

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ БОРОКАРБОСИЛИЦИДА СКАНДИЯ.  
ИЕРАРХИЯ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМНЫХ ГРУПП И АТОМОВ

С.В. Борисов, С.А. Магарилл, Н.В. Первухина

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: borisov@nnc.nsc.ru

Статья поступила 8 июля 2014 г.

Кристаллографический анализ высокосимметричной кубической структуры  $\text{Sc}_{0,8}\text{B}_{9,64}\text{C}_{0,53}\text{Si}_{0,057}$  выполнен как для центров кластерных групп  $[\text{B}_{12}]$ ,  $[\text{B}_{10}]$  с атомами Sc и Si, так и для всех атомов в отдельности. Для первого варианта установлено упорядочение  $I_{\text{куб}}$ -подрешеткой с  $a \approx 5,1 \text{ \AA}$  и конкурирующее с  $F_{\text{куб}}$ -подрешеткой ( $a \approx 6,8 \text{ \AA}$ ). Для всех атомов — упорядочения аналогичными подрешетками с параметрами, меньшими в 2 раза.

DOI: 10.15372/JSC20150523

**Ключевые слова:** кристаллографический анализ, катионные и анионные подрешетки, борокарбосилицид скандия, иерархия упорядочения.

Запросы практического использования кристаллических материалов в настоящее время специализировались до уровня детального конструирования структур на атомном уровне. Ставятся задачи получения в них каналов заданных размеров и формы, образования максимального количества пустот-пор для хранения газа или более сложных молекул лекарств, катализаторов и пр., причем желательны в стабильном кристаллическом каркасе. Сформировалось направление "ретикулярной" химии по дизайну таких структур [1, 2]. На первый план, отодвинув классическую кристаллохимию, выходят проблемы собственно кристаллографические: механизмы упорядочения атомов и атомных групп и стабилизирующая роль симметрии. Экспериментальным методом исследования здесь служит кристаллографический анализ [3], с помощью которого были показаны стабильность катионных "скелетов" в структурах фторидов, оксидов, сульфидов и др. [4], а также принцип когерентной сборки структур из наноразмерных блоков [5]. С этих позиций большой интерес представлял процесс структурообразования для борокарбосилицида скандия, кристаллическая структура которого включает "жесткие" атомные группы разных типов и отдельные атомы [6].

**Кристаллографический анализ.** Кристаллическая структура соединения со структурной формулой  $19,3\text{Sc} \cdot 10[\text{B}_{12}] \cdot 4[\text{B}_{10,7}\text{C}_{1,3}] \cdot 6[\text{B}_{10}] \cdot 4(\text{B}_{2,1}\text{C}_{0,91}) \cdot 4\text{C} \cdot 1,4\text{Si}$  ( $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 20,3085 \text{ \AA}$  [6]) включает в себя три типа "кластеров": икосаэдры  $[\text{B}_{12}]$  — ( $I1, I2, I3$ ), молекулярные группировки  $[\text{B}_{10}]$  —  $\text{B}10$ , отдельные атомы Sc и Si. Всего в элементарной ячейке 976 позиций легких атомов (B, C), 80 позиций для Sc и 8 позиций для Si. Кристаллохимический анализ структуры показал, что икосаэдры  $[\text{B}_{12}]$  и группы  $[\text{B}_{10}]$  представляют собой строительные блоки (модули), сформированные, вероятно, до начала кристаллизации [6]. Чтобы проанализировать процесс пространственного упорядочения этих кластерных групп-модулей, окружающих атомы Sc и Si, целесообразно заменить их геометрическими центрами, совпадающими в первом приближении с центрами масс входивших в них атомов. В табл. 1 даны координаты этих центров.

Т а б л и ц а 1

## Координаты центров кластеров атомов бора

Группа*	Кристаллическая позиция	x	y	z
I1	16e	0,10365	0,10365	0,60365
I2	16e	0,16435	0,16435	0,83565
I3	24g	0	1/4	3/4
B10	24f	0	0	3/4

\* Обозначения соответствуют статье [ 6 ].

Т а б л и ц а 2

Расчетные интенсивности сильных отражений для всех атомов  $F_0$ ,  
только для катионов Sc и Si —  $F_M$ ,  $F'_{[B]}$  —  
для центров кластеров B,  $F''_{[B]^+}$  — для центров кластеров B+Sc+Si

hkl	$d_{hkl}$	$F_0$	$F_M$	$F'_{[B]}$	$F''_{[B]^+}$	hkl	$d_{hkl}$	$F_0$	$F_M$	$F'_{[B]}$	$F''_{[B]^+}$
224	4,15	—	318	2620	2297	555	2,35	1032	613	3085	2706
115	3,91	—	—	2482	2314	466	2,16	—	—	2012	1909
333	3,91	365	324	3126	3330	399	2,04	—	—	2160	2218
044	3,59	492	357	3796	4175	177	2,04	—	—	2010	1862
335	3,10	380	523	1018	882	377	1,96	—	—	2041	1924
226	3,06	454	581	1271	1084	2210	1,95	735	613	1400	1975
008	2,54	933	593	1503	795	666	1,95	727	518	1786	2231
228	2,39	—	—	2984	3001	088	1,80	1178	965	1492	2545
066	2,39	—	—	2799	2740						

Поиск структурообразующих "скелетных" плоскостей ( $hkl$ ) с наиболее высокой плотностью центров масс отдельных атомов (Sc,Si) и центров масс "жестких" (кластерных) атомных группировок I1—I3, B10 можно осуществить, задав в центрах масс "условные" атомы ( $Z \sim 50$ ) и рассчитав для них и атомов (Sc,Si) опять же "условные" амплитуды  $F_{hkl}$  (табл. 2). Максимальная плотность заполнения у плоскостей {044} с учетом кубической симметрии определяет основу когерентной сборки структуры из атомных группировок (рис. 1). Три ориентации этих плоскостей (044), (404) и (440) задают подрешетку узлов с параметрами подъячейки по [ 7 ]:  $\mathbf{a}_r = -1/8\mathbf{a} + 1/8\mathbf{b} + 1/8\mathbf{c} = 4,40$ ;  $\mathbf{b}_r = 1/8\mathbf{a} - 1/8\mathbf{b} + 1/8\mathbf{c} = 4,40$ ;  $\mathbf{c}_r = 1/8\mathbf{a} + 1/8\mathbf{b} - 1/8\mathbf{c} = 4,40 \text{ \AA}$ ;  $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = 109,47^\circ$  с 128 узлами в объеме элементарной ячейки структуры:  $\det\{044/404/440\} = 128$ . Известно, что этот ромбоэдр — примитивная ячейка для объемноцентрированной кубической, параметры которой  $a_l = b_l = c_l = a/4 = 5,077 \text{ \AA}$ . Как видно из рис. 1 и из табл. 2, узлы этой подрешетки заполняют центры  $[B_{12}]$  и  $[B_{10}]$  кластеров (их всего 80) и частично атомы Sc (их тоже 80) и Si.

Табл. 2 подсказывает, что центры кластеров и, отчасти, атомы металлов упорядочены также плоскостями {333}, хотя вклад Sc и Si здесь небольшой (сравни  $F''_{[B]}$  и  $F'_{[B]^+}$  для (333)). Подрешетка на плоскостях  $(3\bar{3}\bar{3})$ ,  $(\bar{3}33)$  и  $(3\bar{3}3)$  имеет характеристики:  $\mathbf{a}'_r = -1/6\mathbf{a} + 1/6\mathbf{b} = 4,79$ ;  $\mathbf{b}'_r = 1/6\mathbf{b} + 1/6\mathbf{c} = 4,79$ ;  $\mathbf{c}'_r = 1/6\mathbf{a} + 1/6\mathbf{c} = 4,79 \text{ \AA}$ ;  $\alpha'_r = \beta'_r = \gamma'_r = 60^\circ$  (расчет по [ 7 ]). Этот остроугольный ромбоэдр, как известно, представляет собой примитивную элементарную ячейку для

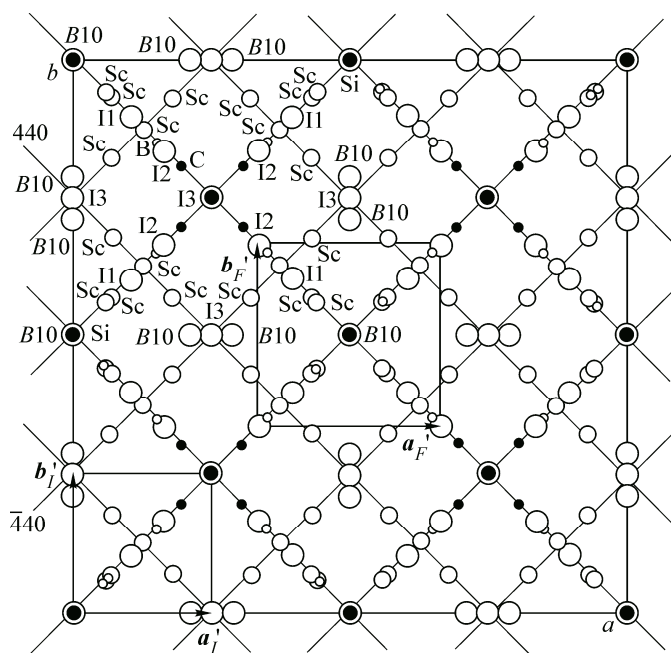


Рис. 1. Борокарбосилицид скандия.

$xu$ -Проекция центров  $[B_{12}]$  ( $I_1, I_2, I_3$ ),  $[B_{10}]$  — большие пустые кружки, атомов Sc — средние пустые, Si — средние черные, C — малые черные и сетка сечений плоскостями (440) и (440). Выделены жирными линиями подъячейки  $I_{\text{куб}}$  ( $a'_I, b'_I$ ) и  $F'_{\text{куб}}$  ( $a'_F, b'_F$ )

$F$ -кубической. Ее параметрами станут  $a'_F = 6,77 \text{ \AA} = a/3$ . В объеме элементарной ячейки эта подрешетка имеет 108 узлов, на рис. 1 показана проекция одной из ее ячеек. Подвергаясь упорядочению двух систем плоскостей  $\{440\}$  и  $\{333\}$ , центры кластеров бора и атомы металлов выбирают некоторую "равновесную" позицию (а ведь еще имеются и другие независимые системы упорядочивающих плоскостей!). Из оставшихся плотноупакованных плоскостей табл. 2 проанализируем плоскости  $\{555\}$ . По аналогии с плоскостями  $\{333\}$ , плоскости  $\{55\bar{5}\}, \{\bar{5}55\}$  и  $\{5\bar{5}5\}$  образуют подрешетку с параметрами:  $a''_r = 1/10a + 1/10b = 2,87$ ;  $b''_r = 1/10b + 1/10c = 2,87$ ;  $c''_r = 1/10a + 1/10c = 2,87 \text{ \AA}$ ;  $\alpha''_r = \beta''_r = \gamma''_r = 60^\circ$ , т.е. примитивный ромбоэдр  $F''_{\text{куб}}$ -подрешетки с  $a''_F = a/5 = 4,06 \text{ \AA}$ . Особенность этого упорядочения в том, что подрешетка  $F''_{\text{куб}}$  для центров В-кластеров и что подрешетка  $F''_{\text{куб}}$  для отдельно взятых атомов В, С, Si, Sc сдвинуты по фазе, поскольку  $F''_{555} < F'_{555}$  (см. табл. 2), т.е. при достаточно высоких степенях упорядочения отдельно атомов и отдельно центров кластеров их совместное упорядочение понижено за счет разности фаз "структурных" амплитуд этих групп.

Обращают на себя внимание максимальные показатели упорядочения всех атомов и отдельно катионов Si и Sc системой плоскостей  $\{088\}$ . Эти плоскости — второй порядок отражений плоскостей  $\{044\}$ , т.е. определяют  $I''_{\text{куб}}$ -подрешетку с  $a''_I = a'_I/2 = 2,54 \text{ \AA}$ . Расстояния между узлами в ней  $2,20 \text{ \AA}$ , что уже близко к межатомным контактам в структуре. На рис. 2 на проекции всех атомов структуры можно видеть результаты этого упорядочения. Количество узлов подрешетки, образованной плоскостями  $\{088\}$ ,  $\{808\}$  и  $\{880\}$ , в элементарной ячейке структуры 1024, что сравнимо с общим числом атомов в ней. В то же время, учитывая одновременное упорядочение всеми значимыми системами кристаллографических плоскостей, атомы не распределены жестко по узлам какой-то одной подрешетки, но концентрируются на отдельных плоскостях, в том числе и плоскостях типа  $\{16.16.0\}$ .

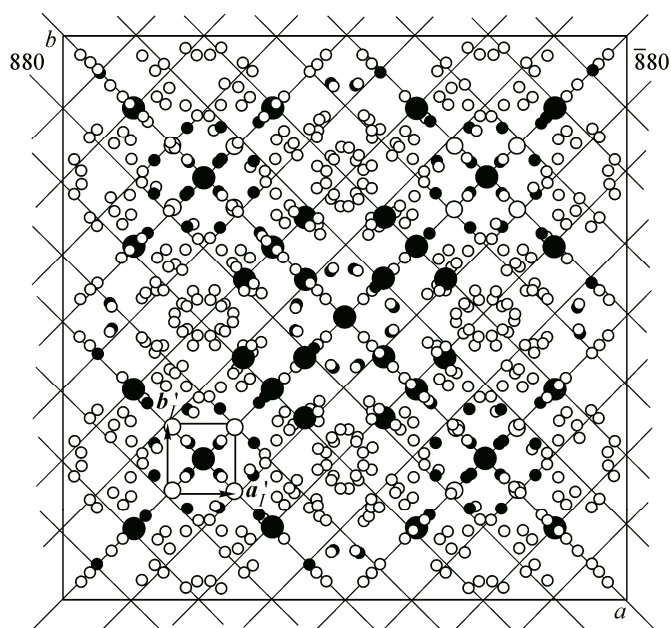


Рис. 2. Борокарбосилицид скандия.

$x$ -Проекция позиций легких атомов В, С (пустые и черные малые кружки), катионов Si и Sc (большие пустые и черные кружки); сетка сечений плоскостями (880) и  $\bar{8}80$ . Жирными линиями выделено основание  $I''_{\text{куб}}$ -подъязычки ( $a_1'', b_1''$ )

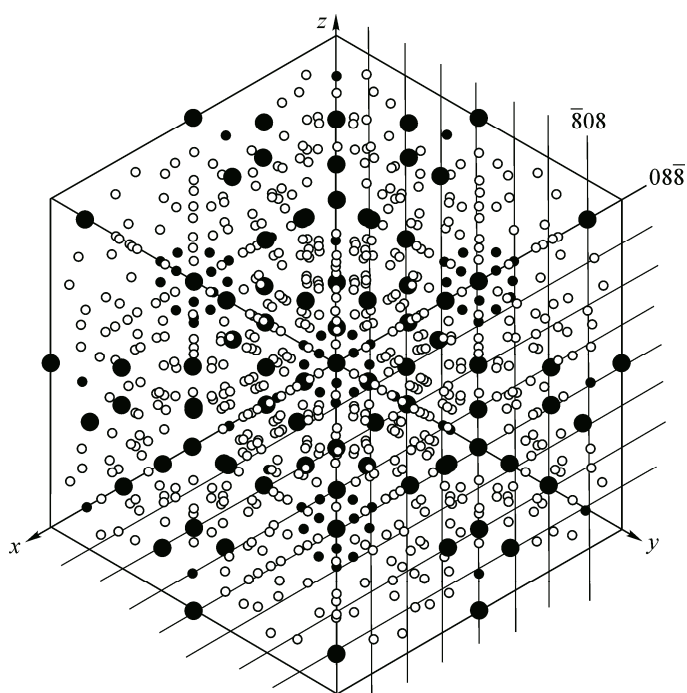


Рис. 3. Борокарбосилицид скандия.

Проекция позиций атомов структуры вдоль [111]; обозначения, как на рис. 2

Наиболее вероятный процесс кристаллизации структуры можно представить как последовательность упорядочений возникших в предкристаллизационной фазе локальных образова-

ний — атомов Si и Sc со своими окружениями — кластерными молекулами  $[B_{12}]$  и  $[B_{10}]$ . На этом этапе упорядочение организуют кристаллографические плоскости с межплоскостными расстояниями, сравнимыми с контактными для этих групп (3,5—4,0 Å). Приоритетными здесь оказались две системы —  $\{333\}$  и  $\{044\}$ . Далее упорядочению подвергаются уже позиции легких атомов (B, C) в кластерных группах, и здесь главную роль сыграли “вторые порядки” — системы плоскостей  $\{088\}$  и отчасти  $\{666\}$  (см. табл. 2). Напомним, что при кубической симметрии первые имеют 6 разных ориентаций, вторые — 4. Таким образом, каждая система уже достаточно жестко закрепляет позиции упорядочиваемых объектов по всем координатам.

Кристаллографический анализ структуры борокарбосилицида скандия продемонстрировал выполнение всех трех условий кристаллообразования: комплементарной сборки фрагментов вследствие стремления к минимальному объему, когерентной сборки фрагментов, в процессе которой проявилось упорядочение фрагментов структуры несколькими независимыми системами кристаллографических плоскостей, что привело к достаточно большому параметру трансляционной ячейки, при котором сопрягаются подъячейки этих упорядочений [ 5 ].

И, конечно, в высшей степени осуществлено третье условие — стремление к максимальной симметрии, которому, видимо, способствовало первоначальное стремление катионов Si и Sc к симметричной координации, вследствие чего они заняли позиции с высокой точечной симметрией: Si в позициях с симметрией  $\bar{4}3m$ , Sc — в позициях с симметрией  $3m(16e)$  и  $m(48h)$  [ 6 ]. Собственные тройные оси икосаэдров  $I(1)$  и  $I(2)$ , а также зеркальные плоскости  $I(3)$  включились в симметрию пространственной группы структуры. Проекция позиций всех атомов структуры вдоль тройной оси  $[111]$  демонстрирует достигнутый уровень упорядочения (рис. 3).

Поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, грант 13-05-00030.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. // Acc. Chem. Res. – 2008. – **41**. – P. 1782 – 1789.
2. Delgado-Friedrichs O., Foster M.D., O'Keeffe M. et al. // J. Solid State Chem. – 2005. – **178**. – P. 2533 – 2554.
3. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**, № 6. – С. 1001 – 1006.
4. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. Алгоритмы и практика кристаллографического анализа атомных структур. – Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2012.
5. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 500 – 504.
6. Tanaka T., Sato A. // J. Solid State. Chem. – 2002. – **165**. – P.148 – 158.
7. Громиллов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. // Кристаллография. – 2011. – **56**. – С. 1013 – 1018.