

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ:
НОВЫЕ ТРЕХСЛОЙНЫЕ ($K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$)
И ДВУХСЛОЙНЫЕ ($K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$) КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ
ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$**

© 2023 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, Г. Д. Илюшин²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$ с пр. гр. $R\bar{a}-3$, $a = 24.433 \text{ \AA}$, $V = 14587.24 \text{ \AA}^3$. Металлокластеры-прекурсоры кристаллических структур определены с использованием алгоритма разложения структурных графов на кластерные структуры и путем построения базисной сетки структуры в виде графа, узлы которого соответствуют положению центров кластеров-прекурсоров S_3 . Установлены 26 906 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 12. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры из новых трехслойных $K155(4a) = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$ и двухслойных кластеров-прекурсоров $K55(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$ с симметрией $g = -3$. В элементарной ячейке позиции 4a занимают атомы Al, являющиеся центральными атомами 15-атомного полиэдра $K15(4a) = \text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$ и позиции 4b занимают атомы Co, являющиеся центральными атомами 13-атомного икосаэдра $K13(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K155$ и $K55$ в виде: первичная цепь $\rightarrow$ микрослой $\rightarrow$ микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров $K155$ и $K55$, установлены атомы Al.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}\text{-cP1000}$, нанокластеры-прекурсоры $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$ и $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$, самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0132665122600704, EDN: NVBBHV

ВВЕДЕНИЕ

В двойных и тройных системах число образующихся интерметаллидов составляет 7738 и 14669 и уменьшается до 1404 в четверных системах [1, 2]. Во всех этих системах наибольшее число интерметаллидов образуется с участием атомов Fe, Co, Ni, Al, Ge. В табл. 1 приведены все четверные интерметаллиды, образующиеся в системах $M\text{--Co--Al--Ge}$, где $M = \text{Y, Ln, Pd}$ [3–7].

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов, образующиеся в системах M –Co–Al–Ge

Соединение	Класс Пирсона	Последовательность Уайкоффа	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
Gd ₃ CoGe ₂ Al ₃	<i>hP9</i>	g f d a	<i>P</i> -62 <i>m</i> (189)	6.973, 6.973, 4.203	177.0
Nd ₆ Co ₅ Al ₂ Ge ₂	<i>hP15</i>	k2 j2 e d a	<i>P</i> -6 <i>m</i> 2 (187)	9.170, 9.170, 4.195	305.5
Pr ₆ Co ₅ Al ₂ Ge ₂	<i>hP15</i>	k2 j2 e d a	<i>P</i> -6 <i>m</i> 2 (187)	9.203, 9.203, 4.202	308.2
Gd ₂ CoAl ₄ Ge ₂	<i>tI18</i>	g e2 a	<i>I4/mmm</i> (139)	4.144, 4.144, 19.566	336.0
Ce ₂ CoAl ₇ Ge ₄	<i>tP28</i>	e4 d c3 a	<i>P</i> -421 <i>m</i> (113)	5.916, 5.916, 15.363	537.7
Pd ₁₁₂ Co ₂₀₄ Al ₆₈₄	<i>cP1000</i>	d40 c4 b a	<i>Pa</i> -3 (205)	24.434, 24.434, 24.434	14587.2

Таблица 2. Кристаллохимические данные всех интерметаллидов с пр. гр. *Pa*-3

Соединение	Класс Пирсона	Последовательность Уайкоффа	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
NaAu ₃ Ge	<i>cP40</i>	<i>d c2</i>	9.021, 9.021, 9.021	734.1
CaAu ₃ Ga	<i>cP40</i>	<i>d c2</i>	9.088, 9.088, 9.088	750.6
CaAu ₃ Al	<i>cP40</i>	<i>d c2</i>	9.112, 9.112, 9.112	756.6
Rb ₇ NaGe ₈	<i>cP64</i>	<i>d2 c b a</i>	13.165, 13.165, 13.165	2281.7
Sc ₉₆ Mg ₈ Zn ₆₀₀	<i>cP704</i>	<i>d28 c4</i>	22.412, 22.412, 22.412	11257.5
Mg ₇₂ Al ₂₇ Zn ₇₀	<i>cP672</i>	<i>d27 c3</i>	23.028, 23.028, 23.028	12210.9
Yb ₁₆ Ag ₄₂ In ₄₂	<i>cP720</i>	<i>d29 c3</i>	24.869, 24.869, 24.869	15380.1
Ca ₁₃ Cd ₇₆	<i>cP708</i>	<i>d28 c4 a</i>	25.340, 25.340, 25.340	16270.2
Pd ₁₁₂ Co ₂₀₄ Al ₆₈₄	<i>cP1000</i>	<i>d40 c4 b a</i>	24.434, 24.434, 24.434	14587.2

Наибольшее число соединений насчитывает топологическое семейство Gd₃CoAl₃Ge₂-*hP9* с пр. гр. *P*-62*m*, включающее 8 двойных, 504 тройных и 68 четверных соединений [1–3].

Три других структурных типа образуются с участием больших А-атомов редкоземельных элементов: A₆Co₅Al₂Ge₂ (A = Nd, Pr) [4], A₂TAl₄Ge₂ (A = Y, Gd–Er, T = Fe, Co) [5], Ce₂MAl₇Ge₄ (M = Co, Ir, Ni, Pd) [6].

Интерметаллид Al₂₈₃Co₇₇Pd₄₆Ge_{5.3}-*cP1000* с редкой пр. группой *Pa*-3 (но. 205) кристаллохимических аналогов не имеет [7]. Все известные двойные и тройные интерметаллиды с пр. гр. *Pa*-3 (но. 205) [1, 2, 8–15] приведены в табл. 2. Кристаллохимическое семейство образуют три простых интерметаллида AAu₃M-*cP40* (A = Na, Ca; M = Ge, Ga, Al) [8–10]. Не имеет кристаллохимических аналогов интерметаллид Rb₇NaGe₈-*cP64* [11]. Кристаллохимически сложные интерметаллиды Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-*cP704* [12], Mg₇₂Al₂₇Zn₇₀-*cP672* [13], Ag₄₂In₄₂Yb₁₆-*cP720* [14], Ca₁₃Cd₇₆-*cP708* [15] рассматриваются как аппроксиманты квазикристаллов. В [16] для интерметаллида Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-*cP704* проведено моделирование самосборки кристаллической структуры и установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер K65 = 0@3@20@42. В центре нано-

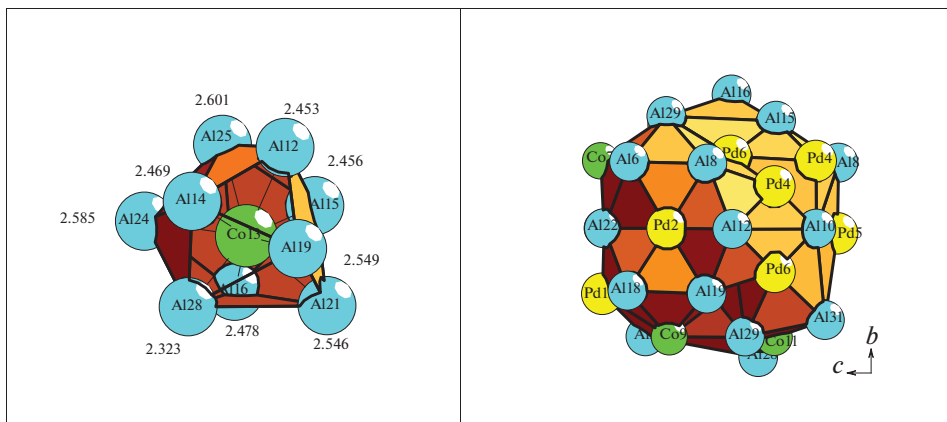


Рис. 1. Кластер $K49(24d) = 1@9@39$ с внутренним полиэдром $Co@Al_9$ (слева) и внешней оболочкой из 39 атомов (справа).

кластера $K65$ (в позиции $8c$ на оси 3) расположено кольцо из 3 атомов Zn внутри додекаэдра Zn_{20} , на поверхности которого формируется 42 атомная оболочка из 12 атомов Sc и 30 атомов Zn .

Кристаллическая структура кристаллохимически самого сложного интерметаллида $Al_{283}Co_{77}Pd_{46}Ge_{5,3}$ ($F-AlCoPdGe$) с 46 кристаллографически независимыми атомами характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки: $a = 24.433 \text{ \AA}$, $V = 14587.24 \text{ \AA}^3$, пр. группой $Pa-3$ (по. 205) и уникальной последовательностью Уайкоффа $d^{40} c^4 b a$ [7]. В кристаллической структуре выделены три типа двухслойных кластеров названных псевдокластерами Маккея. Известные двухслойные кластеры Маккея образуются на икосаэдрах $0@12@42$ и $1@12@42$ и их 42-атомная оболочка характеризуется набором топологических параметров: 42 вершины, 120 ребер, 34 грани.

Выделенный в [7] кластер первого типа $K49(24d) = 1@9@39$ характеризуется внутренним полиэдром $Co@Al_9$ с центральным атомом Co (в котором все (десять) атомов находятся в общей позиции $24d$) и внешней оболочкой из 39 атомов (рис. 1). В элементарной ячейке содержатся 24 кластера $K49$, имеющих общие атомы и им соответствуют 892 из 1000 атомов, заполняющих элементарную ячейку (рис. 2)

Кластер второго типа с центральным атомом Co в частной позиции $4b$ в виде додекаэдра из 20 статистически заселенными атомами Al характеризуется второй оболочкой из 12 M -атомов ($M = Pd$ и/или Co) и 30 атомным Al -икосододекаэдрам [7].

Третий тип полиэдрического кластера с центром в частной позиции $4a$ состоит из 14 атомного полиэдра M_8Al_6 и внешней оболочкой подобной, установленным в двух других кластерах [7].

Кроме трех типов двухслойных кластеров, в элементарной ячейке выделены 8 и 24 икосаэдра с центральными атомами, статистически занимающие $8c$ позиции $Pd1$ $0.74 + Al1$ 0.26 и позиции $24d$ атомами $Pd2$ $0.68 + Al2$ 0.32 [7].

Также предполагается статическое заселении позиции $24d$ атомами $Al3$ $0.84 + Ge3$ 0.16 и позиции $8c$ атомами $Al4$ $0.89 + Ge4$ 0.11 [7].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$ (комплекс программ ToposPro [17]). Установ-

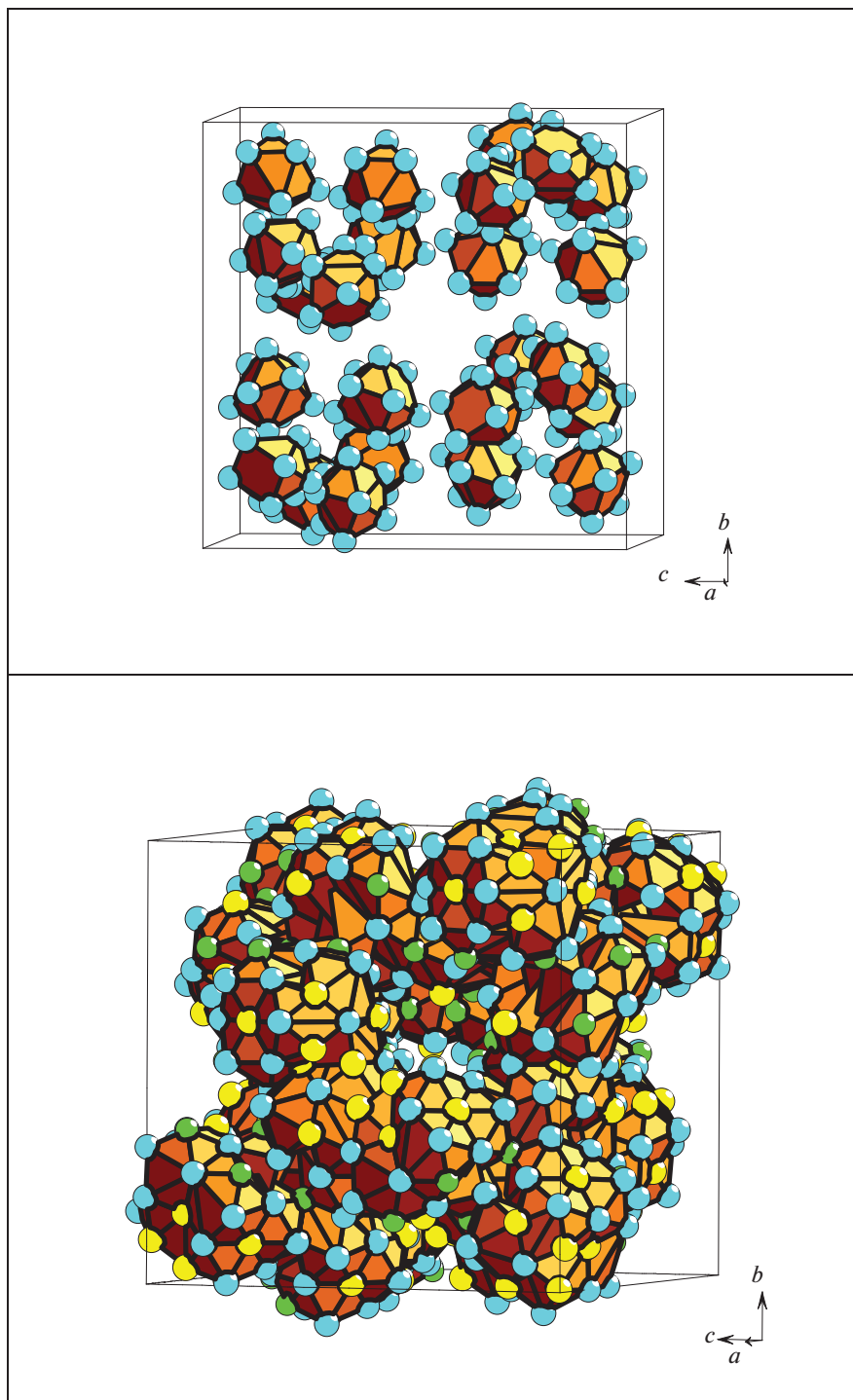


Рис. 2. Расположение в элементарной ячейке 24 полиэдров Co@Al_9 (сверху) и связанные кластеры $K49$ с внешней оболочкой из 39 атомов (снизу).

лен новый тип трехслойный каркас-образующего нанокластера $K155$ и двухслойного кластера $K55$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [16, 18–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [17], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллических структур получены расчетом топологических индексов (координационных последовательностей, точечных и вершинных символов).

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах:

(1) Структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров. При этом нанокластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняются спейсерами (атомами или небольшими кластерами).

(2) Кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции.

(3) Набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Полученные значения координационных последовательностей атомов Al, Co, Pd приведены в табл. 3, в которой выделены значения координационных последовательностей, соответствующие атомам во второй сфере, и второй и третьей координационной сфере центральных атомов $Co12$ и $Al5$, расположенных в наиболее высокосимметричных позициях 4b и 4a. Все варианты представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами приведены в табл. 4. Атомы, формирующие нанокластер $K155(4a) = (1@14@42@98)$ приведены в табл. 5 и атомы, формирующие нанокластер $K55(4b) = 1@12@42$ – в табл. 6.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [16, 18–21]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из первичных цепей слоя (2-ой уровень) и затем из слоя - трехмерного каркаса структуры (3-й уровень) [16, 18–21].

Нанокластерный анализ структуры $Pd_{112}Co_{204}Al_{684}-cP1000$

Пространственная группа $Pa-3$ (но. 205) характеризуется позициями с точечной симметрией $g = -3$ (4a, 4b), 3 (8c). Порядок группы равен 24.

Таблица 3. Значения координационных последовательностей атомов Al, Co, Pd. Выделены значения координационных последовательностей атомов Co12 и Al5, соответствующие атомам во второй координационной сфере, и второй и третьей координационной сфере

Атом	Позиции Уайкоффа	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Pd1	8c	12	50	119	211	330
Pd2	24d	12	49	111	201	310
Pd3	8c	13	47	102	182	319
Pd4	24d	13	46	100	183	307
Pd5	24d	11	44	97	183	296
Pd6	24d	12	44	102	190	302
Co1	8c	10	43	108	208	326
Co6	24d	10	43	90	180	293
Co7	24d	11	42	90	175	280
Co8	24d	12	41	93	172	293
Co9	24d	9	41	92	183	289
Co10	24d	10	41	91	173	278
Co11	24d	8	41	98	176	285
Co12	4b	12 42	90	158	272	
Co13	24d	9	39	89	175	274
Co14	24d	9	37	92	174	277
Al3	24d	11	42	98	180	295
Al4	8c	13	42	109	202	313
Al5	4a	14 42 98	156	296		
Al6	24d	14	44	100	177	299
Al7	24d	13	45	103	204	311
Al8	24d	13	46	102	183	297
Al9	24d	13	45	112	202	320
Al10	24d	12	46	96	180	300
Al11	24d	13	47	99	185	312
Al12	24d	13	45	101	186	305
Al13	24d	13	47	104	193	316
Al14	24d	12	42	100	185	299
Al15	24d	13	45	102	185	302
Al16	24d	12	44	106	191	307
Al17	24d	13	46	97	178	306
Al18	24d	13	45	103	190	311
Al19	24d	13	46	106	192	307
Al20	24d	12	46	111	207	328
Al21	24d	12	45	100	185	295
Al22	24d	12	44	100	185	299
Al23	24d	12	47	109	198	304
Al24	24d	12	46	108	200	315
Al25	24d	11	41	98	176	291
Al26	24d	11	42	101	181	290
Al27	24d	12	47	108	195	314
Al28	24d	12	48	111	201	320
Al29	24d	12	49	107	192	306
Al31	24d	12	46	112	194	303
Al34	24d	12	43	90	173	290
Al35	24d	12	40	95	171	283

Таблица 4. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке)

3 Структурные единицы (6 вариантов)	
3:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43)	
3:Al5(1)(1@14) Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(0)(1)	
3:Al5(1)(1@14) Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(1)(1@10)	
3:Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(0)(1) Co3(1)(1@13)	
3:Co12(4)(1@12@42@90@158) Co1(1)(1@10) Pd3(1)(1@13)	
3:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Al10(1)(1@12)	
4 структурные единицы (6 вариантов)	
4:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12)	
4:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al28(1)(1@12)	
4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Al12(1)(1@13)	
4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Al15(1)(1@13)	
4:Co12(3)(1@12@42@90) Co1(2)(1@10@43) Pd3(1)(1@13) Pd6(1)(1@12)	
4:Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al10(1)(1@12) Al28(1)(1@12)	
5 структурных единиц (26 вариантов)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Al23(1)(1@12) Pd12(1)(1@9)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Co9(1)(1@9) Pd12(0)(1)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Al4(1)(1@13) Co9(1)(1@9) Pd12(1)(1@9)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(0)(1)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(1)(1@12)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(2)(1@12@42) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al23(1)(1@12)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al4(1)(1@13) Al22(1)(1@12) Co9(1)(1@9)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al3(1)(1@11) Al18(1)(1@13)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Al26(1)(1@11)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(0)(1) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Co7(1)(1@11)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Co1(1)(1@10) Al18(1)(1@13) Co7(1)(1@11)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al3(1)(1@11) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al18(1)(1@13) Al26(1)(1@11) Al28(1)(1@12)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(0)(1) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12) Co7(1)(1@11)	
5:Al5(3)(1@14@42@98) Co12(1)(1@12) Al18(1)(1@13) Al28(1)(1@12) Co7(1)(1@11)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al4(1)(1@13) Al7(1)(1@13) Al19(1)(1@13)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al4(1)(1@13) Al7(1)(1@13) Co13(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(1)(1@10) Al7(1)(1@13) Al19(1)(1@13)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Co1(1)(1@10) Al7(1)(1@13) Co13(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al19(1)(1@13) Al24(1)(1@12)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(0)(1) Al24(1)(1@12) Co9(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al24(1)(1@12) Co9(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al28(1)(1@12) Co9(0)(1)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(0)(1) Al28(1)(1@12) Co9(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Pd1(1)(1@12) Al28(1)(1@12) Co9(1)(1@9)	
5:Al5(2)(1@14@42) Co12(3)(1@12@42@90) Al7(1)(1@13) Al19(0)(1) Al24(1)(1@12)	

Таблица 5. Атомы, формирующие нанокластер $K155(4a)$. Жирным шрифтом выделены атомы Pd и Co

$K155(4a) = (1@14@42@98)$		
Кластер 1@14	42-атомная оболочка	98-атомная оболочка
1 Al5	6 Al12	6 Al11
6 Al10	6 Al13	6 Al14
2 Pd3	6 Al15	6 Al16
6 Pd4	6 Al25	6 Al19
	6 Al8	6 Al21
	6 Pd5	6 Al24
	6 Pd6	6 Al27
		6 Al29
		6 Al31
		6 Al6
		6 Al7
		6 Al9
		6 Co10
		6 Co11
		6 Co13
		2 Pd1
		6 Pd2
(14,36,24)	(42,108,68)	(98,264,168)
Всего 155 атомов		

Таблица 6. Атомы, формирующие нанокластер $K55(4b) = 1@12@42$

$K55(4b) = 1@12@42$	
Кластер 1@12	42-атомная оболочка
1 Co12	6 Al17(6^6)(6v)
6 Al34(5^6)(6v)	6 Al22(6^6)(6v)
6 Al35(5^6)(6v)	6 Al26 (6^6)(6v)
(12,30,20)	6 Al3 (6^6)(6v)
	6 Al6 (6^6)(6e)
	6 Co7 (5^6)(6f)
	6 Co8 (5^6)(6f)
	(42,120,80)
Всего 55 атомов	

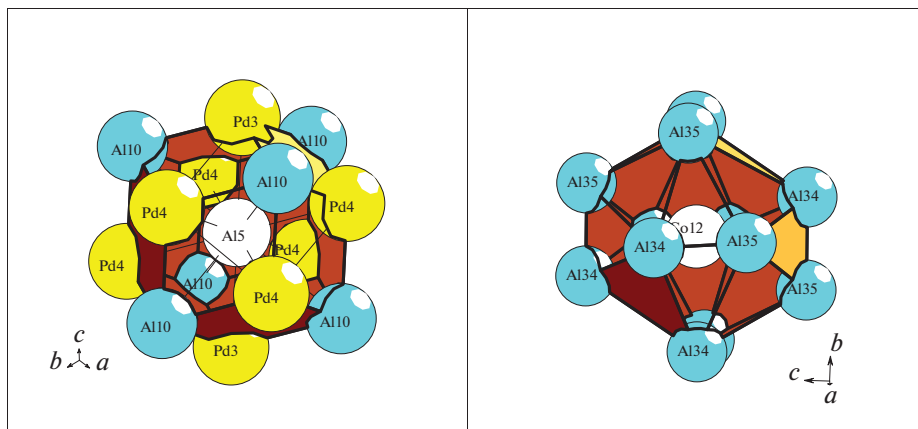


Рис. 3. Кластер-прекурсор $\text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$ (слева) и $\text{Co}@\text{Al}_{12}$ (справа)

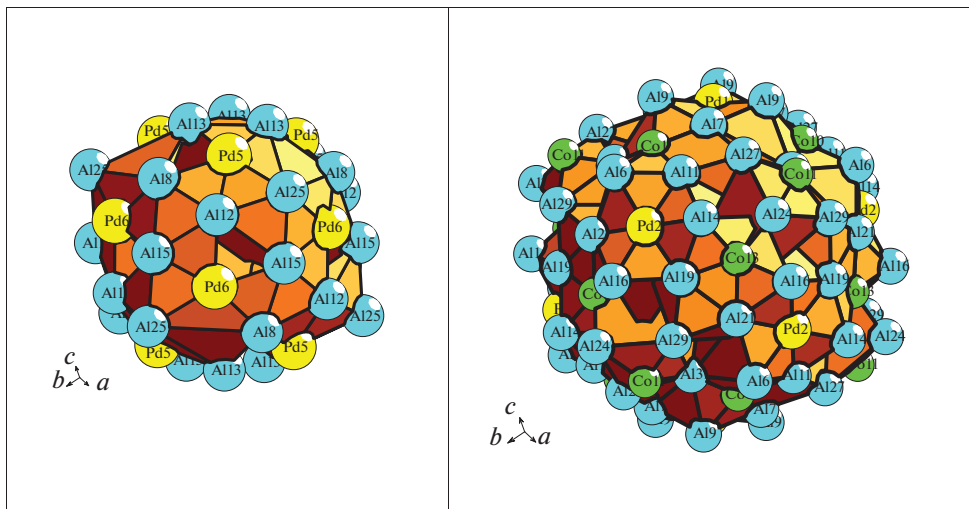


Рис. 4. Кластеры $K57(1@14@42)$ (слева) и $K155 = 1@14@42) 98$ (справа)

В элементарной ячейке находятся 46 кристаллографически независимых атомов, из них 30 атомов Al с КЧ = 10, 11, 12, 13, и 14; 10 атомов Co с КЧ = 8, 9, 10, 11, 12, 13; и 6 атомов Pd с КЧ = 11, 12 и 13 (табл. 3).

Частные позиции 4а занимают атомы Al5 являющихся центральными атома 15-атомного полиэдра Франка-Каспера $K15(4a) = \text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$ и частные позиции 4b занимают атомы Co, являющихся центральными атома 13-атомного икосаэдра $K13(4b) = \text{Co}@\text{Al}_{12}$ (рис. 3).

Кластер-прекурсор $K155(4a) = (1@14@42@98)$

Кластер-прекурсор $\text{Al}@\text{Al}_8\text{Pd}_6$ с симметрией $\bar{3}$ является темплатом, на котором формируется вторая 42-атомная оболочка, имеющая состав $\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}$ и третья 98-атом-

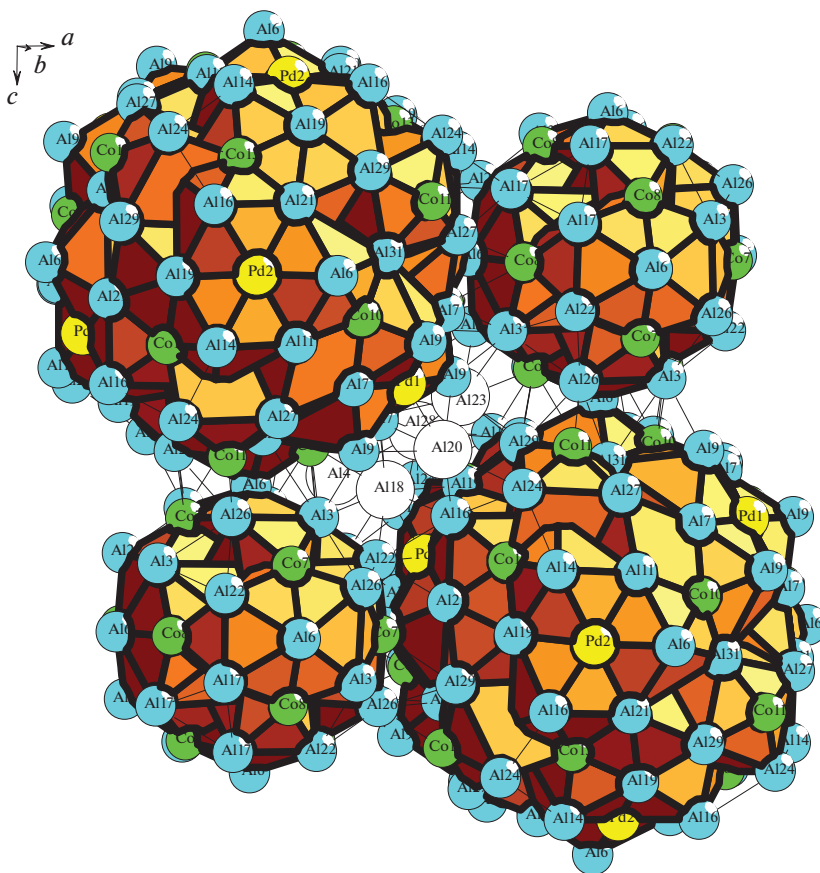


Рис. 6. Слой S_3^2 из кластеров $K155(4a)$ и $K55(4b)$. Al-спейсеры расположены в центральной части между кластерами.

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$. Расстояние между слоями S_3^2 в направлении оси Z соответствует $a/2 = 22.412\text{\AA}/2$ (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Pd}_{112}\text{Co}_{204}\text{Al}_{684}-cP1000$. Установлены 26 906 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 12. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры из новых трехслойных $K155 = \text{Al}@\text{Al}_6\text{Pd}_8)@\text{Pd}_{12}\text{Al}_{30}@\text{Pd}_8\text{Co}_{18}\text{Al}_{72}$ и двухслойных кластеров-прекурсоров $K55 = \text{Co}@\text{Al}_{12}@\text{Co}_{12}\text{Al}_{30}$ с симметрией $g = -3$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K155$ и $K55$ в виде: первичная цепь $\rightarrow$ микрослой $\rightarrow$ микрокаркас.

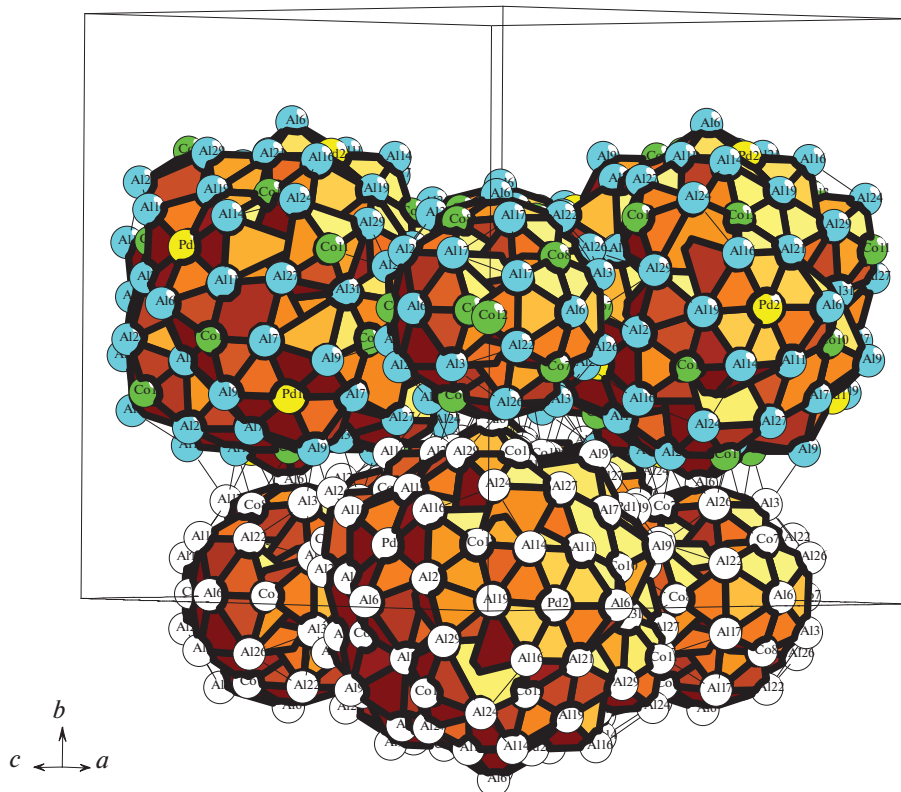


Рис. 7. Каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$.

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019) и в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. He Wei, Zeng Weijing, Lin Guoqiang. Crystal structures of new $R_3 \text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ ($R = \text{Gd} - \text{Er}$) quaternary compounds and magnetic properties and lattice thermal expansion of $\text{Gd}_3 \text{CoAl}_3\text{Ge}_2$ // J. Alloys Compd. 2015 V. 627 P. 307–312.
4. Zhou Sixuan, Latturmer Susan E. Flux growth and magnetic properties of rare earth cobalt germanide, $\text{RE}_6 \text{Co}_5 \text{Ge}_{1+x} \text{Al}_{3-x}$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $x \sim 0.8$) // J. Solid State Chemistry. 2016. V. 238. P. 189–194.
5. He Wei, Zeng Weijing, Yang Tonghan, Lin Guoqiang. Crystal structure of new $R_2 \text{TAl}_4 \text{Ge}_2$ ($R = \text{Y}, \text{Gd-Er}$, $\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}$) quaternary compounds and magnetic properties of $\text{Gd}_2 \text{TAl}_4 \text{Ge}_2$ // J. Alloys Compd. 2015 V. 633. P. 265–271.
6. Ghimire N.J., Cary S.K., Eley S., Wakeham N.A., Rosa P.F.S., Albrecht-Schmitt T., Lee Y., Janoschek M., Brown C.M., Civalo L., Thompson J.D., Ronning F., Bauer E.D. Physical properties of the $\text{Ce}_2 \text{MAl}_7 \text{Ge}_4$

- heavy-fermion compounds ($M = \text{Co, Ir, Ni, Pd}$) // *Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter*. 2016. V. 93. P. 205141-1.
7. Sugiyama K., Yubuta K., Yokoyama Y., Suzuki S., Simura R. F – AlCoPdGe alloy with three types of Pseudo-Mackay clusters // *Acta Physica Polonica A*. 2014 V. 126. P. 588–593.
 8. Doering W., Schuster H. U. Darstellung und Struktur von NaAu_3Si und NaAu_3Ge . // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1980. V. 35. P. 1482–1483.
 9. Lin Qisheng, Corbett J.D. Interpenetrating networks of three-dimensional Penrose tiles in $\text{CaAu}_3\text{-Ga}$, the structurally simplest cubic approximant of an icosahedral quasicrystal // *Inorg. Chem*. 2008 V. 47. P. 3462–3464.
 10. Pham Joyce, Kreyssig Andreas, Goldman Alan I., Miller Gordon J. An icosahedral quasicrystal and its 1/0 crystalline approximant in the Ca–Au–Al system // *Inorganic Chemistry*. 2016. V. 55. P. 10425–437.
 11. Llanos J., Nesper R., von Schnering H.G. Rb_7NaGe_8 und K_7NaGe_8 . Zintl-Verbindungen mit $\text{Na}(\text{Ge}_4)_2$ -Einheiten // *Angewandte Chemie (German Edition)*. 1983. V. 95. P. 1026–1027.
 12. Lin Qisheng, Corbett J.D. The 1/1 and 2/1 approximants in the Sc–Mg–Zn quasicrystal system: Tricentahedral clusters as fundamental building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13268–273.
 13. Berthold Rico, Mihalkovic Marek, Burkhardt Ulrich, Prots Yurii, Amarsanaa Altangerel, Kreiner Guido. Crystal structure, disorder and composition of the 2/1 approximant in the Al–Mg–Zn system revisited // *Intermetallics*. 2014. V. 53. P. 67–84.
 14. Li M.R., Hovmoeller S., Sun J.L., Zou X.D., Kuo K.H. Crystal structure of the 2/1 cubic approximant $\text{Ag}_{42}\text{In}_{42}\text{Yb}_{16}$ // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 465. P. 132–138.
 15. Pay Gomez C., Lidin S. Structure of $\text{Ca}_{13}\text{Cd}_{76}$; a novel approximant to the $\text{YbCd}_{5.7}$ and $\text{Ca}_{15}\text{Cd}_{85}$ quasicrystals // *Angewandte Chemie (Edition international)*. 2001. V. 40. P. 4037–4039.
 16. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор $K65 = 0@3@20@42$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP}704$ // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 42. № 2. С. 94–99.
 17. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
 18. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
 19. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.*, 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
 20. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
 21. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.