

© Шевченко В. Я.<sup>\*</sup>, Блатов В. А.<sup>\*\*</sup>, Илюшин Г. Д.<sup>\*\*, \*\*\*</sup>

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ  
В КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ: СИММЕТРИЙНЫЙ  
И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД КЛАСТЕРНОЙ САМОСБОРКИ  
ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $\text{Sc}_{12}\text{B}_{185}\text{C}_9$  ( $P6/mmm$ ,  $hP212$ )**

<sup>\*</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,  
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

<sup>\*\*</sup> Межевззовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,  
Самарский государственный университет,  
Россия, 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1,

<sup>\*\*\*</sup> Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»,  
Россия, 119333, Москва, Ленинский пр., 59

Осуществлено моделирование кластерной самосборки икосаэдрической структуры борида  $\text{Sc}_{12}\text{B}_{185}\text{C}_9$  ( $P6/mmm$ ,  $hP212$ ,  $V = 1641.7 \text{ \AA}^3$ ). Впервые установлен супраполиэдрический кластер-прекурсор кристаллической структуры  $\text{Sc}_{12}\text{B}_{185}\text{C}_9$ , который содержит 84 атома бора и состоит из гексагональной антипризмы  $\text{arg-B}_{12}$  (с симметрией  $6mm$ ), являющейся темплатом, связывающим между собой 6 икосаэдров  $\text{B}_{12}$  с образованием кольца. Полностью реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллической структуры из нанокластеров-прекурсоров  $S_3^0$  в виде: первичная цепь  $S_3^1 \rightarrow$  микрослой  $S_3^2 \rightarrow$  микрокаркас  $S_3^3$ . Сборка первичной цепи из кластеров  $\text{B}_{84}$  характеризуется максимально возможной степенью их комплементарного связывания, равной 18. Между кластерами-прекурсорами расположены 12 атомов Sc в виде кольца. Атомы В ( $\text{КЧ} = 6$ ) и С ( $\text{КЧ} = 4$ ) связывают полиэдры  $\text{arg-B}_{12}$  с образованием колец  $\text{B}_3$  и  $\text{C}_3$  (с двумя равновероятными вариантами их расположения). Удвоенное расстояние между центрами кластеров-прекурсоров  $\text{B}_{84}$  определяет значение вектора трансляции  $c = 8.954 \text{ \AA}$ . Микрослой  $S_3^2$  образуется связыванием параллельно расположенных коротких цепей  $S_3^1$  с участием атомов Sc; между цепями локализованы кластеры  $\text{B}_7$  и  $\text{C}_2$ . Расстояния между осями первичных цепей в микрослое определяют значение вектора трансляции  $a = 14.550 \text{ \AA}$ . Микрокаркас  $S_3^3$  формируется при упаковке (со сдвигом) микрослоев по тождественному механизму локального связывания первичных цепей. В макрокристаллической структуре в локальном окружении первичной цепи находятся 6 эквивалентных первичных цепей ( $a = b = 14.550 \text{ \AA}$ ). Преимущественный рост монокристалла в виде стержней и тонких иголок происходит в направлении сборки первичной цепи. Структурная формула Sc, C-борида с выделением каркасообразующих полиэдров и образующихся в пустотах каркаса кластерных структур имеет вид  $\text{Sc}_{12}\text{B}_{185}\text{C}_9 = \text{Sc}_{12}[(\text{ico-B}_{12})_{12}(\text{arg-B}_{12})_2(\text{B}_7)_2(\text{B}_3)(\text{C}_3)(\text{C}_2)_3]$ .

**Ключевые слова:** кластерная самоорганизация, самосборка кристаллических структур, нанокластеры-прекурсоры  $\text{B}_{84}$ , структурный тип  $\text{Sc}_{12}\text{B}_{185}\text{C}_9$ .

**Введение.** Бориды — соединения металлов с бором — представляют обширный класс неорганических веществ, отличающихся тугоплавкостью, высокой электро- и теплопроводностью, магнитными свойствами и высокой химической стойкостью [1, 2]. Особенностью строения боридов металлов с высоким содержанием бора  $\text{MeB}_x$  (где  $x > 12$ ) является образование трехмерных каркасных структур из ковалентно-связанных 12-атомных икосаэдров  $\text{ico-B}_{12}$  [1—6]. В настоящее время кристаллохимическое семейство боридов с икосаэдрическими кластерами  $\text{ico-B}_{12}$  насчитывает более 200 соединений, образующихся в двойных, тройных и четверных системах, и число их структурных типов достигает 50 [6—14]. К семейству каркасных икосаэдрических структур также относятся все (пять) кристаллических модификаций элементарно бора В [6].

При образовании икосаэдрических каркасных структур бора  $\text{B}_{12}\text{X}_n$  с атомами  $p$ -элементов, такими как  $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{P}, \text{S}, \text{As}$ , атомы  $\text{X}$  образуют мостики  $\text{ico-B}_{12}$ — $\text{X}$ — $\text{ico-B}_{12}$  [6]. Такую же роль мостиковых атомов выполняют внекаркасные атомы В в четырех из пяти модификаций бора В [6].

Бориды металлов образуют трехмерные 3D каркасы из ковалентно-связанных икосаэдров  $\text{ico-B}_{12}$  с пустотами, в которых находятся атомы щелочных, щелочноземельных металлов,  $d$ - или  $f$ -элементов. В двойных, тройных и четверных системах наибольшее число типов икосаэдрических структур установлено для боридов Sc (табл. 1). Бориды Sc характеризуются высоким уровнем сложности кристаллических структур, их элементарные ячейки содержат десятки и сотни атомов ( $\text{ScB}_{13.7}$  —  $oP544$  [9, 11],  $\text{Sc}_{4.5-x}\text{B}_{57-y-z}\text{C}_{3.5-z}$  ( $x = 0.27, y = 1.1, z = 0.2$ ) [12],  $\text{Sc}_{3.15}\text{B}_{38.84}\text{C}_{1.83}\text{Si}_{0.31}$  [13] и  $\text{Sc}_{19.36}\text{B}_{231.32}\text{C}_{12.68}\text{Si}_{1.38}$  —  $cF1064$  [14]).

В работе [10] осуществлено моделирование кластерной самосборки одной из самых сложных структур боридов  $\text{ScB}_{13.7}$  —  $oP544$  [11], уточненный химический состав которого записан в виде  $\text{Sc}_{18}\text{B}_{238}$  ( $\text{ScB}_{13.22}$ ). В кристаллической структуре  $\text{Sc}_{18}\text{B}_{238}$  были установлены различные структурные единицы: икосаэдры  $\text{ico-B}_{12}$ , полиэдры В<sub>9</sub>, трех- и двухатомные цепочки их атомов В, а также мостиковые атомы В. Кластер-прекурсор  $(\text{B}_{12})_{13}$  кристаллической структуры  $\text{Sc}_{18}\text{B}_{238}$  содержит 156 атомов бора и состоит из 13 икосаэдров. На поверхности кластера-прекурсора  $(\text{B}_{12})_{13}$  расположены 10 атомов Sc в виде кольца.

В системе  $\text{Sc-B-C}$  при 1700 °C установлено образование трех типов каркасных структур:  $\text{Sc}_{4.23}\text{B}_{56.15}\text{C}_{3.3}$  [12],  $\text{ScB}_{13}\text{C}$  [15, 16] и  $\text{ScB}_{16.432}\text{C}_{0.235}$  [15, 17, 18].

Борид  $\text{Sc}_{4.23}\text{B}_{56.15}\text{C}_{3.3}$  —  $oP524$  [12] является структурным аналогом рассмотренного выше  $\text{Sc}_{18}\text{B}_{238}$  ( $\text{ScB}_{13.7}$  —  $oP544$  [11]) (табл. 1).

Борид  $\text{ScB}_{13}\text{C}$  имеет структурный аналог среди одной из двух модификаций  $\text{MgB}_{12}\text{C}_2$  —  $\text{Mg}(\text{ico-B}_{12}) (\text{C}_2)$  [19], в котором мостиковыми атомами, связывающими  $\text{ico-B}_{12}$ , являются атомы С. Sc, C-борид имеет другой стехиометрический состав  $\text{Sc}(\text{ico-B}_{12}) (\text{BC}) = \text{ScB}_{13}\text{C}$ , причем мостиковые атомы В и С статистически занимают одну кристаллографическую позицию.

Борид  $\text{ScB}_{16.432}\text{C}_{0.235}$  [18] характеризуется высоким уровнем сложности кристаллической структуры: индекс Пирсона  $hP207$ , 19 позиций кристаллографически независимых атомов, из которых две статистически занимают атомы  $\text{B}_{0.73} + \text{C}_{0.27}$  и  $\text{B}_{0.80} + \text{C}_{0.20}$ . Можно предположить, что самосборка кристаллической структуры  $\text{ScB}_{16.432}\text{C}_{0.235}$  [15—17] осуществляется с участием нового типа супраполиэдрического кластера-прекурсора с образованием в пустотах небольших кластеров из атомов В. Следует отметить, что по данным химического анализа монокристаллов область изменения состава Sc, C-борида находится в пределах  $\text{ScB}_{16}\text{C}_{0.69}$ — $\text{ScB}_{17.4}\text{C}_{0.6}$  и не согласуется с предложенной моделью строения  $\text{ScB}_{16.432}\text{C}_{0.235}$ .

В настоящей работе предложены геометрический и топологический анализы кристаллической структуры  $\text{ScB}_{16.432}\text{C}_{0.235}$  [18]. Полностью реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки из нанокластеров-прекурсоров

Таблица 1  
Кристаллографические данные боридов Sc

Соединение	Пространственная группа	Индекс Пирсона	Параметры элементарной ячейки, Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R$ -фактор	ICSD [7]
ScB <sub>13,7</sub>	$Pbam$	$oP513$	17.415, 16.158, 14.495	4078.8	0.074	174245
ScB <sub>13,7</sub>	$Pbam$	$oP511$	17.415, 16.158, 14.495	4078.8	0.046	260705
Sc <sub>4,23</sub> B <sub>56,15</sub> C <sub>3,3</sub>	$Pbam$	$oP524$	17.304, 16.074, 14.483	4028.3	0.044	59711
Sc <sub>0,964</sub> B <sub>12,9</sub> C <sub>1,1</sub>	$Imam$	$oI60$	5.683, 8.038, 10.049	459.0	0.027	409538
ScB <sub>15</sub>	$P41$	$tP192$	10.300, 10.300, 14.223	1508.8	0.043	422423
Sc <sub>0,98</sub> Cu <sub>0,38</sub> B <sub>72,50</sub>	$P43$	$tP208$	10.267, 10.267, 14.261	1503.4	0.032	422422
Sc <sub>5,06</sub> Cu <sub>0,93</sub> B <sub>89,09</sub>	$P43$	$tP204$	10.267, 10.267, 14.261	1503.4	0.035	260703
Sc <sub>2,27</sub> B <sub>44,57</sub> Si <sub>0,41</sub>	$P43212$	$tP224$	10.308, 10.308, 14.259	1515.1	0.031	93793
Sc <sub>0,93</sub> B <sub>15,5</sub> (CN)	$P-3m1$	$hP37$	5.568, 5.568, 10.756	288.8	0.044	99645
B <sub>31,19</sub> Sc <sub>4,88</sub>	$R-3m$	$hR121$	10.953, 10.953, 23.946	2487.9	0.047	40395
ScB <sub>27,76</sub>	$R-3m$	$hR119$	10.966, 10.966, 24.087	2508.4	0.047	2204
B <sub>315,6</sub> Sc <sub>3,95</sub>	$R-3m$	$hR131$	10.916, 10.916, 23.864	2462.6	0.051	40394
Sc <sub>3,15</sub> B <sub>38,84</sub> C <sub>1,8</sub> Si <sub>0,3</sub>	$P-6m2$	$hP530$	14.306, 14.306, 23.748	4208.8	0.047	99650
ScB <sub>16,432</sub> C <sub>0,235</sub>	$P6/mmm$	$hP212$	14.550, 14.550, 8.954	1641.7	0.055	91242
Sc <sub>19,36</sub> B <sub>231,32</sub> C <sub>12,68</sub> Si <sub>1,38</sub>	$F-43m$	$cF1064$	20.309, 20.309, 20.309	8375.9	0.048	51915