллов) [4–13].

В настоящее время с помощью рентгеноструктурного анализа установлены детали строения многих икосаэдрических вирусов на атомном уровне [2, 3]. Число структурных единиц (пентамеров и гексамеров, состоящих из пяти и шести белковых молекул), формирующих внешние оболочки вирусов, полностью согласуется с данными геометрического моделирования оболочек Каспера и Клуга, проведенного еще в 1962 г., и их строение детально рассмотрено Б.К. Вайнштейном в [2]. Примеры оболочек различных вирусов приведены в обзоре [3].

Каспером и Клугом было установлено, что в простейших представителях двух икосаэдрических классов число квазисферических единиц, формирующих оболочки, равно 12, 42, 92...

(класс $P = 1$) и 32, 122, 272... (класс $P = 3$). В моделях строения оболочек вирусов пентамеры и гексамеры изображают в виде двухцветных шариков, при этом пентамеры во всех моделях строения оболочек Каспера и Клуга окружены пятью гексамерами [2].

Среди интерметаллидов особый интерес вызывают нанокластеры, в которых оболочки в виде дельтаэдров с икосаэдрической симметрией располагаются над темплатом – внутренним i -икосаэдром. Такие нанокластеры являются типичными периодическими аппроксимантами i -квазикристаллов [4–9]. Число атомов, формирующих оболочки нанокластеров-аппроксимантов Бергмана $1@12@32$ [7–9] и Маккея $1@12@42$ [10], соответственно равно 32 и 42. Топологическая структура дельтаэдров D_{32} и D_{42} в нанокластерах-аппроксимантах соответствует простейшим геометрическим вариантам строения двухцветных оболочек Каспера и Клуга; дельтаэдр D_{32} относится к классу $P = 3$, а D_{42} – к классу $P = 1$.

В [11–13] впервые были выявлены две новые высокосимметричные икосаэдрические оболочки в виде 50-атомных дельтаэдров D_{50} . Они характеризуются усложненной топологией строения, связанной с появлением в оболочке атомов не только с КЧ = 5 и 6, но и с КЧ = 7, т.е. для их

топологического описания необходимо использовать модели трехцветных оболочек.

Некристаллографические икосаэдрические точечные группы симметрии $I (235)$ и $I_h (m\bar{3}5)$ подробно рассмотрены в [1], где подчеркивается, что дуальные i -икосаэдр и d -додекаэдр (20-атомный додекаэдр с гранями в виде правильных пятиугольников) описываются одной и той же точечной группой симметрии $m\bar{3}5$.

Можно предполагать, что из-за отсутствия ограничений по симметрии в интерметаллидах d -додекаэдры (пустые и заполненные) выполняют роль темплатов, на которых формируются дельтаэдры $D32$, $D42$ и $D50$ (с икосаэдрической симметрией). Примерами трех спонтанно образующихся незаполненных оболочек с икосаэдрической симметрией кроме i -икосаэдра V_{12} являются молекулы $C_{20}H_{20}$ (с d -додекаэдром из атомов C) и фуллерены C_{60} , которые имеют максимально возможную кристаллографическую симметрию $m\bar{3}$ (порядок группы 24) в кристаллических структурах с пр. гр. $Fm\bar{3}$ (№ 202). Моделирование самосборки кластеров V_{12} , C_{20} и C_{60} из микрокластеров проведено в [14, 15].

В настоящей работе проведен систематический анализ всех известных структур бинарных и более сложных по составу интерметаллидов, содержащих локальные области в виде пустых и заполненных додекаэдров, в которых атомы связаны между собой химическими связями. Для таких кристаллических структур интерметаллидов определены пространственные группы симметрии и кристаллографические позиции, занимаемые d -додекаэдрами в элементарных ячейках. Приведены примеры нанокластеров-прекурсоров кристаллических структур с оболочками в виде дельтаэдров $D32$, $D42$ и $D50$, которые идентифицированы в автоматическом режиме обработки структурных данных с помощью комплекса программ TOPOS [16, 17]. Под нанокластерами-прекурсорами кристаллической структуры мы понимаем основные типы кластеров, которые при связывании друг с другом образуют первичную цепь кристаллической структуры и определяют значения модулей векторов трансляций [18–20].

Работа продолжает исследования [8, 9, 11–15, 18–20] в области геометрико-топологического анализа строения кристаллических фаз и моделирования процессов самоорганизации химических систем, а также включает разработку новых методов анализа кристаллических структур.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

В рамках данной работы создан банк данных, содержащий 2001 топологический тип кристал-

лических структур интерметаллидов. Подчеркнем, что топологический тип включает в себя атомные сетки, имеющие одинаковую топологию, независимо от пространственной симметрии самой сетки, в связи с чем один топологический тип может включать в себя несколько структурных типов. Банк создан на основе комплекса программ TOPOS [16] и данных об атомном строении, приведенных в электронных базах CRYSTMET и ICSD, содержащих информацию по более чем 27000 полностью расшифрованным структурам сплавов и интерметаллических соединений.

Алгоритм автоматизированного геометрического и топологического анализа с использованием комплекса программ TOPOS включал следующие стадии.

– Расчет матрицы смежности структуры и выделение простейших полиэдрических структурных единиц с помощью программы AutoCN. Учитывали межатомные взаимодействия, которым отвечали “основные” грани полиэдров Вороного–Дирихле атомов. В результате структуры интерметаллидов представлены в виде трехмерного неориентированного графа, в котором атомы отождествляются с вершинами графа, а межатомные связи – с его ребрами.

– Расчет координационных последовательностей для всех кристаллографически независимых атомов в кристаллических структурах осуществляли с помощью программы IsoTest.

– Поиск додекаэдрических фрагментов в атомных сетках осуществляли с использованием алгоритма выделения конечных подграфов любой сложности в бесконечных периодических графах.

Для всех кристаллических структур интерметаллидов определены локальные конфигурации, соответствующие каждому кристаллографически независимому атому. Для каждой установленной d -конфигурации определена ее точечная симметрия.

Наличие локальных областей в виде многослойных d -нанокластеров было установлено для структур с большими параметрами элементарных ячеек. Такие многослойные d -нанокластеры в ряде случаев соответствуют нанокластерам-прекурсорам (первичным нанокластерам), которые могут быть идентифицированы в автоматическом режиме обработки структурных данных с помощью комплекса программ TOPOS.

Для определения состава и строения кластеров, формирующих структуру интерметаллида, использовали нанокластерную модель [11–15], которая основана на следующих принципах.

– Структура образуется из многослойных *первичных* нанокластеров, как централизованных, так и не содержащих центрального атома. Количество различных первичных нанокластеров, как

Таблица 1. Распределение 607 додекаэдрических (D_{20}) и 8892 икосаэдрических (I_{12}) конфигураций в интерметаллидах по точечным группам симметрии

| Точечная группа | Число конфигураций D_{20} | Число конфигураций I_{12} | Точечная группа | Число конфигураций D_{20} | Число конфигураций I_{12} |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $m\bar{3} (T_h)$ | 322 | 732 | $\bar{3} (C_{3i})$ | 9 | 22 |
| $mmm (D_{2h})$ | 73 | 441 | $\bar{1} (C_i)$ | 5 | 134 |
| $\bar{3}m (D_{3d})$ | 53 | 2269 | $1 (C_1)$ | 3 | 780 |
| $3m (C_{3v})$ | 45 | 805 | $mm2 (C_{2v})$ | 3 | 725 |
| $2/m (C_{2h})$ | 32 | 1380 | $32 (D_3)$ | 2 | 7 |
| $m (C_s)$ | 25 | 1382 | $2 (C_2)$ | 2 | 122 |
| $3 (C_3)$ | 23 | 83 | $222 (D_2)$ | | |
| $23 (T)$ | 9 | 9 | | | |

правило, не превышает двух, а количество слоев в них варьирует в диапазоне 1–3.

– Центры нанокластеров занимают наиболее симметричные положения в структуре.

– Нанокластеры не должны иметь общих внутренних атомов (взаимопроникать), но могут иметь общие поверхностные атомы.

– Помимо первичных нанокластеров в структуре могут присутствовать *спейсеры* – кластеры меньшего размера или одиночные атомы, которые заполняют пустоты между первичными нанокластерами.

– Совокупность первичных нанокластеров и спейсеров должна включать в себя все атомы структуры.

В результате создана база данных интерметаллидов, содержащих связанные атомные фрагменты в виде d -додекаэдров (606 d -кластеров, 111 топологических типов, 528 кристаллических структур интерметаллидов).

СИММЕТРИЯ ДОДЕКАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Додекаэдр (d), лежащий в основе выделяемых d -нанокластеров, является 20-вершинником, и его грани являются пятиугольниками. Такой пентагон-додекаэдр имеет 20 вершин, 30 ребер и 12 граней.

Максимальная симметрия d -додекаэдра, как и i -икосаэдра, соответствует $m\bar{3}\bar{5}$, порядок точечной группы 120. В кристаллических структурах додекаэдры, как и икосаэдры, занимают позиции, соответствующие кристаллографическим точечным группам, являющимся подгруппами $m\bar{3}\bar{5}$, а именно $T_h (m\bar{3})$, порядок группы 24, или $D_{3d} (\bar{3}m)$, порядок группы 12, или позиции, соответствующие их подгруппам. Точечными элемен-

тами симметрии d - и i -полиэдров являются оси 3- и 2-порядков, плоскости m и центр симметрии $\bar{1}$.

Всего для кристаллических структур интерметаллидов установлено 47 пространственных групп симметрии. Распределение додекаэдров по точечным группам симметрии приведено в табл. 1. Для сравнения в ней дано также аналогичное распределение для 8892 икосаэдрических конфигураций в 5691 структуре интерметаллидов.

Проведенный анализ показал, что в структурах интерметаллидов симметрия додекаэдрических кластеров описывается 14 кристаллографическими точечными группами, являющимися подгруппами группы симметрии $m\bar{3}\bar{5}$. Не обнаружены додекаэдры с симметрией $D_2 (222)$, которая также соответствует подгруппе группы $m\bar{3}\bar{5}$.

Установлены следующие особенности строения кристаллических структур с додекаэдрическими конфигурациями.

– Кристаллографическая симметрия d -додекаэдра $T_h (m\bar{3})$ реализуется чаще всего (более чем в 50% случаев). Точечная симметрия $D_{3d} (\bar{3}m)$ занимает третье место (8.7%). Для икосаэдрических конфигураций установлено, что наиболее распространенной является точечная симметрия D_{3d} , а T_h занимает шестое место.

– Практическое отсутствие полностью десимметризованных кластеров (точечная группа C_1) связано с тем, что структуры, как правило, содержат только одну додекаэдрическую конфигурацию. В этом основное отличие додекаэдрических структур от икосаэдрических, часто содержащих несколько кристаллографически независимых икосаэдров (с последовательно понижающейся симметрией).

– Не обнаружено ни одного примера реализации неэквивалентных **центрированных** додекаэдрических конфигураций в одной структуре. Примером кристаллической структуры с двумя

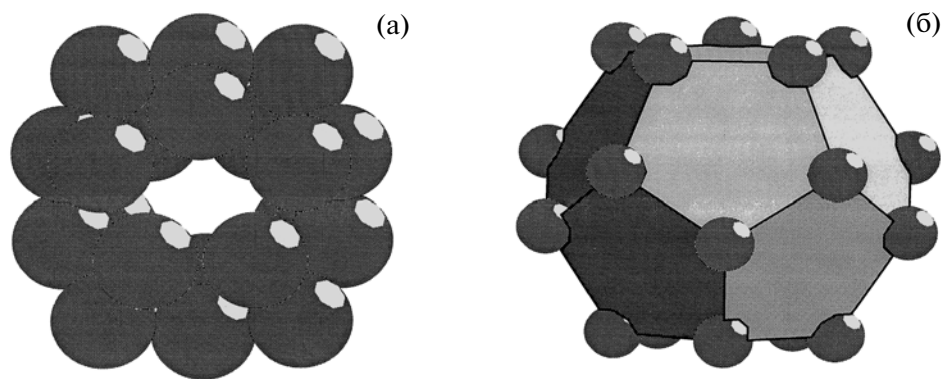


Рис. 1. Додекаэдрический кластер $0@Be_{20}$ в структуре Ru_3Be_{17} : а – в виде связанных атомов, б – в виде полиэдра.

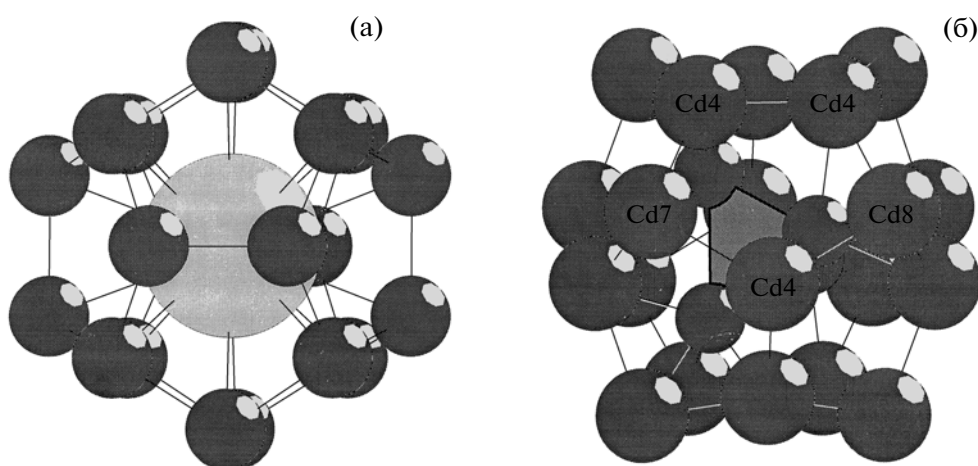


Рис. 2. Заполненные додекаэдрические нанокластеры: а – $K@Ge_{20}$ в структуре $K_8In_6Ge_{40}$, б – $Cd_4@Cd_{20}$ с внутренним тетраэдром в структуре $YbCd_6$.

нецентрированными додекаэдрическими конфигурациями является Eu_4Cd_{25} (пр. гр. $Fd\bar{3}$ (№ 203), в которой центры нанокластеров находятся в позициях $8a$ и $8b$ с симметрией 23).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ОБОЛОЧКИ В ВИДЕ ДЕЛЬТАЭДРОВ D_{32} , D_{42} , D_{50}

Отметим основные особенности строения интерметаллидов, содержащих додекаэдрические кластеры.

Как известно, структуры интерметаллидов содержат икосаэдры двух типов: в виде 12-атомных (пустых) кластеров $0@B_{12}$ и 13-атомных кластеров $C@B_{12}$, т.е. центрированных меньшими атомами C . Додекаэдрические кластеры также могут быть пустыми – $0@B_{20}$ (рис. 1). Но если они заполнены, то обычно содержат в центре либо самые большие атомы A , входящие в состав со-

единения ($A@B_{20}$, рис. 2а, вариант 1), либо простейшие полиэдры, например тетраэдры, образованные атомами меньшего размера $C_4@B_{20}$, или состоящие из тех же атомов, что и атомы додекаэдрической оболочки ($B_4@B_{20}$, рис. 2б, вариант 2), либо оба варианта заполнения оболочки реализуются одновременно (вариант 3).

Додекаэдрические кластеры могут быть выделены в виде оболочки из 20-ти связанных химическими связями крупных атомов A , образованной над i -икосаэдром любого типа: в виде 12-атомного (пустого) кластера $0@B_{12}$ или 13-атомного кластера $C@B_{12}$. Атомы A додекаэдрической оболочки располагаются над 20-ю гранями икосаэдра, и все пятиатомные окна этой оболочки центрированы 12-ю атомами B . Такой вариант соответствует нанокластерам Бергмана с дельтаэдром D_{32} (вариант 4); анализ серии таких структур проведен в [8].

Додекаэдрические кластеры, пустые и заполненные (варианты строения 1, 2, 3), как и икосаэдрические кластеры, являются темплатами, на по-

Таблица 2. Основные структурные данные интерметаллидов с оболочками в виде дельтаэдров *D32*, *D42* и *D50*

| Соединение | Пространственная группа | Индекс Пирсона | Последовательность Уайкоффа | Параметры ячейки <i>a</i> , <i>c</i> , Å | Объем, Å ³ |
|--|-------------------------------------|----------------|--|--|-----------------------|
| Структуры с оболочками <i>D32</i> | | | | | |
| K ₈ In ₆ Ge ₄₀ [21] | <i>Pm</i> $\bar{3}$ | <i>cP54</i> | <i>kidca</i> | 10.977 | 1322.67 |
| Cs ₃₀ Na ₃ Sn ₁₆₂ [22] | <i>P4</i> ₂ / <i>mnm</i> | <i>tP206</i> | <i>k⁶j⁴i⁷g²f²db</i> | 23.556, 12.104 | 6716.67 |
| Структуры с оболочками <i>D42</i> | | | | | |
| Ru ₃ Be ₁₇ [23] | <i>Im</i> $\bar{3}$ | <i>cI160</i> | <i>hg³fed</i> | 11.337 | 1457.12 |
| Y ₃ Cd ₁₈ [24] | <i>Im</i> $\bar{3}$ | <i>cI162</i> | <i>hg⁴fed</i> | 15.482 | 3710.92 |
| YbCd ₆ [25] | <i>I23</i> | <i>cI158</i> | <i>f⁵dc³</i> | 15.638 | 3824.23 |
| Ca ₃ Cd ₁₇ Al [26] | <i>R3</i> | <i>hR168</i> | <i>b⁵⁴a⁶</i> | 22.134, 27.108 | 11 501.33 |
| Структуры с оболочками <i>D50</i> | | | | | |
| Yb ₃ Zn ₁₈ [27] | <i>Im</i> $\bar{3}$ | <i>cI194</i> | <i>hg⁴fedca</i> | 14.299 | 2923.6 |
| Ce ₃ (Au ₁₄ Sn ₃) [28] | <i>I23</i> | <i>cI159</i> | <i>f⁵edc³</i> | 15.118 | 3455.28 |
| Pr ₃ Cd ₁₈ [29] | <i>Im</i> $\bar{3}$ | <i>cI258</i> | <i>h²g⁴f²edc</i> | 15.643 | 3827.90 |
| Eu ₄ Cd ₂₅ [30] | <i>Fd</i> $\bar{3}$ | <i>cF1416</i> | <i>g¹²f⁶c</i> | 31.872 | 32375.74 |

верхности которых формируются три типа высокосимметричных оболочек в виде дельтаэдров *D32*, *D42* и *D50*.

Нанокластеры Бергмана с дельтаэдром *D32* (вариант 4) также являются темплатами, на поверхности которых формируются различные типы высокосимметричных оболочек. Пример нанокластера Бергмана с дельтаэдром *D92* (соответствующий классу *P* = 1 Каспера и Клуга) рассмотрен в [9].

Далее рассмотрены примеры кристаллических структур, содержащих дельтаэдры *D32*, *D42* и *D50*, образованные на додекаэдрах-темплатах (варианты строения 1, 2, 3); основные структурные данные для этих соединений приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, кристаллические структуры обладают в основном кубической симметрией и характеризуются широкой областью изменения параметров ячейки от *a* = 11.337 до *a* = 31.871 Å и объема ячейки (от 1457.12 до 32375.74 Å³) в интерметаллидах Ru₃Be₁₇ и Eu₄Cd₂₅. При этом структура Eu₄Cd₂₅ с индексом Пирсона *cF1416* и последовательностью Уайкоффа *g¹²f⁶c* (с 20-ю независимыми атомами) является одной из самых сложных структур интерметаллидов.

В табл. 3 для трех структур с дельтаэдрами *D32*, *D42* и *D50* приведены координационные последовательности {*N_k*} атомов. Значения координационных последовательностей атомов для *k* = 1 и 2, равные 20 и 32 (структура K₈In₆Ge₄₀), а также 20 и 50 (структура Yb₃Zn₁₈), указывают на присутствие нанокластера, образованного на додекаэдре, содержащем в центре крупные атомы (K и Yb). Для интерметаллида YbCd₆ отметим топологическую симметрию атомов Cd7 и Cd8 (в оболочке додекаэдра) и Cd1 и Cd2 (в оболочке дельтаэдра *D42*),

имеющих одинаковые значения координационных последовательностей. Для выделенной группы кристаллических структур геометрические и топологические характеристики дельтаэдров *D32*, *D42* и *D50* приведены в табл. 4.

Структуры с оболочками в виде дельтаэдров *D32*. В структурах K₈In₆Ge₄₀ и Cs₃₀Na₃Sn₁₆₂ установлены додекаэдрические кластеры K@Ge20 и Cs@Sn20 с оболочками в виде дельтаэдров *D32* (рис. 3). Центры кластеров занимают в кубической и тетрагональной ячейке наиболее симметричные позиции *2a* и *2b* и характеризуются симметрией *m* $\bar{3}$ и *mmm* (табл. 4).

В структуре K₈In₆Ge₄₀ однослойные додекаэдрические кластеры K@Ge20 являются первичными нанокластерами, а атомы из оболочки *D32* (K и In) располагаются между связанными нанокластерами K@Ge20.

В структуре Cs₃₀Na₃Sn₁₆₂ первичными нанокластерами являются двухслойные додекаэдрические кластеры Cs@Sn20@Cs12Sn20 с оболочками *D32*. Нанокластеры образуют первичные цепи, распространяющиеся в направлении [001] и расположенные со сдвигом на *c*/2.

В обоих случаях самые большие атомы, входящие в состав соединения (K и Cs), центрируют додекаэдры, а также располагаются в оболочке *D32* над гранями додекаэдра, тогда как атомы Ge, In и Sn находятся над вершинами додекаэдра. Координационные числа атомов в оболочке равны 5 и 6.

Структуры с оболочками в виде дельтаэдров *D42*. Додекаэдрические кластеры с оболочками в виде дельтаэдров *D42* установлены в кубических структурных типах Ru₃Be₁₇ (рис. 4а) и Y₃Cd₁₈

Таблица 3. Координационные последовательности атомов в структурах с дельтаэдрами $D32$, $D42$ и $D50$

| Атом | Координационные последовательности | | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | N_1 | N_2 | N_3 | N_4 | N_5 | N_6 | N_7 | N_8 |
| $K_8In_6Ge_{40}$ | | | | | | | | |
| K1 | 20 | 32 | 152 | 230 | 344 | 560 | 818 | 992 |
| K2 | 24 | 38 | 160 | 278 | 324 | 658 | 824 | 946 |
| Ge1 | 8 | 68 | 98 | 254 | 410 | 497 | 827 | 1067 |
| Ge2 | 8 | 67 | 103 | 246 | 421 | 509 | 799 | 1091 |
| In1 | 8 | 70 | 92 | 250 | 414 | 452 | 846 | 1058 |
| $YbCd_6$ | | | | | | | | |
| Cd1, Cd2 | 12 | 47 | 112 | 194 | 321 | 478 | 642 | 858 |
| Cd2 | 12 | 47 | 112 | 194 | 321 | 478 | 642 | 858 |
| Cd3 | 12 | 47 | 109 | 197 | 320 | 482 | 637 | 840 |
| Cd4 | 10 | 51 | 107 | 189 | 328 | 460 | 633 | 854 |
| Cd5 | 12 | 45 | 92 | 207 | 308 | 462 | 665 | 836 |
| Cd6 | 15 | 45 | 107 | 195 | 324 | 465 | 661 | 853 |
| Cd7, Cd8 | 10 | 52 | 109 | 193 | 320 | 466 | 650 | 853 |
| Yb1 | 16 | 47 | 109 | 208 | 316 | 467 | 648 | 861 |
| Cd-тетраэдр | 20 | 42 | 114 | 224 | 314 | 476 | 654 | 854 |
| Yb_3Zn_{18} | | | | | | | | |
| Zn2 | 15 | 49 | 111 | 203 | 340 | 481 | 689 | 913 |
| Zn3 | 13 | 49 | 116 | 205 | 334 | 502 | 677 | 896 |
| Zn4 | 10 | 53 | 113 | 197 | 344 | 490 | 667 | 890 |
| Zn5 | 12 | 49 | 115 | 203 | 336 | 504 | 667 | 884 |
| Zn6 | 11 | 53 | 116 | 206 | 332 | 497 | 689 | 896 |
| Zn7 | 12 | 49 | 96 | 211 | 332 | 470 | 705 | 884 |
| Zn8 | 8 | 38 | 110 | 188 | 308 | 464 | 674 | 848 |
| Yb1 | 16 | 49 | 113 | 220 | 330 | 491 | 678 | 907 |
| Yb2 | 20 | 50 | 122 | 224 | 362 | 500 | 686 | 950 |

Примечание. Жирным шрифтом выделено число соседних атомов в ближайшем окружении ($\kappa = 1$) в трехмерных сетках.

Таблица 4. Геометрические и топологические характеристики дельтаэдров $D32$, $D42$, $D50$ в кристаллических структурах

| Соединение | Тип дельтаэдра | Пространственная группа | Позиция | Точечная симметрия | КЧ атомов в оболочке |
|-----------------------|----------------|-------------------------|---------|--------------------|----------------------|
| $K_8In_6Ge_{40}$ | $D32$ | $Pm\bar{3}$ | $2a$ | $m\bar{3}$ | 5, 6 |
| $Cs_{30}Na_3Sn_{162}$ | $D32$ | $P4_2/mnm$ | $2b$ | mmm | 5, 6 |
| Ru_3Be_{17} | $D42$ | $Im\bar{3}$ | $2a$ | $m\bar{3}$ | 5, 6 |
| Y_3Cd_{18} | $D42$ | $Im\bar{3}$ | $2a$ | $m\bar{3}$ | 5, 6 |
| $YbCd_6$ | $D42$ | $I23$ | $2a$ | 23 | 5, 6 |
| $Ca_3(Cd_{17}Al)$ | $D42$ | $R3$ | $3a$ | $\bar{3}$ | 5, 6 |
| Yb_3Zn_{18} | $D50$ | $Im\bar{3}$ | $2a$ | $m\bar{3}$ | 5, 6, 7 |
| $Ce_3(Au_{14}Sn_3)$ | $D50$ | $I23$ | $2a$ | 23 | 5, 6, 7 |
| Pr_3Cd_{18} | $D50$ | $Im\bar{3}$ | $2a$ | $m\bar{3}$ | 5, 6, 7 |
| Eu_4Cd_{25} | $D50$ | $Fd\bar{3}$ | $8a$ | 23 | 5, 6, 7 |

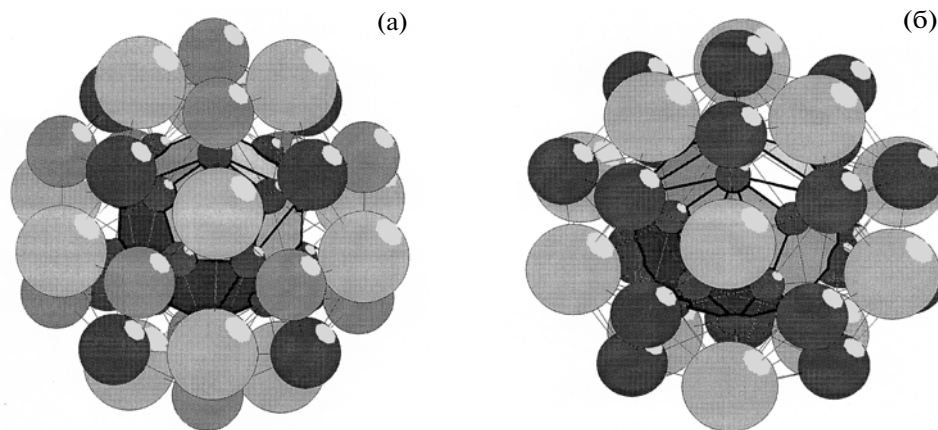


Рис. 3. Внешние оболочки D_{32} над додекаэдрическими кластерами: а – структура $K_8In_6Ge_{40}$, в оболочке 12 атомов (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, а атомы Ge (черные шары) и In (серые шары) – над вершинами додекаэдра; б – структура $Cs_{30}Na_3Sn_{162}$, в оболочке 12 атомов (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, а атомы Sn (черные шары) – над вершинами додекаэдра.

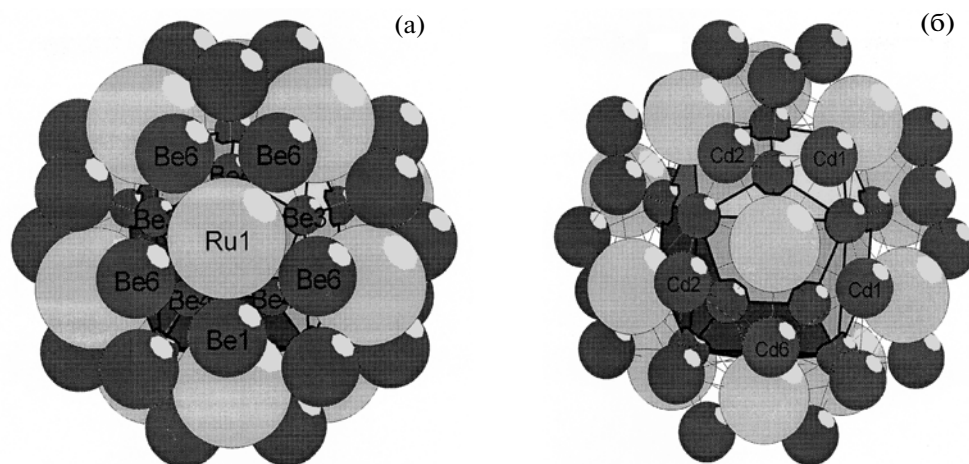


Рис. 4. Внешние оболочки D_{42} над додекаэдрическими кластерами: а – структура Ru_3Be_{17} , в оболочке атомы Ru (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Be (черные шары) – над ребрами додекаэдра; б – структура $YbCd_6$, в оболочке атомы Yb (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Cd (черные шары) – над ребрами додекаэдра.

(YCd_6) (рис. 4б), а также в тригональной структуре $Ca_3(Cd_{17}Al)$. Симметрия нанокластеров ($m\bar{3}$ и $\bar{3}$) также максимальна для соответствующих пространственных групп (табл. 4). В оболочках дельтаэдров D_{42} атомы Cd1 и Cd2 эквивалентны атомам Be6 (рис. 4а и 4б).

В кубической структуре Ru_3Be_{17} додекаэдрический кластер не заполнен (рис. 1). В кубической структуре Y_3Cd_{18} додекаэдрические кластеры содержат тетраэдры из атомов Cd, которые занимают три различных положения, и эти же атомы формируют додекаэдрическую оболочку. В тригональной структуре $Ca_3(Cd_{17}Al)$ додекаэдрические кластеры содержат тетраэдры из атомов Al, которые занимают фиксированное положение.

Во всех кластерах самые большие атомы, входящие в состав соединений (Ru, Y, Ca), располагаются над гранями додекаэдра, а остальные атомы (Be и Cd) располагаются над центрами ребер додекаэдра. Координационные числа атомов в оболочке равны 5 и 6.

Во всех трех структурах *двухслойные додекаэдрические кластеры с дельтаэдрами D_{42}* являются первичными нанокластерами и образуют ОЦК-упаковку. Отметим, что все структуры, содержащие оболочки этого типа, известны как аппроксиманты квазикристаллов или родственные им типы.

Структуры с оболочками в виде дельтаэдров D_{50} . Третий тип дельтаэдрической оболочки (D_{50}) встречается в кубических структурах

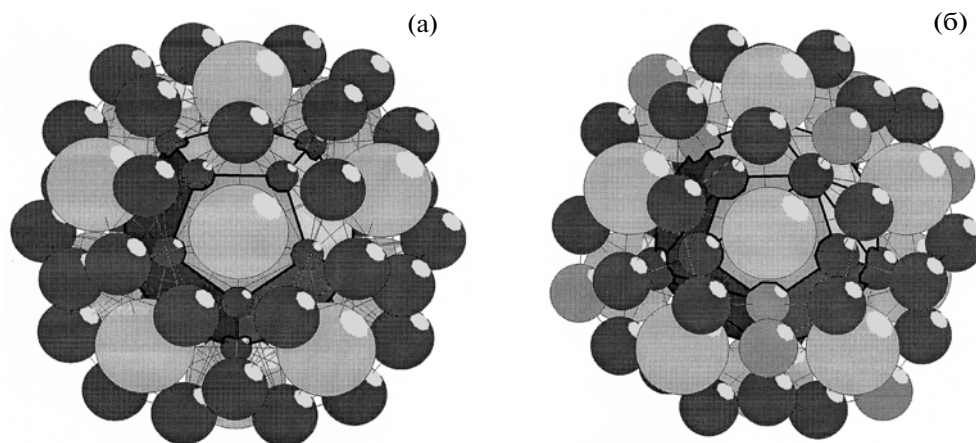


Рис. 5. Внешние оболочки $D50$ над додекаэдрическими кластерами: а – структура $\text{Yb}_3\text{Zn}_{18}$ (Yb Zn_6), в оболочке атомы Yb (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Zn (черные шары) – над вершинами и ребрами додекаэдра; б – структура $\text{Ce}_3(\text{Au}_{14}\text{Sn}_3)$, в оболочке атомы Ce (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Au (черные шары) и Sn (серые шары) – над вершинами и ребрами додекаэдра.

$\text{Yb}_3\text{Zn}_{18}$ (рис. 5а), $\text{Ce}_3(\text{Au}_{14}\text{Sn}_3)$ (рис. 5б), $\text{Eu}_4\text{Cd}_{25}$ и $\text{Pr}_3\text{Cd}_{18}$, родственными аппроксимантам квазикристаллов $\text{MCd}_{5,7}$ ($M = \text{Yb}$ и Ca) и принадлежащих семейству аппроксимантов MCd_6 ($M = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}$ и Ca). Нанокластеры обладают максимально возможной симметрией $m\bar{3}$ и 23 , и занимают в элементарных ячейках позиции $2a$.

В структуре $\text{Ce}_3(\text{Au}_{14}\text{Sn}_3)$ додекаэдрический кластер не заполнен (рис. 5 б). В $\text{Yb}_3(\text{Zn,Al})_{18}$ и Al-допированном соединении $\text{Yb}_3(\text{Zn,Al})_{18}$ заполненные додекаэдрические кластеры равновероятно содержат как самые большие атомы, входящие в состав соединения (Yb), так и простейшие полиэдры из атомов, которые формируют икосаэдрическую оболочку.

Во всех структурах *двухслойные додекаэдрические кластеры с оболочкой $D50$* являются первичными нанокластерами.

Как и в рассмотренных выше дельтаэдрических оболочках, самые большие атомы оболочки $D50$ располагаются над гранями додекаэдра, а остальные атомы располагаются и над вершинами, и над центрами ребер додекаэдра. Обнаруженная ранее в икосаэдрических нанокластерах 50-атомная ε -оболочка имеет такую же симметрию и топологическую структуру [11–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен систематический анализ всех известных структур интерметаллидов, содержащих локальные области в виде додекаэдров. Приведены примеры нанокластеров-прекурсоров кристаллических структур с оболочками в виде дельтаэдров $D32$, $D42$ с КЧ = 5 и 6, которые соответствует простейшим геометрическим вариантам

строения двухцветных оболочек Каспера и Клуга; дельтаэдр $D32$ относится к классу $P = 3$, а $D42$ – к классу $P = 1$. Кроме того, выявлена икосаэдрическая оболочка в виде 50-атомных дельтаэдров $D50$ с усложненной топологией строения, связанной с появлением в оболочке атомов не только с КЧ = 5 и 6, но и с КЧ = 7. Такие дельтаэдры ранее были найдены в икосаэдрических нанокластерах-прекурсорах интерметаллидов. Это связано с тем, что дуальные полиэдры i -икосаэдр и d -додекаэдр (выполняющие роль темплатов) описываются одной и той же точечной группой симметрии $m\bar{3}5$ и в кристаллических структурах занимают одни и те же позиции, соответствующие кристаллографическим точечным группам $T_h(m\bar{3})$, порядок группы 24 и $D_{3d}(\bar{3}m)$, порядок группы 12 и их подгруппам. Отметим, что изменение симметрии полиэдра-темплата приведет к появлению новых типов оболочек в виде дельтаэдров. Так, в нанокластерах-прекурсорах интерметаллидов на основе полиэдра Фриауфа, являющегося дельтаэдром с 16-ю вершинами и 28-ю гранями и точечной симметрией $\bar{4}3m$ (порядок группы 24), установлены 44- и 52-дельтаэдры с обычными значениями КЧ = 5 и 6; такие нанокластеры-прекурсоры имеют состав $1@16@44$ и $1@16@52$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-01269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979.

2. *Вайнштейн Б.К.* Современная кристаллография. Т. 2. М.: Наука, 1979.
3. *Костюченко В. А., Месянжинов В. В.* // Успехи биол. химии. 2002. Т. 42. С. 177.
4. *Steurer W., Deloudi S.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 1.
5. *Векилов Ю.Х., Черников М.А.* // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 561.
6. *Дмитриенко В.Е., Чижигов В.А.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 1177.
7. *Bergman G., Waugh J.L.T., Pauling L.* // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 254.
8. *Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5.
9. *Ilyushin G.D., Blatov V.A.* // Cryst. Rep. 2010. V. 55. № 7. P. 1093.
10. *MacKay A.L.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 916.
11. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1811.
12. *Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* // XIV Нац. конф. по росту кристаллов НКРК-2010. Москва. 6–10 декабря 2010 г. ИК РАН. Т. 2. С. 180.
13. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 1. С. 80.
14. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: УРСС, 2003. 376 с.
15. *Ilyushin G.D.* // Cryst. Rep. V. 49. Suppl. 1. 2004. P. S5.
16. *Blatov V.A.* // IUCr CompComm. Newsletter. 2006. № 7. P. 4.
17. *Блатов В.А.* // Журн. структур. химии. 2009. Т. 50. С. S166.
18. *Ilyushin G.D., Blatov V.A.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. P. 300.
19. *Blatov V.A., Ilyushin G.D.* // Cryst. Rep. 2010. V. 55. P. 1100.
20. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 12. С. 2023.
21. *Sportouch S., Tillard-Charbonnel M., Belin C.* // Z. Kristallogr. 1994. B. 209. S. 541.
22. *Bobev S., Sevov S.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 3389.
23. *Sands D.E., Johnson Q.C., Kikorian O.H., Kromholtz K.L.* // Acta Cryst. 1962. V. 15. P. 1191.
24. *Larson A.C., Cromer D.T.* // Acta Cryst. B. 1971. V. 27. P. 1875.
25. *Palenzona A.* // J. Less-Comm. Met. 1971. V. 25. P. 367.
26. *Cordier G., Czech E., Schaefer H.* // J. Less-Comm. Met. 1986. V. 118. P. 57.
27. *Fornasini M.L., Manfrinetti P., Mazzone D., Dhar S.K.* // Z. Naturforsch. B. 2008. B. 63. S. 237.
28. *Boulet P., Mazzone D., Noel H. et al.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 317. P.350.
29. *Gomez C.P., Lidin S.* // Phys. Rev. B/ Cond. Mat. 2003. V.68. P. 024203.
30. *Gomez C.P., Lidin S.* // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3279.