

Эссер Арина Александровна

**НАНОКЛАСТЕРЫ И ЛОКАЛЬНЫЕ АТОМНЫЕ КОНФИГУРАЦИИ В
СТРУКТУРЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
высшего профессионального образования
«Самарский государственный университет»

Научные руководители:	доктор химических наук, профессор Блатов Владислав Анатольевич
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Иванов-Шиц Алексей Кириллович, ФГБУН Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва кандидат химических наук, старший научный сотрудник Арсентьев Максим Юрьевич, ФГБУН Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
Ведущая организация:	ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург

Защита состоится « » декабря 2015 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т. П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им И.В. Гребенщикова РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2. Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>

Автореферат разослан « ____ » октября 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. Т. П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В структурной химии интерметаллидов большое внимание уделяется выяснению их строения, рациональной систематике, а также исследованию родственности между структурными типами. Последняя задача особенно актуальна для материаловедения, так как установление структурного родства необходимо для выявления сходства физических свойств интерметаллидов и сплавов разного состава и создания новых материалов на их основе. В настоящее время одним из наиболее распространенных является описание кристаллических структур интерметаллидов в терминах кластеров (строительных блоков). Однако, как правило, кластерное представление имеет субъективный характер, основывается на визуальном анализе геометрии структуры и зачастую не опирается на анализ межатомных взаимодействий. В результате выделение кластерных фрагментов в атомной сетке происходит вне связи с процессом ее формирования и может быть весьма произвольным, что мешает определению структурных отношений между кристаллическими структурами интерметаллидов. Кроме того, за последние десятилетия массив структурных данных, которые требуют систематизации, значительно увеличился; в частности, в крупнейших кристаллохимических базах содержатся сведения по строению более чем 27000 интерметаллидов. Очевидно, что использование традиционных методов визуального анализа для обобщения такого объема информации невозможно. Одним из возможных путей преодоления указанных проблем является использование топологических методов, позволяющих автоматизировать описание структур интерметаллидов любой сложности [1].

Степень разработанности избранной темы. Систематический анализ всех известных кристаллических структур интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластеров до настоящего времени не проводился. Разработанные ранее модели построения некоторого числа интерметаллидов в терминах атомных кластеров не являются унифицированными, поскольку в ряде случаев одни и те же структуры интерметаллидов разными авторами были описаны по-разному. Несмотря на наличие обширного числа публикаций, недостаточная научная проработанность проблем единой систематизации интерметаллидов обусловила необходимость исследования структурных мотивов в интерметаллидах на основе строгого алгоритма [1].

Целью работы являлась систематика кристаллических структур интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластерных структурных единиц, а также установление взаимосвязей между составом, строением металлических нанокластеров, локальной и глобальной топологией их связывания в структурах интерметаллидов.

Задачи работы заключались в следующем:

- провести поиск и классификацию полиоболочечных нанокластеров во всех известных структурах интерметаллидов;
- выявить наиболее типичные нанокластеры и провести классификацию их типов связывания в интерметаллидах на локальном и глобальном (в масштабах всей структуры) уровнях;
- сформулировать закономерности, связывающие химический состав, структуру, локальную и глобальную топологию связывания нанокластеров;

- изучить встречаемость в структуре интерметаллидов некоторых нанокластеров, полученных методами математического моделирования;
- опираясь на полученные закономерности, осуществить прогнозирование особенностей строения новых интерметаллидов и провести их синтез.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- топологическая систематика 27972 кристаллических структур интерметаллидов;
- база данных по топологическим типам 2017 полиоболочечных нанокластеров (TTN-коллекция комплекса программ ToposPro);
- новый метод топологической классификации локального связывания первичных нанокластеров в структуре интерметаллидов;
- взаимосвязи между химическим составом, топологическими и геометрическими свойствами икосаэдрических, додекаэдрических и 26-атомных (типа γ -латуни) нанокластеров и их упаковок в интерметаллидах;
- встречаемость в структурах интерметаллидов атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N ($N = 4-100$ атомов);
- кристаллическая структура и нанокластерные модели строения трех новых интерметаллидов $AuZn_{2.1}$, $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ и Cu_2InMn .

Научная новизна работы заключается в том, что впервые проведен кристаллохимический анализ и определение геометрико-топологических параметров нанокластерных моделей строения для всех известных интерметаллических соединений. Выявлены взаимосвязи между химическим составом, геометрическими и топологическими свойствами икосаэдрических, додекаэдрических и 26-атомных (типа γ -латуни) нанокластеров и способам их связывания в структуре интерметаллидов. Предложен новый метод топологической систематики интерметаллидов на основе построения модели локального связывания нанокластеров. Получены данные о кристаллическом строении трех новых интерметаллидов.

Теоретическая и практическая значимость. Созданная база данных по топологическим типам полиоболочечных нанокластеров является инструментом систематизации интерметаллических соединений по критерию сходства образующих их нанокластеров, а также может быть использована в качестве справочника. Обнаруженные взаимосвязи между составом металлических нанокластеров, локальной и глобальной топологией их связывания позволяют прогнозировать особенности кристаллического строения интерметаллидов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологическую основу диссертационного исследования составляет тополого-графовый подход к изучению кристаллических структур интерметаллических соединений. В ходе данного исследования использовались экспериментальные (синтез, моделирование, сравнение), теоретические (восхождение от абстрактного к конкретному, идеализация, формализация) и эмпирически-теоретические (абстрагирование, индукция, дедукция) методы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется математической строгостью использованных моделей и алгоритмов, большим объемом изученных выборок, а также прецизионностью использованных экспериментальных методов определения кристаллической структуры. Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований других авторов.

Результаты диссертационной работы были представлены на XXVII Европейской кристаллографической конференции (Норвегия, Берген, 2012), VII Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Суздаль, 2013), XXVIII Европейской кристаллографической конференции (Великобритания, Варвик, 2013), SCTE 2014 – 19-й Международной конференции по твердым соединениям переходных элементов (Италия, Генуя, 2014), 2-й Совместной AIC-SILS конференции (Италия, Флоренция, 2014).

По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, а также тезисы 5 докладов.

Личный вклад автора заключался в поиске и анализе литературных данных, проведении топологического анализа интерметаллидов, разработке новой методики топологической классификации интерметаллидов, основанной на построении модели локального связывания первичных нанокластеров, синтезе структуры Cu_2InMn , нанокластерном анализе структур Cu_2InMn , $\text{Au}_{10}\text{Mo}_4\text{Zn}_{89}$ и $\text{AuZn}_{2.1}$, обобщении полученных данных при подготовке статей и тезисов докладов. Расшифровка кристаллической структуры Cu_2InMn проводилась совместно с доктором Солоха П. (университет Генуи, Италия) и профессором Прозерпио Д. М. (Миланский университет, Италия). Синтез и расшифровка $\text{Au}_{10}\text{Mo}_4\text{Zn}_{89}$ и $\text{AuZn}_{2.1}$ были проведены к.х.н. Яной П. П. и профессором Лидиным С. (Лундский университет, Швеция); отдельные результаты по кристаллохимическому анализу $\text{AuZn}_{2.1}$ были получены совместно с профессорами Тимье С. и Миллером Г. Д. (университет штата Айова, США). Помощь при исследовании монометаллических нанокластеров меди и серебра методами молекулярной динамики оказал аспирант Мясниченко В. С. (Тверской государственный университет, Россия). Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка используемой литературы (231 источник) и приложения (содержащего 22 таблицы). Текст диссертационной работы изложен на 136 страницах, включает 16 таблиц, 74 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Он посвящен особенностям кристаллохимической классификации и строения интерметаллических соединений, а также методам их структурного описания. Кроме того, дана краткая характеристика методов молекулярной динамики (МД) в применении к моделированию твердых тел, а также приведены известные до начала наших исследований соединения в системах Au-Zn, Au-Zn-Mo и Cu-In-Mn.

Традиционный способ классификации кристаллических структур интерметаллидов основан на анализе геометрических особенностей кристаллической решетки. Основным таксоном является структурный тип (СТ), в который объединяют кристаллические структуры, обладающие одинаковой пространственной группой симметрии, размещением атомов по однотипным правильным системам точек и одинаковыми координационными числами (КЧ) атомов.

Развитый в последние 15-20 лет топологический способ описания атомных структур заключается в их представлении в виде трехмерного неориентированного графа – *сетки*, в котором атомы отождествляются с вершинами графа (узлами), а межатомные связи – с его ребрами. Топология структуры определяется способом связыванием узлов ребрами графа.

Наиболее распространенная номенклатура топологических типов базовой сетки отвечает трехбуквенной символике О'Киффа [2], которая записывается строчными жирными буквами. Например, **dia**, **dia-a**, **dia-f**, **dia-g**, **dia-c**, где **dia** обозначает топологический тип алмазной сетки, суффиксы **a** и **c** – *аугментированную* сетку и систему из двух взаимопроникающих сеток соответственно, суффиксы **f** и **g** – различные варианты *декорирования*. Декорированная сетка получена в результате замены узлов исходной сетки на кластеры, в аугментированной сетке форма кластера совпадает с формой координационного полиэдра узла исходной сетки.

Топологические типы атомных сеток, обнаруженные в реальных кристаллических структурах, а также сгенерированные математическими методами, собраны в электронных базах RCSR¹, EPINET² и TTD³.

Особенности строения интерметаллидов представлены на примере электронных соединений (фазы Юм-Розери), в образовании которых решающую роль играют особенности зонной структуры. Кристаллическая структура таких соединений зависит от валентной электронной концентрации, равной отношению числа валентных электронов к числу атомов. Другую группу известных структурных типов представляют фазы Лавеса, строение которых определяется отношением атомных радиусов компонентов в диапазоне 1.05 – 1.67 Å.

Выделение сложных строительных единиц в интерметаллидах является общепринятым методом описания их кристаллического строения. В настоящее время разработан метод поиска металлических полиоболочечных нанокластеров на основе строго определенного алгоритма [1], позволяющего проводить описание структур интерметаллидов любой сложности. Нанокластерная модель определения состава и строения нанокластеров основана на следующих основных принципах:

1. Кристаллическая структура образуется из набора многослойных *первичных* нанокластеров, соответствующих оптимальным (фундаментальным) конфигурациям атомов.

2. Первичные нанокластеры в структуре характеризуются наиболее высокой точечной симметрией (их центры занимают наиболее высокосимметричные положения в элементарной ячейке).

3. Центральный атом первичного нанокластера обладает высокой координацией. Однако центр нанокластера может быть пустым, если при этом реализуются предыдущие принципы.

4. Первичные нанокластеры, формирующие структуру, не должны иметь общих внутренних атомов (взаимопроникать), но могут иметь общие внешние атомы.

¹ The Reticular Chemistry Structure Resource, <http://rcsr.anu.edu.au/>.

² Euclidean Patterns in Non-Euclidean Tilings, <http://epinet.anu.edu.au/>.

³ Topological Types Database <http://topospro.com/collections/TTD.php/>.

5. Система первичных нанокластеров должна включать в себя все атомы структуры. В особых случаях отдельные атомы или малые атомные группировки играют роль заполнителей пространства между нанокластерами (*спейсеров*).

6. Первичные нанокластеры объединяются в супракластеры за счет межкаластерных связей и обобщенных внешних атомов. Кристалл формируется последовательной конденсацией идентичных супракластеров в микроцепи, микрослои и, наконец, в микрокаркас, предопределяющий топологию сетки кристалла.

7. Если несколько моделей соответствуют принципам 1-6, то приоритетной является модель, образованная минимальным количеством первичных нанокластеров (принцип парсимонии), а базовая сетка (т.е. сетка центров тяжести нанокластеров) модели должна иметь одну из часто встречающихся топологий.

Преимущество этого метода заключается в том, что процесс выделения первичных нанокластеров из атомов с образованием трехмерно-периодических структур проводится на основе строго определенного алгоритма, который может быть использован для описания структуры любого интерметаллида.

Во **второй главе** описываются объекты исследования, использованные методы синтеза, анализа и моделирования интерметаллических соединений, а также полученные результаты.

Нами был проведен синтез и структурный анализ трех новых интерметаллидов $AuZn_{2.1}$, $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ и Cu_2InMn ; исследование встречаемости в структурах интерметаллидов атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N ($N = 4-100$ атомов), полученных методом молекулярной динамики; кристаллохимическая систематика 27972 интерметаллидов; детальный кристаллохимический анализ дан для интерметаллидов, содержащих связные атомные фрагменты в виде икосаэдров, додекаэдров, кластеров Бергмана и γ -латуни (табл. 1). Отбор соединений осуществляли при помощи комплекса программ ToposPro [3]. Кристаллоструктурная информация по интерметаллическим соединениям была получена из Банка данных по неорганическим соединениям (БДНС, выпуск 2014/2) и базы данных Пирсона (2010/2011 гг.).

Таблица 1

Изученные интерметаллиды, содержащие определенные типы нанокластеров

Тип нанокластера	Нанокластерные конфигурации		Первичные нанокластеры	
	Количество нанокластеров	Количество интерметаллидов	Количество нанокластеров	Количество интерметаллидов
Икосаэдр (<i>ico</i>)	5549	3600	1556	1528
Додекаэдр (<i>dod</i>)	300	222	0	0
Кластер Бергмана	218	183	164	137
Кластер γ -латуни	8371	5918	702	576

В нанокластерах Бергмановского типа оболочка в виде дельтаэдра D_{32} располагается над темплатом – внутренним икосаэдром (рис. 1а). Оболочка D_{32} может быть представлена в виде последовательности двух вложенных полиэдров – додекаэдра (*dod*) и икосаэдра (*ico*); во второй оболочке 20 атомов занимают позиции над гранями внутреннего икосаэдра, формируя додекаэдр, а атомы икосаэдрической внешней оболочки расположены над двенадцатью пентагональными

гранями додекаэдра. Кластер γ -латуни может быть представлен в виде комбинации четырех вложенных полиэдров IT + OT + OH + CO, где IT – внутренний тетраэдр, OT – внешний тетраэдр, OH – октаэдр, а CO – кубookтаэдр (рис. 1б).

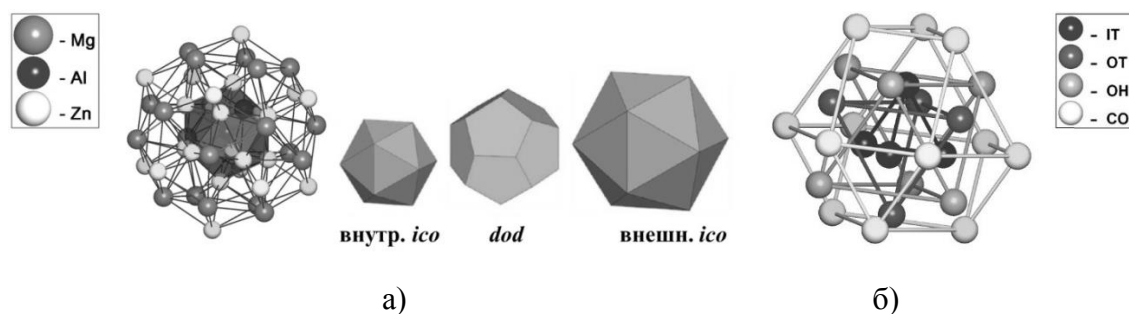


Рис. 1. Кластер Бергмана 1@12@32 в структуре Mg₃₂(Al, Zn) в виде следующей последовательности вложенных полиэдров – внутренний икосаэдр, додекаэдр и внешний икосаэдр (а); 26-Атомный кластер γ -латуни в виде последовательности четырех вложенных полиэдров (б).

Синтез интерметаллических соединений Au₁₀Mo₄Zn₈₉, AuZn_{2.1} и Cu₂InMn проведен путем прямого сплавления соответствующих металлов с определенной навеской в электрической печи сопротивления до 1000°C (Au₁₀Mo₄Zn₈₉ и AuZn_{2.1}) и 900°C (Cu₂InMn). Изучение строения полученных соединений проводили методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Для структур Au₁₀Mo₄Zn₈₉ и AuZn_{2.1} съемка монокристаллов проведена на дифрактометре Xcalibur, Oxford Diffraction Ltd, оснащенный детектором EOS, при комнатной температуре (T = 298K) с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Первичную обработку дифракционных данных для Au₁₀Mo₄Zn₈₉ и AuZn_{2.1} проводили с помощью программы CrysAlis [4]. Все расчеты по расшифровке структур Au₁₀Mo₄Zn₈₉ и AuZn_{2.1} выполнялись с помощью программ Jana2006 [5]. Для структуры Au₁₀Mo₄Zn₈₉ нами были рассчитаны плотность электронных состояний (DOS) и плотность заселенности перекрывания кристаллических орбиталей (–COHP). Расчеты зонной структуры Au₁₀Mo₄Zn₈₉ выполнялись в рамках теории функционала плотности с использованием линейаризованного метода маффин-тин орбиталей (LMTO) в приближении атомной сферы (LMTO-ASA) в экранированном базисе сильной связи (TB-LMTO) [6]. Рентгеновские дифракционные данные для структуры Cu₂InMn были получены при комнатной температуре на дифрактометре Карра APEXII, Bruker AXS GmbH, оснащенный двухкоординатным CCD детектором с монохроматизированным источником MoK α -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Поглощение учтено эмпирически по программе SADABS [7]. Решение структуры прямым методом и уточнение анизотропных смещений атомов методом наименьших квадратов проводились с помощью программы SHELXL-97 [8]. Кристаллографические данные указанных структур приведены в табл. 2.

Моделирование монометаллических нанокластеров Cu_N (N = 4-100 атомов) и Ag₂₆ проводилось в силовом поле, описываемом многочастичным потенциалом Клери-Розато [9], построенном в рамках модели сильной связи.

Кристаллохимические методы анализа атомных структур интерметаллидов реализованы в комплексе компьютерных программ ToposPro [3]. Идентификация межатомных контактов в интерметаллидах основана на предложенной в [10] модели разбиения кристаллической структуры на полиэдры Вороного-Дирихле

(ПВД). В предлагаемой модели во внимание принимались все возможные контакты, отвечающие граням ПВД каждого атома с телесным углом (Ω) более 1.5% от полного телесного угла 4π стерадиан.

Таблица 2

Кристаллографические данные

Параметр	Значение		
Химическая формула	$\text{Au}_{10}\text{Mo}_4\text{Zn}_{89}$	$\text{AuZn}_{2.1}$	Cu_2InMn
Кристаллическая система	кубическая	тригональная	кубическая
Символ Пирсона	$cF412$	$hP227$	$cF24$
Пр. группа	$F\bar{4}3m$	$F31m$	$Fd\bar{3}m$
Параметры эл. ячейки, Å	$a = 18.587(8)$	$a = 22.656(1),$ $c = 7.978(1)$	$a = 7.141(1)$
Объем, Å ³	6422.23(18)	3546.32(26)	364.15(14)
Z	4	6	4
R-фактор	0.0328	0.0479	0.0144

Топологическая классификация интерметаллидов проводилась на уровне *полного* и *частичного* описания атомной сетки. Структурное представление интерметаллидов в виде сетки с учетом всех атомов и межатомных контактов называется *полным*. Для построения *частичной базовой сетки* проводилось упрощение сетки исходной кристаллической структуры путем стягивания атомных группировок (нанокластеров) в их центры тяжести (рис. 2). Классификацию атомных сеток интерметаллидов (полных и частичных) по топологическим типам проводили сравнением топологических индексов сеток (*координационные последовательности, точечные и вершинные символы*). Расчет топологических индексов автоматизирован и реализован в программе ToposPro.

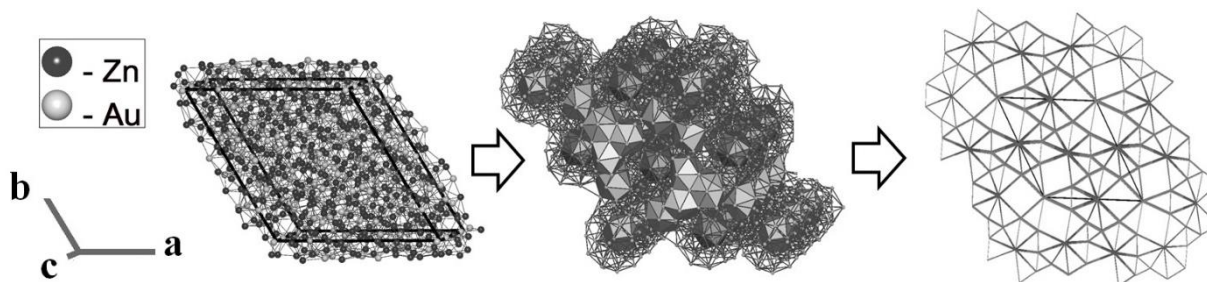


Рис. 2. Упрощение структуры интерметаллида $\text{AuZn}_{2.1}$ до 5,7,8,14-координированной базовой сетки с точечным символом $(3^{17}.4^{27}.5^{30}.6^{17})_3(3^3.4^3.5^6.6^{15}.8)(3^4.4^4.5^2)_6(3^9.4^{10}.5^2)_6$.

Для определения состава и строения нанокластеров, формирующих структуру интерметаллида, использовали нанокластерную модель [1].

В соответствии с указанными выше принципами нанокластерного моделирования, рассмотрим подробнее структуру нового соединения $\text{AuZn}_{2.1}$. Первым шагом идентификации нанокластеров является выявление их центральных атомов; согласно принципам 2-3 таковыми являются атомы Au_3 , находящиеся в наиболее симметричных позициях Уайкова $1a$ и имеющие КЧ = 10. В результате мы получили не проникающие друг в друга *нанокластеры А* состава $1@10@38$, содержащие 15 атомов Au и 34 атома Zn (рис. 3а).

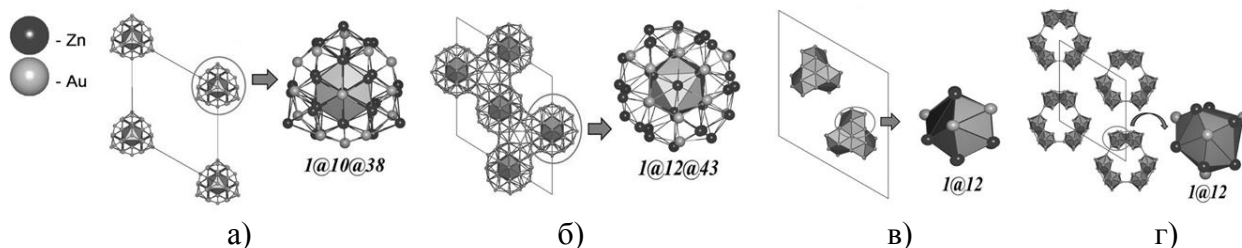


Рис. 3. Нанокластеры в структуре $\text{AuZn}_{2.1}$: а – нанокластер $1@10@38$ состава $\text{Au}@Zn_{10}@Au_{14}Zn_{24}$; б – нанокластер $1@12@43$ состава $\text{Au}@Au_{12}Zn_{11}@Au_{17}Zn_{26}$; в, г – разупорядоченные икосаэдры $Zn@Zn_8Au_4$ и $Au@Au_4Zn_8$, соответственно.

Повторяя процедуру для оставшихся атомов структуры, которые не принадлежат нанокластеру $1@10@38$, находим *нанокластеры В* состава $1@12@43$ с центральным атомом Au_{10} в позициях Уайкова $3c$ и $KЧ = 12$, содержащие 18 атомов Au и 37 атомов Zn (рис. 3б). Оставшиеся атомы структуры играют роль спейсеров в виде двух разупорядоченных икосаэдров с центрами в позициях $6d$ (рис. 3в-г).

Способ представления структуры $\text{AuZn}_{2.1}$ путем объединения первичных нанокластеров $1@10@38$ и $1@12@43$ в строительные единицы состава AB_2 , которые формируют супракластер, микроцепь и микрослой, показан на рис. 4. Последовательная конденсация микрослоев порождает микрокаркас, предопределяющий топологию сетки кристалла (рис. 2 справа).

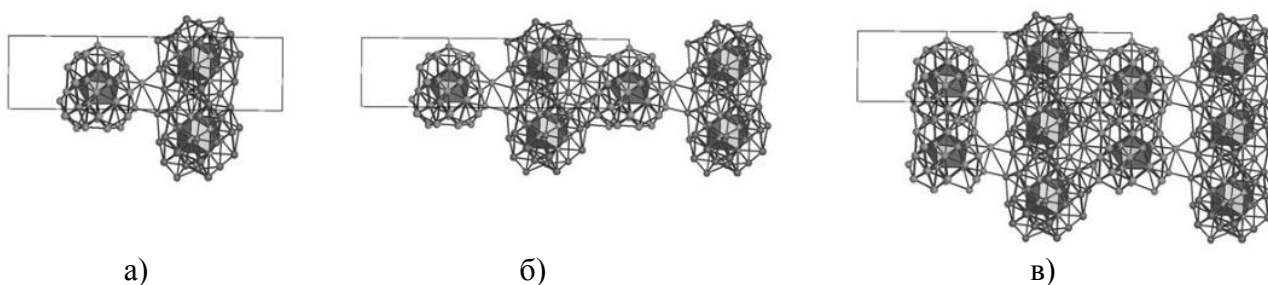


Рис. 4. Конденсация нанокластеров $1@10@38$ и $1@12@43$ в супракластер AB_2 (а); связывание супракластеров AB_2 в микроцепь (б) и микрослой (в).

Поиск нанокластерных фрагментов в атомных сетках интерметаллидов осуществляли с использованием алгоритма выделения конечных подграфов в бесконечных периодических графах, реализованного в ToposPro. Для нанокластерного фрагмента (графа нанокластера), выделенного в атомной сетке интерметаллида согласно принципу 1 нанокластерного анализа, мы используем термин *нанокластерная конфигурация*. Произвольный фрагмент атомной сетки интерметаллида, выделенный без учета принципов 1-7 нанокластерного анализа, мы называем *атомной конфигурацией*.

Результатом нанокластерной классификации интерметаллидов явилось создание нами базы данных 2017 топологических типов нанокластеров (TTN-коллекции). TTN-коллекция содержит следующую информацию по каждому нанокластеру:

- имя нанокластера представлено в виде линейной цепочки символов $N_1@N_2@N_3\dots$, где N соответствует количеству атомов в оболочках 1, 2, 3...; символ «@» используется в качестве разделителя оболочек нанокластера;
- структурно-топологические характеристики графа нанокластера (координаты атомов, атомный граф, количество вершин, граней, ребер);

- химический состав нанокластера;
- встречаемость нанокластера в структурах интерметаллидов (список кодов соединений в БДНС и базе данных Пирсона).

Для описания локального связывания икосаэдров нами предложен дескриптор $Center@shell_{v,e,f,b}^{CN}$, где $Center = 0$ или 1 для нецентрированных и центрированных нанокластеров, соответственно; $shell$ – символ, обозначающий тип оболочки; CN – координационное число центрального нанокластера, которое определяется суммой $a_1 + a_2 + a_3 + \dots$, где числа a_1, a_2, a_3, \dots указывают количество нанокластеров, однотипно связанных с центральным нанокластером. Существует четыре типа связывания икосаэдров друг с другом: через общие вершины, ребра, грани и межкластерные связи; указанные типы обозначаются символами v, e, f и b , соответственно. В качестве примера рассмотрим тип связывания икосаэдров в кристаллической структуре Mo_3Zr . Согласно дескриптору $1@ico_{f_3^1+e^1}^{8+6}$, центрированный икосаэдр в Mo_3Zr связан с восемью и шестью смежными икосаэдрами через одну общую треугольную грань ($1@ico_{f_3^1}^8$) и одно общее ребро ($1@ico_{e^1}^6$), соответственно (рис. 5а). Указанным способом икосаэдры связаны друг с другом по мотиву объемно-центрированной кубической (**bcu-x**) базовой сетки (рис. 5б).

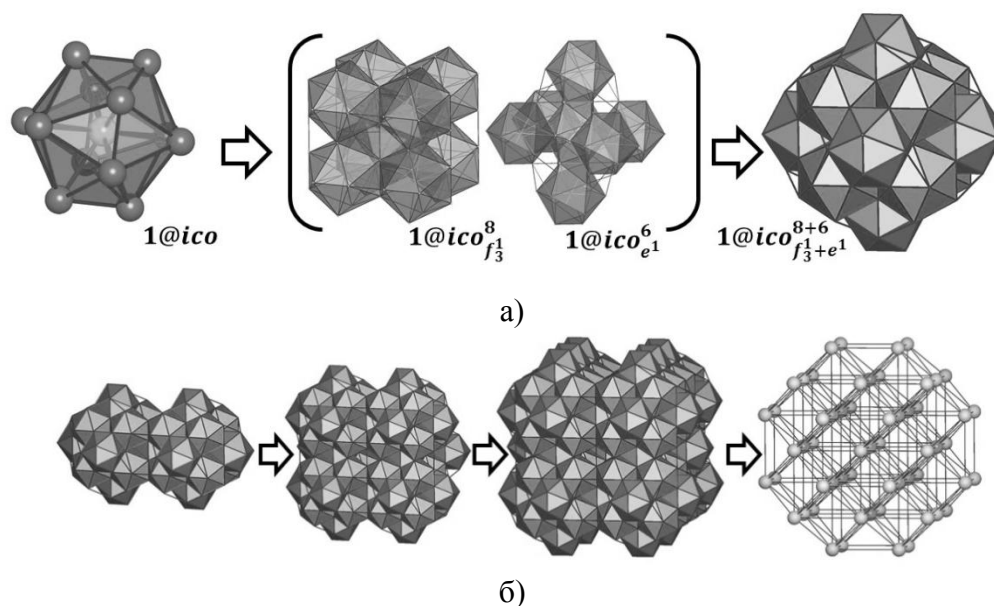


Рис. 5. Способ связывания икосаэдров в структуре Mo_3Zr : а – нанокластер $Zr@Mo_{12}$ (слева) и составляющие (в центре) супракластера $1@ico_{f_3^1+e^1}^{8+6}$ (справа), где центральный икосаэдр связан с окружающими его икосаэдрами через общие грани ($1@ico_{f_3^1}^8$) и ребра ($1@ico_{e^1}^6$); б – последовательная конденсация супракластеров $1@ico_{f_3^1+e^1}^{8+6}$ в цепи, слои и трехмерный каркас, который предопределяет **bcu-x** мотив базовой сетки.

В **третьей** главе диссертации обсуждаются полученные в ходе исследования результаты. В *первой части* главы рассматривается топологическая и геометрическая систематика всех изученных интерметаллидов. Распределение 27972 интерметаллидов по 2342 топологическим типам показывает, что преобладают 12- (**fcu**, **hcr**), 14- (**bcu-x**), 12, 16- (**mgc-x**) и 12, 12, 16- (**mgz-x**) координированные сетки (рис. 6).

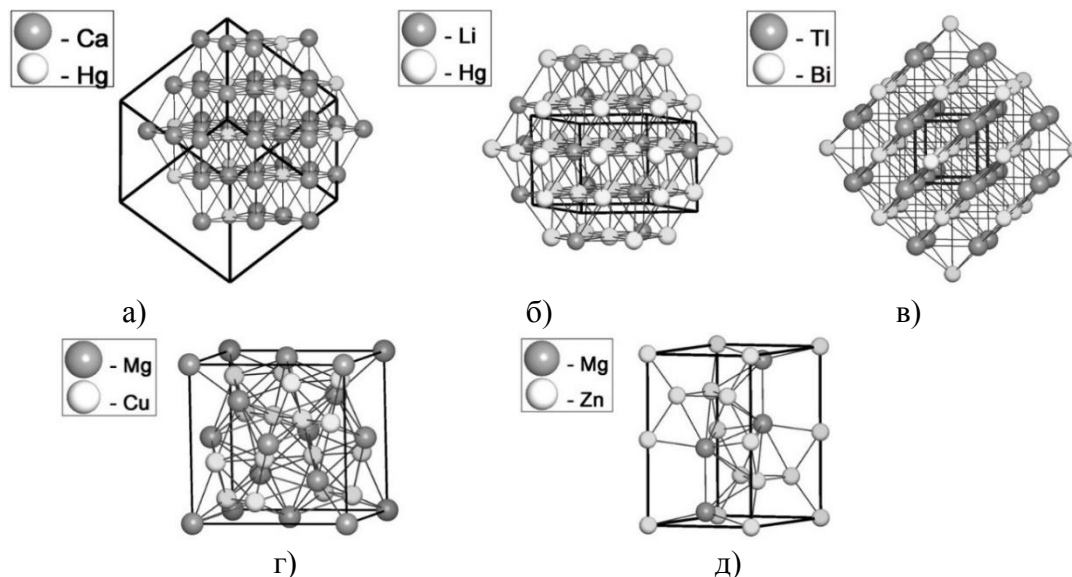


Рис. 6. Наиболее часто встречающиеся сетки интерметаллидов и примеры соединений, в которых они реализуются: а – сетка атомов Ca и Hg в Ca_3Hg – гранецентрированная кубическая решетка (**fcu**); б – сетка атомов Li и Hg в LiHg_3 – гексагональная плотнейшая упаковка (**hcp**); в – сетка атомов Tl и Bi в TlBi – объемноцентрированная кубическая решетка (**bcc**); г – сетка атомов Mg и Cu в фазе Лавеса MgCu_2 – (**mgc-x**); д – сетка атомов Mg и Zn в фазе Лавеса MgZn_2 – (**mgz-x**).

Сравнение распределений интерметаллидов по 14 решеткам Бравэ, кристаллическим классам, а также пространственным группам симметрии показывает, что менее симметричные структуры интерметаллидов встречаются реже, чем структуры с более высокой симметрией (табл. 3).

Далее нами была проведена систематика интерметаллидов по критерию сходства образующих их нанокластеров. В результате были получены следующие статистические данные:

- общее число топологически различных нанокластеров равно 2017; число центрированных нанокластеров – 1269, нецентрированных – 748.

- количество оболочек в нанокластерах варьирует в диапазоне 1-4; число однооболочечных нанокластеров (координационных полиэдров) равно 1006, двухоболочечных – 857, трехоболочечных – 150 и четырехоболочечных – 4.

- типичными внутренними полиэдрами, на которых основаны полиоболочечные нецентрированные нанокластеры, являются полиэдры в форме октаэдра (35%), двух вложенных тетраэдров (22%), тетраэдра (21%) и треугольной бипирамиды (7%); многооболочечные центрированные нанокластеры чаще всего основаны на атомах с координационными полиэдрами в форме икосаэдра (28%), 14-вершинника (12%), 11-вершинника (10%) и 10-вершинника (9%) (рис. 7).

- в большинстве случаев встречаемость нанокластеров в структурах интерметаллидов определяется их размерами – чем меньше число атомов в нанокластере, тем чаще его встречаемость.

Распределение 27972 интерметаллидов и 2342 их топологических типов по наиболее распространенным решеткам Бравэ, пространственным группам симметрии и кристаллическим классам

Решетки Бравэ	Количество интерметаллидов	Количество топ. типов интерметаллидов
hP	6742 (24.1%)	373 (15.9%)
cF	5531 (19.8%)	98 (4.2%)
tI	2911 (10.4%)	180 (7.7%)
cP	2792 (9.9%)	63 (2.7%)
oP	2002 (7.2%)	409 (17.5%)
Пространственная группа симметрии	Количество интерметаллидов	Количество топ. типов интерметаллидов
$P6_3/mmc$	2940 (10.5%)	116 (5.0%)
$Fm\bar{3}m$	2603 (9.3%)	22 (1%)
$I4/mmm$	1946 (7%)	60 (2.6%)
$Fd\bar{3}m$	1858 (6.6%)	19 (0.8%)
$Pm\bar{3}m$	1739 (6.2%)	4 (0.2%)
Кристаллический класс	Количество интерметаллидов	Количество топ. типов интерметаллидов
O_h	8197 (29.3%)	83 (3.5%)
D_{6h}	5130 (18.3%)	181 (7.7%)
D_{4h}	4442 (15.9%)	275 (11.7%)
D_{2h}	4137 (14.8%)	744 (31.8%)
D_{3d}	1358 (4.9%)	121 (5.2%)

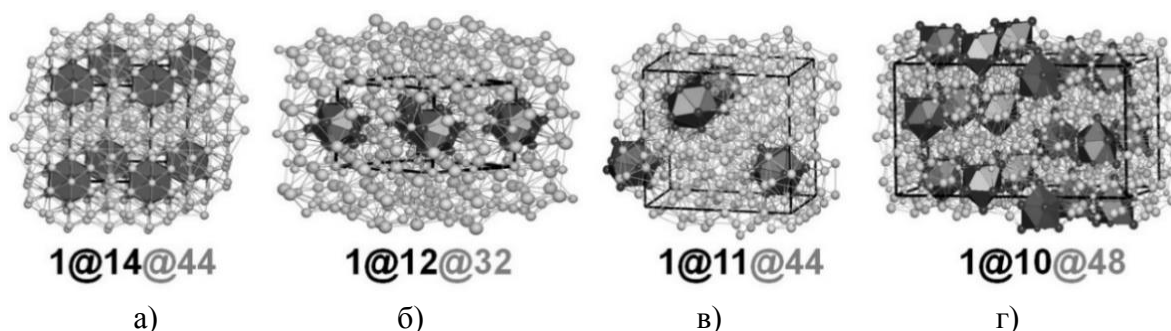


Рис. 7. N-вершинники (черные полиэдры) в системе двухоболочечных центрированных нанокластеров (вторые оболочки нанокластеров не показаны): а – 14-вершинники $Rh@Rh_6Sn_6Li_2$ в структуре $Li_8Rh_7Sn_8$; б – икосаэдры $Fe@Fe_{12}$ в $Sm_{12}Fe_{14}Al_5$; в – 11-вершинники $Co@Al_{10}Co_1$ в Co_4Al_{13} ; г – 10-вершинники в $Sb@Sb_1Cd_2Ba_7$ в $Ba_{21}Cd_4Sb_{18}$.

Во второй части главы обсуждаются результаты нанокластерного моделирования способов структурной организации структур интерметаллидов, содержащих нанокластерные конфигурации в виде икосаэдров, додекаэдров, кластеров Бергмана [11] и γ -латуни [12].

Икосаэдрические конфигурации

Установлены следующие особенности строения 1506 интерметаллидов, которые полностью построены из одного типа неэквивалентных икосаэдров:

1. Нанокластеры реализуют ограниченный набор способов связывания через общие вершины (v), ребра (e), грани (f) и межкластерные связи (b). Было установлено, что икосаэдры чаще всего связаны по типу $f + e$ (80%), f (8%) и $v + f + e$

(8%). На рисунке 8а представлены статистические данные по распределению способов локального связывания икосаэдров в интерметаллидах.

2. Икосаэдры чаще всего связаны по мотивам 8- (**hex**) и 14- (**bcu-x**) координированных базовых сеток (рис. 8б).

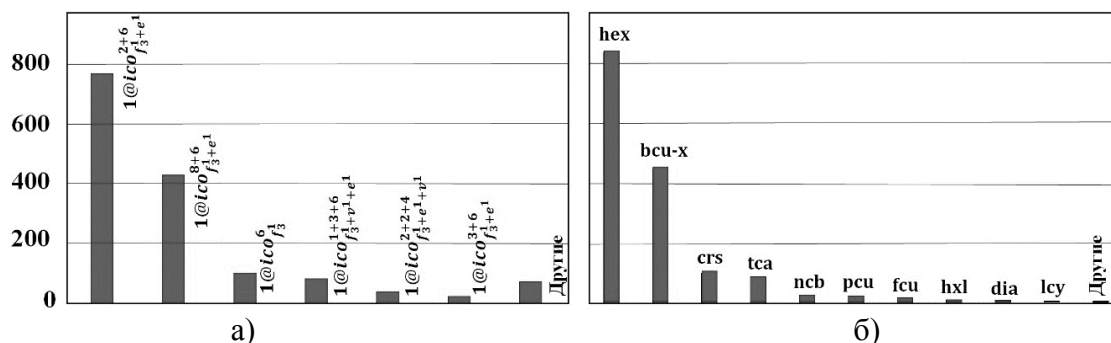


Рис. 8. Распределение способов локального (а) и глобального (б) связывания икосаэдров.

3. Структуры интерметаллидов содержат икосаэдры двух типов: в виде 12-атомных (пустых) и 13-атомных (центрированных) нанокластеров. В свою очередь, икосаэдрические нанокластеры могут включать практически любой элемент таблицы Менделеева (рис. 9). В бинарных интерметаллидах наиболее часто реализуются нанокластеры с химическим составом $A@A_6M_6$ и $A@M_{12}$, а в тернарных – $A@M_6^1M_6^2$. Икосаэдрические нанокластеры $A@M_{12}$ и $A@A_6M_6$ центрированы чаще всего меньшими по размерам атомами А; отношение радиусов r_A/r_M для них равно ≈ 0.9 , что соответствует плотной упаковке сферических атомов.

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds												
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

Рис. 9. Атомы, составляющие нанокластер икосаэдра. Штриховка верхней и нижней части каждой ячейки таблицы означает, что данный атом может выступать соответственно в качестве центрального (А) и атома оболочки (М) икосаэдра. Граница Цинтля выделена черными линиями.

4. Топология базовых сеток икосаэдров тесно связана с химическим составом этих нанокластеров. Например, наиболее типичным способом связывания икосаэдров (99%) с гомоатомными оболочками $A@M_{12}$ является топология **bcu-x**; способ связывания икосаэдров с гетероатомными оболочками $A@A_6 + M_6$ чаще всего (90%) соответствует топологии **hex**.

Додекаэдрические конфигурации

Особенности строения додекаэдрических нанокластеров (281 и 19 нецентрированных и центрированных нанокластеров, соответственно) представлены ниже:

1. Максимально допустимая кристаллографическая симметрия додекаэдра T_h ($m\bar{3}$) реализуется чаще всего (в 26% случаев). Точечная симметрия D_{3d} ($\bar{3}m$) занимает третье место (13%). Десимметризованные нанокластеры (точечная группа C_1) отсутствуют.

2. Не обнаружено ни одного примера реализации неэквивалентных центрированных додекаэдрических конфигураций в одной структуре.

3. Если нанокластеры центрированы, то центры занимают либо самые большие атомы А структуры (состав нанокластера $A@M_{20}$), либо простейшие полиэдры, например, тетраэдры, образованные атомами меньшего размера В (состав $B_4@M_{20}$), или состоящие из тех же атомов, что и атомы додекаэдрической оболочки (состав $M_4@M_{20}$).

4. Додекаэдрические нанокластеры являются темплатами, на поверхности которых формируются три типа высокосимметричных оболочек в виде дельтаэдров D_{32} , D_{42} и D_{50} (рис. 10). Внешние оболочки D_{32} , D_{42} и D_{50} получаются закономерным расположением атомов над внутренним додекаэдрическим ядром. Так, в оболочке D_{32} 20 и 12 атомов располагаются над вершинами и гранями внутреннего додекаэдра, соответственно; в оболочке D_{42} 30 и 12 атомов занимают позиции над ребрами и гранями внутреннего додекаэдра, соответственно; в оболочке D_{50} 30, 12 и 8 атомов располагаются над ребрами, гранями и вершинами внутреннего додекаэдра, соответственно.

Следует отметить, что если оболочки D_{32} и D_{42} с КЧ = 5 и 6 ранее были известны в кластерах Бергмана и Маккея, соответственно, то D_{50} с КЧ = 5, 6 и 7 мы обнаружили впервые.

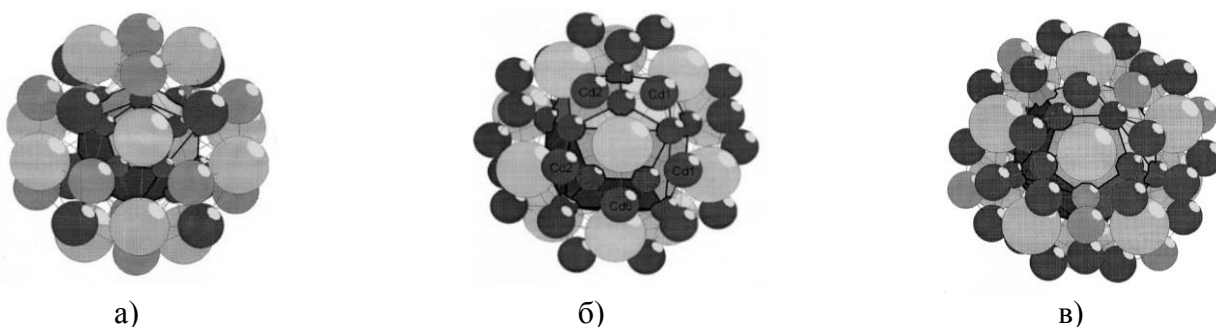


Рис. 10. Внешние оболочки над додекаэдрическими нанокластерами: а – оболочка D_{32} в структуре $K_8In_6Ge_{40}$; в оболочке 12 атомов К (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, а атомы Ge (черные шары) и In (серые шары) – над вершинами додекаэдра; б – оболочка D_{42} в структуре $YbCd_6$; в оболочке атомы Yb (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Cd (черные шары) – над ребрами додекаэдра; в – оболочка D_{50} в структуре $Se_3(Au_{14}Sn_3)$, в оболочке атомы Se с КЧ = 7 (белые шары) располагаются над гранями додекаэдра, атомы Au (черные шары) и Sn (серые шары) – над ребрами и вершинами додекаэдра, соответственно.

Конфигурации в виде кластеров Бергмана

В 137 интерметаллидах выделены первичные нанокластеры Бергмановского типа. Кластеры Бергмана также являются темплатами, на поверхности которых формируются различные типы высокосимметричных оболочек в виде дельтаэдров D_{80} , D_{86} , D_{92} , D_{98} , D_{102} и D_{110} (рис. 11). Такие дельтаэдры могут быть представлены последовательностью вложенных полиэдров (табл. 4).

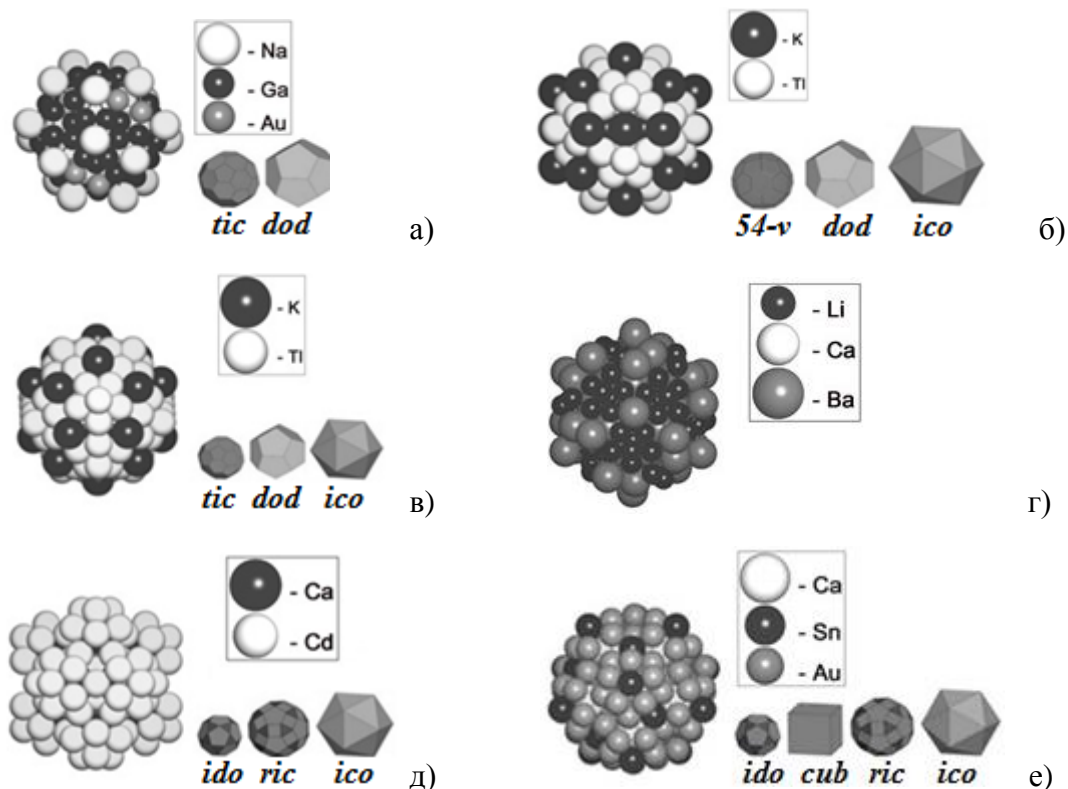


Рис. 11. Трехоболочечные нанокластеры с внутренним ядром в виде кластера Бергмана: а – $0@12@32@80$ в $\text{Na}_{128}\text{Au}_{81}\text{Ga}_{275}$; б – $0@12@32@86$ в $\text{K}_{49}\text{Tl}_{108}$; в – $0@12@32@92$ в $\text{K}_{49}\text{Tl}_{108}$; г – $1@12@32@98$ в $\text{Li}_{33.3}\text{Ba}_{13.08}\text{Ca}_{2.96}$; д – $0@12@32@102$ в CaCd_6 ; е – $0@12@32@110$ в $\text{Au}_{115.29}\text{Ca}_{24}\text{Sn}_{34.81}$.

Таблица 4

Дельтаэдры D80, D86, D92 и D110 в виде последовательности вложенных полиэдров

Тип дельтаэдра	Последовательность вложенных полиэдров
D80	усеченный икосаэдр (<i>tic</i>) + додекаэдр (<i>dod</i>)
D86	54-вершинник (<i>54-v</i>) + додекаэдр (<i>dod</i>) + икосаэдр (<i>ico</i>)
D92	усеченный икосаэдр (<i>tic</i>) + додекаэдр (<i>dod</i>) + икосаэдр (<i>ico</i>)
D102	икосододекаэдр (<i>ido</i>) + ромбоикосидодекаэдр (<i>ric</i>) + икосаэдр (<i>ico</i>).
D110	икосододекаэдр (<i>ido</i>) + куб (<i>cub</i>) + ромбоикосидодекаэдр (<i>ric</i>) + икосаэдр (<i>ico</i>).

Конфигурации в виде кластеров γ -латуни

Установлены следующие особенности строения 576 интерметаллидов, построенных из первичных нанокластеров типа γ -латуни:

1. Кластеры γ -латуни могут быть представлены в виде самостоятельного 26-атомного нанокластера с внутренним тетраэдрическим ядром $0@4$ или в качестве составной части первичного нанокластера с тремя типами внутренних оболочек: $0@4$, $0@8$ и $1@14$ (рис. 12).

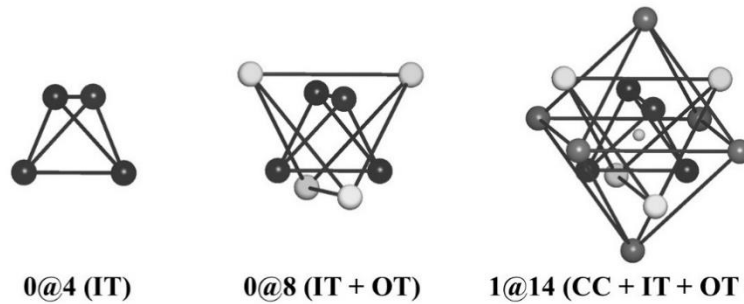


Рис. 12. Три типа внутренних оболочек нанокластеров типа γ -латуни: а – внутренний тетраэдр (IT) $0@4$; б – два вложенных тетраэдра (IT + OT) $0@8$; в – 14-вершинник $1@14$, состоящий из последовательности: внутренний тетраэдр (IT) + внешний тетраэдр (OT) + октаэдр (OH).

2. Установлена возможность трансформации нанокластеров друг в друга, которая описывается тремя типами операций (схема 1): (I) " \leftrightarrow " обмен вложенных полиэдров; (II) " \Leftrightarrow " замена вложенных полиэдров; (III) "+" добавление вложенного полиэдра.

Схема 1



3. В структурах, включающих нанокластер типа γ -латуни, наиболее часто реализуются 6- (**pcu**), 14- (**bcu-x**) и 16- (**dia-x**) координированные базовые сетки (рис. 13).

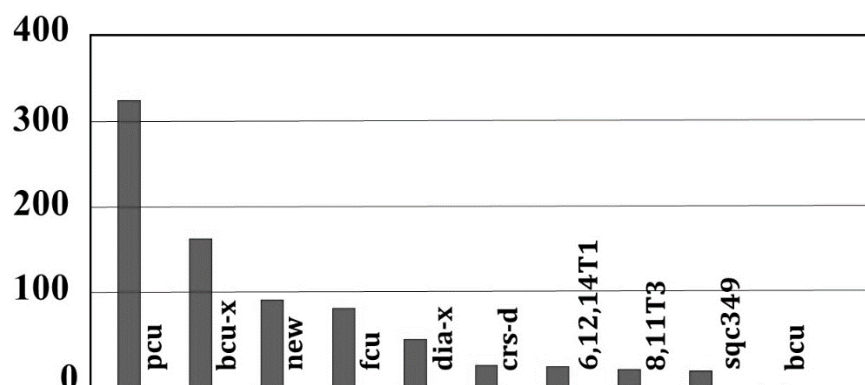


Рис. 13. Распределение способов глобального связывания нанокластеров γ -латуни

4. Нанокластеры γ -латуни могут включать в себя любой лантаноид, Th, а также почти любой *s*-, *p*-, *d*- атом металла кроме Cs, W, Tc и Re. Только шесть атомов металла образуют гомоатомные нанокластеры M_{26} в семи структурах: нанокластеры Li_{26} в $Li_{13}Na_{29}Ba_{19}$ и $Li_{10}Pb_3$, Al_{26} в $RuAl_{12}$, Mn_{26} в Mn_3In , Cu_{26} в

$\text{Cu}_{40.5}\text{Sn}_{11}$, Zn_{26} в $(\text{FeNi})_{.99}\text{Zn}_{12.71}$ и Cd_{26} в Cd_5Ni . Если рассматривать кластер γ -латуни в виде комбинации вложенных полиэдров IT + OT + OH + CO (рис. 12), то можно вывести некоторые закономерности из анализа их химического состава. Так, на рис. 14 выделены те атомы, которые могут образовывать любой вложенный полиэдр. Судя по всему, электронная структура атома влияет на распределение гораздо сильнее, чем его размер. В частности, независимо от размера атома, все элементы группы XI и XII, а также только трехвалентные лантаноиды могут образовывать вложенный многогранник любого типа. Кроме того, все атомы триады Fe, а также Ru, Rh, Pd, Os и Ir могут образовывать IT, OT, OH, но не CO, атомы IV группы могут образовывать OT, OH и CO, но не IT, Mo, Cs, W, Tc, и Re не участвуют в образовании вложенных многогранников. В то же время, нам не удалось найти простое соотношение (подобно правилу Юм-Розери) между электронным строением атомов и их ролью в формировании вложенных полиэдров.

Рис. 14. Серым цветом выделены атомы, встречающиеся в любом типе вложенного полиэдра нанокластеров γ -латуни. Граница Цинтля выделена черными линиями.

Устойчивость выделенных нанокластеров доказана частотой их реализации в интерметаллидах (табл. 5).

Таблица 5

Встречаемость нанокластеров в интерметаллидах

Нанокластер	Количество интерметаллидов в кристаллических системах						
	три- клинная	моно- клинная	ромби- ческая	тетраго- нальная	триго- нальная	гексаго- нальная	кубиче- ская
0@12	13	50	145	378	307	1263	1444
1@12	12	48	145	377	285	1250	1426
0@20	1	1	36	13	35	16	120
1@20	0	0	7	1	1	0	9
0@12@32	0	1	16	3	25	15	104
1@12@32	0	0	1	1	20	7	44
0@4@22	29	125	488	1590	987	2630	3525
0@4@26	0	0	1	18	4	2	115
0@8@26	7	18	22	215	42	8	2365
0@8@34	7	18	22	216	28	1	2468

Полученные данные и корреляции имплементированы в базу знаний экспертной системы комплекса ToposPro. База знаний состоит из трех уровней. Первый уровень содержит экспериментальные кристаллографические данные по интерметаллидам из Банка структурных данных по неорганическим соединениям и базы

данных Пирсона. Второй уровень включает информацию о химическом составе нанокластера, а также об их геометрических и топологических параметрах, которые включены в TTN-коллекцию топологических типов нанокластеров. Третий уровень содержит правила и закономерности, найденные в базе знаний на втором уровне.

Проиллюстрируем возможности использования экспертной системы для прогнозирования структурных особенностей интерметаллидов. Изначально пользователь должен указать тип нанокластера (например, икосаэдр), который может быть выбран из TTN-коллекции. Для увеличения надежности прогноза необходимо также указать предполагаемую симметрию кристалла. Так, топология базовой сетки **hex** икосаэдров в гексагональных кристаллических системах реализуется в 771 структуре (90.4%), а в оставшихся 9.5% (81 структура) и 0.1% (1 структура) реализуются базовые сетки с топологиями **tca** и **fcu**, соответственно. Далее можно указать, например, тип супракластера; так, с учетом предыдущих критериев, икосаэдры связанные друг с другом через общие грани и ребра образуют базовую сетку **hex** (766 структур) в 100% случаев.

В некоторых случаях информация о химическом составе нанокластера может иметь решающее значение в прогнозировании базовой сетки. В частности, нанокластеры состава $A@M_{12}$ в среднем в 94.3% случаев упакованы по мотиву **bcu-x**, в то же время икосаэдры $Ig@M_{12}$ образуют **bcu-x** в 83.3% структур, а в 16.7% –() базовую сетку **ncb**.

В *третьей части* третьей главы обсуждаются результаты молекулярно-динамического моделирования монометаллических Cu_N и Ag_{26} нанокластеров в диапазоне $N = 4-100$ атомов. Полученные оптимальные конфигурации нанокластеров меди и серебра подтверждают правильность использования нами нанокластерного моделирования. Так, среди рассмотренных выше 576 интерметаллидов, содержащих первичные нанокластеры в виде 26-атомных кластеров γ -латуни, найден монометаллический нанокластер γ -латуни Cu_{26} в структуре $Cu_{40.5}Sn_{11}$. Нанокластер Ag_{26} , соответствующий конфигурации γ -латуни, в реальных структурах найден не был, что также объясняется тем, что глобальный минимум энергии гомотомного нанокластера Ag_{26} соответствует двухслойной гексагональной упаковке атомов (**hcp**).

Топологический анализ нанокластеров Cu_4-Cu_{100} показал, что модельные нанокластеры могут иметь следующие типы внутренних полиэдрических ядер: $0@3$ (треугольник), $0@4$ (тетраэдр), $0@5$ (треугольная бипирамида), $0@6$ (октаэдр), $0@7$ (пятиугольная бипирамида), $1@12$ (икосаэдр, кубооктаэдр и 12-вершинник).

Встречаемость в структурах интерметаллидов атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N , приведена на рис. 15. В рамках механизма последовательного топологического роста нанокластеров с определенным типом внутреннего ядра наблюдается снижение встречаемости нанокластеров в структурах интерметаллидов с увеличением их размеров. Для иллюстрации указанного вида зависимости на рис. 16 мы выделили серым цветом точки, соответствующие встречаемости нанокластерных конфигураций с внутренним икосаэдром. Кроме того, установлено, что выбросы на распределении в случае размера частиц $N = 38$ и 79 соответствуют нанокластерам с ГЦК структурой. Модельные нанокластеры, содержащие 27-34 и 86-100 атомов в структурах интерметаллидов не реализуются.

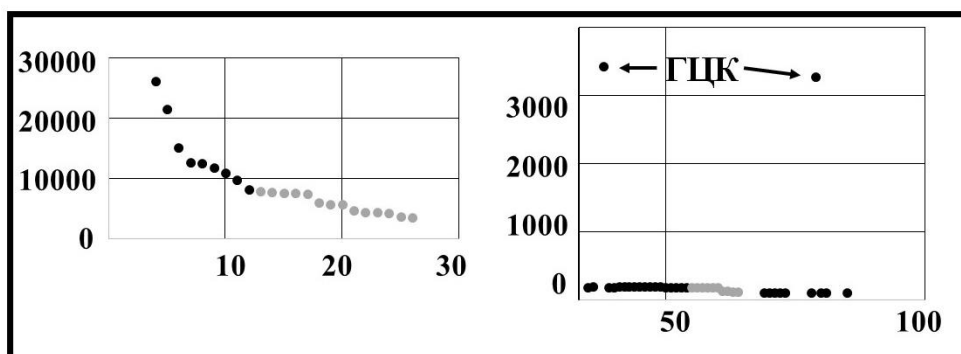


Рис. 15. Встречаемость в структурах интерметаллидов атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N , в зависимости от их размера; серым цветом выделены точки, соответствующие нанокластерам с внутренним икосаэдрическим ядром.

Четвертая часть третьей главы диссертации посвящена изучению структур впервые синтезированных нами соединений $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$, $AuZn_{2.1}$ и Cu_2InMn .

Результаты расчетов DOS и –СОНР для $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ приведены на рис. 16. Рассчитанная электронная плотность характеризуется резким пиком в диапазоне $-7 - -4$ eV и выраженной псевдощелью $-0.5 - 0.5$ eV; уровень Ферми попадает в эту псевдощель. Кривые –СОНР показывают, что связывающие молекулярные орбитали (МО) находятся по энергии ниже уровня псевдощели, несвязывающие МО – выше уровня псевдощели и разрыхляющие МО – внутри псевдощели. Электронная концентрация $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ равна $1.67 \bar{e}/\text{атом}$. Все указанные выше результаты расчетов характерны для соединений γ -латуни.

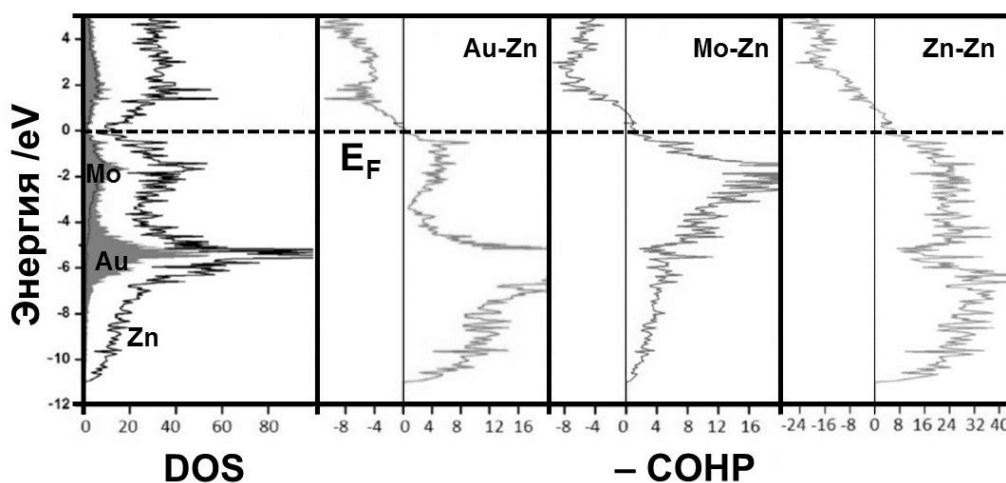


Рис. 16. Рассчитанные DOS и –СОНР в структуре $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$; уровень Ферми показан горизонтальной пунктирной линией.

Кроме того, проведенное нами нанокластерное моделирование указанной структуры подтверждает ее принадлежность к семейству γ -латуни. Так, в рамках нанокластерного моделирования, структуру $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ можно представить состоящей из четырех типов нанокластеров (рис. 17), связанных по мотиву $b_{cu-x} - 0@Zn_6@Zn_{24}Mo_4$ (тип Ti_2Ni), $0@Zn_8@Zn_{28}Au_6$ (тип γ -латуни), $0@Zn_4@Zn_{18}Au_4$ (тип γ -латуни) и $Zn@Zn_{16}$ (полиэдр Фриауфа).

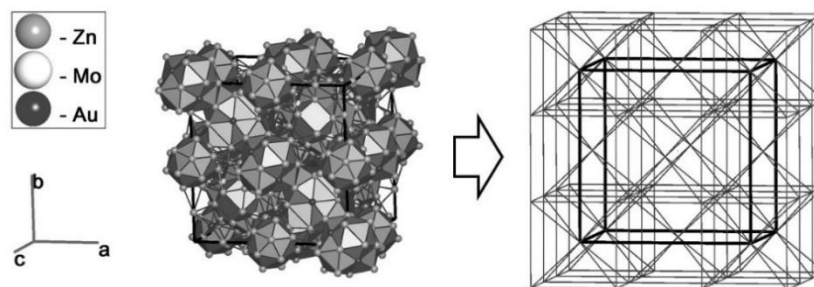


Рис. 17. Способ связывания первичных нанокластеров $0@Zn_6@Zn_{24}Mo_4$ $0@Zn_8@Zn_{28}Au_6$, $0@Zn_4@Zn_{18}Au_4$ и $Zn@Zn_{16}$ по мотиву **bcu-x** в структуре $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$.

Из особенностей структуры Cu_2InMn следует отметить, что атомы Cu образуют тетраэдры Cu_4 , соединенные друг с другом через вершины в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы In/Mn. Каждый атом Cu окружен шестью соседними атомами Cu на расстоянии 2.525 Å и шестью атомами In/Mn на расстоянии 2.961 Å; в ближайшее окружение атома In/Mn входят 12 атомов Cu и четыре атома In/Mn на расстоянии 3.092 Å. Исходная атомная сетка структуры Cu_2InMn соответствует структурному типу фазы Лавеса $MgCu_2$. Нанокластерная модель описания указанной структуры включает нанокластеры в виде двух вложенных тетраэдров, связанные между собой по алмазному (**dia-x**) мотиву (рис. 18).

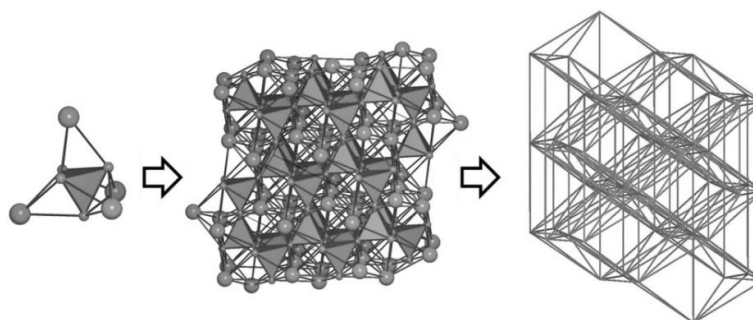


Рис. 18. Строение структуры Cu_2InMn : первичный нанокластер в виде двух вложенных тетраэдров (слева), способ связывания $0@8$ нанокластеров по алмазному мотиву **dia-x**.

Нанокластерное описание структуры $AuZn_{2.1}$ приведено в настоящей работе выше (рис. 2-4).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведена топологическая систематика 27972 интерметаллидов. Показано, что наиболее часто встречающимися типами топологии интерметаллидов являются высококоординированные ($KЧ = 16, 14$ и 12) и наиболее симметричные структуры с пространственными группами $P6_3/mmc$, $Fm\bar{3}m$ или $I4/mmm$.

2. Создана база данных по топологическим типам полиоболочечных нанокластеров (TTN-коллекция), содержащая геометрические и топологические данные о 2017 первичных нанокластерах для всех известных структур интерметаллидов.

3. Предложен новый метод топологической классификации интерметаллидов, основанный на построении модели локального связывания первичных нанокластеров. Показано, что в большинстве случаев топологический тип локального связывания икосаэдров предопределяет топологию всей структуры.

4. Показано, что тип первичного нанокластера с высокой вероятностью определяет алгоритм образования структуры интерметаллида в целом. В частности

установлено, что первичные нанокластеры в виде икосаэдров и кластеров γ -латуни наиболее часто упакованы по мотивам гексагональной (**hex**) решетки и примитивной кубической (**pcu**) решетки, соответственно.

5. Показано, что икосаэдрические и додекаэдрические нанокластеры могут выполнять роль темплатов, на которых формируются более сложные нанокластеры. При различном составе и строении полиэдрического ядра (икосаэдр или додекаэдр) реализуется высокосимметричная оболочка в виде дельтаэдра $D32$. Кроме того, над внутренним додекаэдрическим ядром могут реализовываться оболочки $D42$ и $D50$. Кластеры Бергмана с дельтаэдром $D32$ над внутренним икосаэдрическим ядром также являются темплатами, на поверхности которых могут формироваться различные типы высокосимметричных оболочек $D80$, $D86$, $D92$ и $D110$.

6. Предложены варианты трансформации различных типов нанокластеров типа γ -латуни вследствие миграции атомов в их оболочках.

7. Установлены следующие особенности в химическом составе нанокластеров: а) икосаэдрические нанокластеры могут включать практически любой элемент; б) икосаэдрические нанокластеры состава $A@M_{12}$ и $A@A_6+M_6$ чаще всего центрированы меньшими по размерам атомами A ; в) нанокластеры γ -латуни могут включать в себя любой лантаноид, Th, а также почти любой s -, p -, d - атом металла кроме Cs, W, Tc и Re; г) независимо от размера атома, все элементы группы XI и XII, а также только трехвалентные лантаноиды могут образовывать вложенный многогранник любого типа в нанокластере γ -латуни.

8. Выявлены закономерности встречаемости атомных конфигураций, топологически эквивалентных модельным нанокластерам Cu_N , в структурах интерметаллидов в зависимости от их размеров и структуры. Реализуемость модельных нанокластеров в интерметаллидах, с одной стороны, подтверждает корректность моделирования, а с другой – корректность нанокластерных моделей. Так, глобальному минимуму монометаллического 26-атомного нанокластера меди соответствует конфигурация кластера γ -латуни, которая была найдена нами в структуре $Cu_{40.5}Sn_{11}$ в рамках нанокластерного моделирования. В свою очередь, неустойчивость кластера γ -латуни для серебра подтверждена методами молекулярно-динамического и нанокластерного моделирования.

9. Синтезированы и структурно охарактеризованы три новых интерметаллида $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$, $AuZn_{2.1}$ и Cu_2InMn . Расчет электронной структуры $Au_{10}Mo_4Zn_{89}$ методом теории функционала плотности, а также нанокластерный анализ, установили принадлежность указанного интерметаллида к семейству γ -латуней.

Список цитируемой литературы:

1. Shevchenko, V. Ya. Intermetallic compounds of the $NaCd_2$ family perceived as assemblies of nanoclusters / V. Ya. Shevchenko, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin // Struct. Chem. 2009. – Vol. 20. – P. 975-982.
2. O’Keeffe, M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and symbols for, Crystal Nets / M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi // Acc. Chem. Res. 2008. – Vol. 41, N 12. – P. 1782-1789. <http://rcsr.anu.edu.au/>.
3. Blatov, V. A. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Crystal Growth and Design. 2014. – Vol. 14. – P. 3576-3586. <http://topospro.com/>.
4. Oxford Diffraction. CrysAlis CCD. Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, England. – 2006.

5. Petricek, V. The Crystallographic Computing System. Jana 2006 / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus. – Institute of Physics: Praha, Czech Republic. 2006.
6. Andersen, O. K. Explicit, First-Principles Tight-Binding Theory / O. K. Andersen, O. Jepsen // Phys. Rev. Letters. 1984. – Vol. 53. – P. 2571-2574.
7. Bruker. AXS Inc. 2011. SADABS. Bruker. AXS Inc., Madison, WI, USA. 2014.
8. Sheldrick, G. M. SHELXL–97, Program for Crystal Structure Refinement and SHELXS–97, Program for the Solution of Crystal Structures / G. M. Sheldrick. – University of Goettingen, Germany. 1997.
9. Cleri, F. Tight-binding potentials for transitions metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. 1993. – Vol. B48. – P. 22-33.
10. Blatov, V. A. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds / V. A. Blatov, V. N. Serezhkin // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. 2. 2000. – Vol. 45. – P. S105-S222.
11. Bergman, G. The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ / G. Bergman, J. L. T. Waugh, L. Pauling // Acta Cryst. 1957. – Vol. 10. – P. 254-259.
12. Brandon, J. K. New refinements of gamma-brass type structures Cu_5Zn_8 , Cu_5Cd_8 and Fe_3Zn_{10} / J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan, W. B. Pearson // Acta Cryst. 1974. – Vol. B30. – P. 1412-1417.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Панкова, А. А. (*Эссер, А. А.*). Нанокластеры на основе пентагондодекаэдров в виде дельтаэдров D32, D42 и D50 в кристаллических структурах интерметаллидов / А. А. Панкова, Г. Д. Илюшин, В. А. Блатов // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 1. – С. 5-13.
2. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). γ -Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model / A. A. Pankova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, N 22. – P. 13094-13107.
3. Jana, P. P. A Fully Ordered Complex Intermetallic Compound / P. P. Jana, A. A. Pankova (*A. A. Esser*), S. Lidin // Inorg. Chem. – 2013. – Vol. 52, N 19. – P. 11110-11117.
4. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). A collection of topological types of nanoclusters and its application to icosahedra-based intermetallics / A. A. Pankova (*A. A. Esser*), T. G. Akhmetshina, V. A. Blatov, D. M. Proserpio // Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 54, N 13. – P. 6616-6630.
5. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). Multi-shell nanoclusters with the γ -brass polyhedral core in intermetallics / A. A. Pankova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // In book «27th European Crystallographic Meeting», Bergen, Norway, Book of abstracts, 2012 – P. 32.
6. Панкова, А. А. (*Эссер, А. А.*). 4-150 атомные кластеры в структурах интерметаллидов / А. А. Панкова, В. А. Блатов // В кн. «7-я Национальная кристаллографическая конференция», Суздаль, Тезисы докладов, 2013 – С. 136.
7. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). 4-150 atom Lennard-Jones clusters in intermetallics / A. A. Pankova, V. A. Blatov // In book «28th European Crystallographic Meeting», Warwick, United Kingdom, Book of abstracts, 2013 – P. 459.
8. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). Multishell Nanoclusters in Intermetallics: a Topological Approach / A. A. Pankova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // In book «SCTE 2014 – 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements», Genova, Italy, Book of abstracts, 2014 – P. 110.
9. Pankova, A. A. (*Esser, A. A.*). New Tools for Taxonomy of Nanoclusters in Intermetallics / A. A. Pankova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, D. M. Proserpio // In book «2nd Joint AIC-SILS Conference», Florence, Italy, Book of abstracts, 2014 – P. 91.