

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЕ ДВУХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ
 $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$ И $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$
И $K5 = 0@\text{Ca}_2\text{LiInGe}$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$**

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

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова 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 06.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ ($a = 14.080 \text{ \AA}$, $c = 13.625 \text{ \AA}$, $V = 2339.36 \text{ \AA}^3$, $P\text{-}6m2$) и интерметаллида $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ ($a = 7.251$, $b = 4.438$, $c = 16.902 \text{ \AA}$, $V = 543.9 \text{ \AA}^3$, $Pnma$). Для интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ методом полного разложения 3D фактор-графа на кластерные структуры найдено 1319 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 9. Установлены два каркасообразующих нанокластеров $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$ с внутренним полиэдром Франка–Каспера $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$ и $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$ с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$. Центр кластера-прекурсора $K57$ и $K41$ находится в частных позициях $1f$ и $1c$ с симметрией $g = -6m2$. В большой полости каркаса расположены двоянные LiGa_{13} – полиэдры с центром в позиции $1b$. Для интерметаллида $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ установлен кластер-прекурсор $K5 = 0@\text{Ca}_2\text{LiInGe}$ в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge, лежащими в основании бипирамиды и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ и $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$, $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$, $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$, $K5 = 0@\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$

DOI: 10.31857/S0132665122600650, **EDN:** CGOBLN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время определены кристаллические структуры 14669 тройных интерметаллидов и 1404 четверных интерметаллидов [1, 2]. В тройных системах с участием 51 атома металла M происходит образование 472 Li-интерметаллидов и в четверных системах с участием 31 атома металла M происходит образование 55 Li-интерметаллидов.

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов. Выделены значения коротких векторов трансляций $\text{\AA}$

Интерметаллид	Индекс Пирсона	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, $\text{\AA}$ и градусы	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$ [3]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.182, 4.390 , 16.758	528.4
$\text{Ca}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [4]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.251, 4.438 , 16.902	543.9
$\text{Sr}_2\text{Li}(\text{InGe}_2)$ [4]	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	7.503, 4.619 , 17.473	605.6
$(\text{Eu}_2\text{Sr}_6)\text{Li}_4\text{Ge}_{12}$ [5]	<i>oP24</i>	<i>Pnnm</i>	11.078, 11.862, 4.617	583.6
$\text{Ba}_6(\text{Mg}_{4.9}\text{Li}_{3.1})\text{Ge}_{12}$ [6]	<i>mC26</i>	<i>C2/m</i>	12.320, 4.626 , 11.499, $\beta = 91.89$	655.0
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{1.37}\text{In}_{0.63})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	4.534 , 19.347, 7.164	628.4
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{1.10}\text{Mg}_{0.90})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	4.562 , 19.442, 7.208	639.3
$\text{Sr}_2(\text{Li}_{1.45}\text{In}_{0.55})\text{Ge}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	4.618 , 19.685, 7.260	660.0
$\text{Eu}_2(\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{1.1})\text{Sn}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	4.782 , 20.717, 7.743	767.1
$\text{Sr}_2(\text{Li}_{0.74}\text{Mg}_{1.26})\text{Sn}_3$ [7]	<i>oC28</i>	<i>Cmcm</i>	4.843 , 20.923, 7.805	790.9
$\text{Li}_4\text{Mg}_{15.5}\text{Zn}_{13}\text{Ca}_{6.5}$ [8]	<i>cP39</i>	<i>Pm-3</i>	9.387, 9.387, 9.387	827.1
$\text{Li}_{13}\text{Ba}_8\text{GaSb}_{12}$ [9]	<i>mC34</i>	<i>C2/m</i>	18.065, 4.941 , 13.012, $\beta = 126.73$	930.8
$\text{Sr}_{12}(\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1})\text{Ge}_{20}$ [10]	<i>oP52</i>	<i>Pnma</i>	14.607, 4.518 , 18.634	1229.7
$\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18})\text{Ge}_8$ [11]	<i>oP76</i>	<i>Pnma</i>	21.998, 4.474 , 18.560	1826.6
$(\text{Li}_{2.17}\text{Cd}_{2.83})\text{Ba}_4\text{Sb}_6$ [12]	<i>oC60</i>	<i>Cmcm</i>	4.886 , 21.423, 17.968	1880.7
$\text{Li}_{20.08}\text{Mg}_{11.92}\text{Al}_{6.24}\text{Zn}_{61.78}$ [13]	<i>oC100</i>	<i>Cmcm</i>	5.102, 23.477, 13.691	1639.9
$\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ [14]	<i>hP139</i>	<i>P-6m2</i>	14.080, 14.080, 13.625	2339.4
$\text{LiLa}_{11}(\text{Ge}_4\text{In}_5)$ [15]	<i>tI84</i>	<i>I4/mmm</i>	11.837, 11.837, 17.231	2414.3
$\text{LiMgCa}_{10}\text{Sb}_9$ [16]	<i>tP84</i>	<i>P4_2/mnm</i>	11.866, 11.866, 17.181	2419.0
$\text{TmLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ [17]	<i>cF116</i>	<i>Fm-3m</i>	13.537, 13.537, 13.537	2480.7
$\text{Li}_{40}\text{Mg}_{12}\text{Cu}_{26}\text{Al}_{84}$ [18]	<i>cI162</i>	<i>Im-3</i>	13.845, 13.845, 13.845	2653.9
$\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{1.78}\text{Al}_{1.59}$ [19]	<i>cI160</i>	<i>Im-3</i>	13.993, 13.993, 13.993	2739.9
$\text{Na}_{16}\text{Cs}_8(\text{Li}_{2.8}\text{Ge}_{133.2})$ [20]	<i>cF168</i>	<i>Fd-3m</i>	15.454, 15.454, 15.454	3690.7
$\text{Li}_{0.27}\text{Mg}_{0.12}\text{Al}_{0.55}\text{Cu}_{0.057}$ [21]	<i>hP270</i>	<i>P6_3/mmc</i>	14.116, 14.116, 28.235	4872.4
$\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ [22]	<i>cF480</i>	<i>Fd-3m</i>	19.928, 19.928, 19.928	7913.9

Восемь структурных типов четверных Li-интерметаллидов с $V = 528.4 - 1639.9 \text{\AA}^3$ характеризуются небольшими значениями векторов трансляций $4.390 - 4.941 \text{\AA}$, соответствующим толщине 2D слоя и содержат в элементарных ячейках от 24 атомов в $\text{A}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}$) до 76 в $\text{Ca}_8(\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18})\text{Ge}_8\text{-}oP76$ (табл. 1) [3–22].

Девять кристаллохимически сложных структурных типов интерметаллидов содержат в элементарных ячейках от 100 атомов в $\text{Li}_{20.08}\text{Mg}_{11.92}\text{Zn}_{61.78}\text{Al}_{6.24}$ до 480 атомов в $\text{Li}_{18}\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$ (табл. 1). Из них интерметаллид $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ обладает самой большой последовательностью Вайкоффа из 27 кристаллографически независимых атомов. Кристаллическая структура интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ в [14] представлена в виде каркаса из связанных Ga_{12} -икосаэдров, димеризованных $\text{Li} @ (\text{Cu}, \text{Mg})_{10}\text{Ga}_6$ -икосиоктаэдров, двух 15-вершинников $\text{Li} @ (\text{Cu}, \text{Mg})_9\text{Ga}_6$ и $\text{Li} @ \text{Cu}_3\text{Ga}_{12}$.

В настоящей работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ и $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$. Для $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ установлены два типа каркасообразующих кластеров $K57$ и

K41. Для интерметаллида $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$ установлен кластер-прекурсор K5. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [23–27] 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 [28], 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 кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$ и $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$, приведены в табл. 2 и 3.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. 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 цепи слоя (2-ой уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллическая структура $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$

Параметры гексагональной ячейки: $a = 14.080 \text{ \AA}$, $c = 13.625 \text{ \AA}$, $V = 2339.36 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $P-6m2$ характеризуется элементами точечной симметрии: $-6m2$ ($1a$, $1b$, $1c$, $1d$, $1e$, $1f$), $3m$ ($2g$, $2h$, $2i$), $mm2$ ($3j$, $3k$), m ($6l$, $6m$, $6n$). Порядок группы 12. Значения координационных чисел для атомов Li — 15 (2 атома), 16 (2 атома); для атомов Mg — 12 (1 атом), 16 (6 атомов); для атомов Cu — 12 (3 атома) 13 (1 атом), 14 (3 атома); для атомов Ga — 10 (1 атом), 11 (5 атомов), 12 (3 атома) (табл. 2).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров. Установлено 1319 вариантов разложения на кластерные структуры с числом выделенных кластеров, равным 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 составило 4, 17, 68, 361, 557, 275, 37 соответственно. В табл. 4

Таблица 2. $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}\text{-}hP139$. Координационные последовательности атомов

Атом	Позиция	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Li4	6n	16 50 109 207 344
Li5	2g	16 44 110 226 320
Li6	1f	15 41 107 207 302
Li7	1d	15 41 110 210 314
Mg5	3j	16 53 112 206 362
Mg6	3j	16 53 112 214 354
Mg7	2h	16 49 106 220 353
Mg8	6n	16 51 112 211 360
Mg9	12o	16 54 115 226 372
Mg10	6m	12 48 111 215 352
Mg11	2i	16 49 109 226 368
Cu1	6n	12 48 116 206 330
Cu3	3k	12 48 121 224 340
Cu5	6n	14 53 124 219 346
Cu6	3k	12 50 117 207 334
Cu8	6n	13 49 121 217 342
Ga1	12o	12 49 114 201 320
Ga2	12o	11 46 113 199 318
Ga3	6n	10 45 111 202 312
Ga4	6n	12 47 111 201 323
Ga5	6n	11 46 110 197 314
Ga7	6n	12 50 111 203 333
Ga8	6l	11 45 107 199 323
Ga9	6l	11 43 105 199 324
Ga10	3k	12 46 113 214 330
Ga11	6n	12 48 111 195 318
Ga12	2g	11 52 115 218 335

приведены варианты разложения на кластерные структуры с числом выделенных кластеров, равным 3 и 4.

Определены два типа кристаллообразующих нанокластеров $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$ с внутренним полиэдром Франка–Каспера $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$ и $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$ с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$ (рис. 1а, 1б). Центры кластера-прекурсора $K57$ и $K41$ находятся в частных позициях $1f$ и $1c$ с симметрией $g = -6m2$.

Образование димеров S_3^0 происходит при связывании нанокластеров $K57$ и $K41$ с участием атомов-спейсеров Ga3 и Ga9 (рис. 2).

Таблица 3. $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$. Координационные последовательности атомов

Атом	Позиция	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Li1	4c	12 44 108 207 329
Ca1	4c	15 50 116 210 340
Ca2	4c	15 51 121 216 342
Ge1	4c	9 47 108 203 331
Ge2	4c	9 43 108 194 313
In1	4c	12 49 107 208 327

Таблица 4. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3 и 4 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек и количество атомов в каждой оболочке. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2, ZA3и ZA4

Три структурные единицы
ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li6(2)(1@15@41) ZA3(1c)(3) (0@8@33@80) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li7(2)(1@15@41) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16)
Четыре структурные единицы
ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) ZA1(1a)(1)(0@8) Li6(2)(1@15@41) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) ZA1(1a)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA1(1a)(1)(0@8) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA1(1a)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) ZA2(1b)(1)(0@11) Li7(2)(1@15@41) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(2)(0@11@50) Li6(1)(1@15) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Mg3(1)(1@14) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(2)(0@11@50) Mg3(1)(1@14) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) ZA2(1b)(1)(0@11) Li6(2)(1@15@41) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li7(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li7(1)(1@15) Cu4(1)(1@12) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Li5(1)(1@16) Cu3(1)(1@14) ZA4(1e)(3)(0@8@33@80) ZA3(1c)(1)(0@8) Cu3(1)(1@14) Cu4(1)(1@12) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li6(2)(1@15@41) Li5(1)(1@16) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li6(1)(1@15) Mg2(1)(1@13) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Li5(1)(1@16) Mg3(1)(1@14) ZA4(1e)(1)(0@8) ZA3(1c)(3)(0@8@33@80) Mg3(1)(1@14) Mg2(1)(1@13)

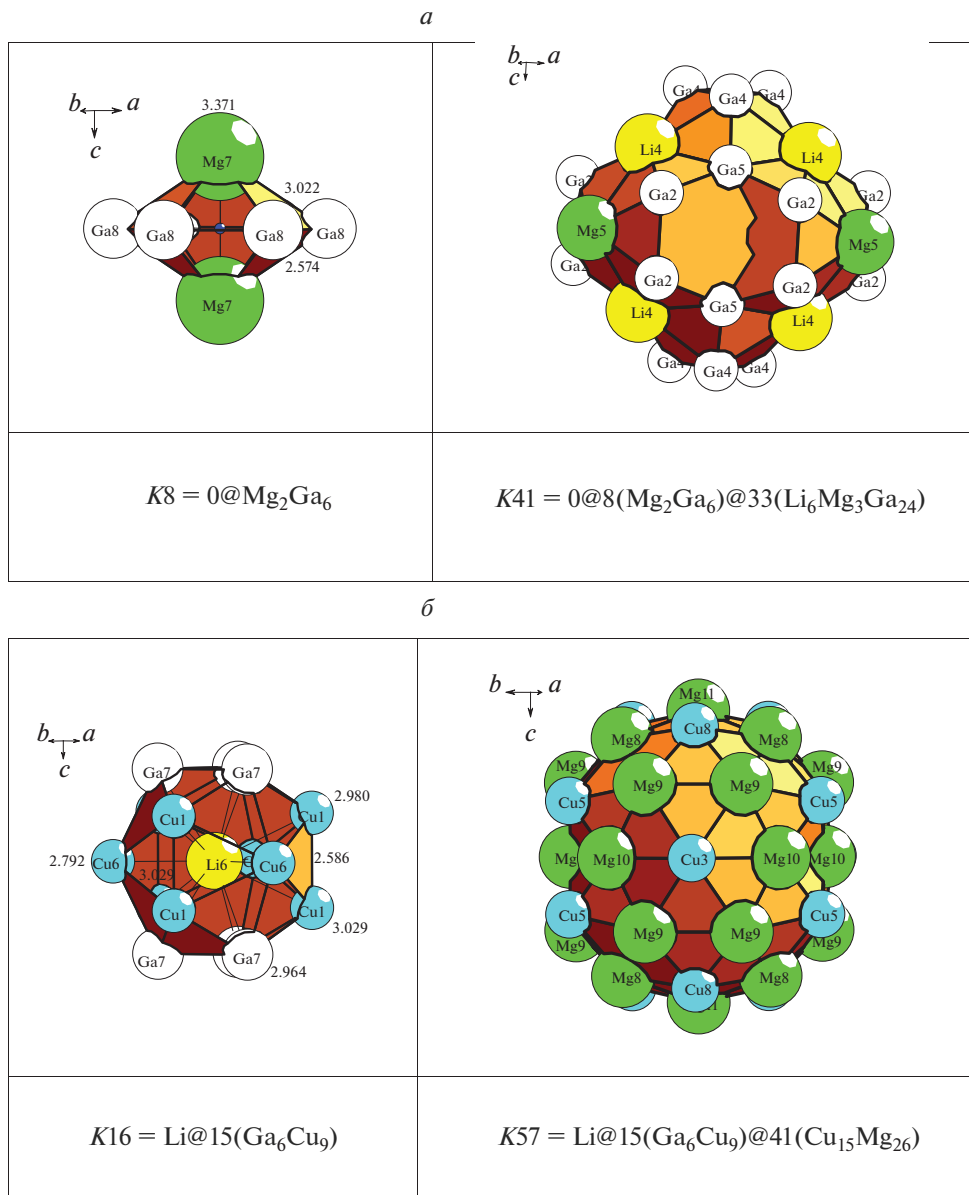


Рис. 1. $Li_{10}Mg_{34}Cu_{24}Ga_{71}$ -*hP139*. Кристаллообразующий нанокластер $K57 = Li@15(Ga_6Cu_9)@41(Cu_{15}Mg_{26})$ с внутренним полиэдром Франка–Каспера $Li@15(Ga_6Cu_9)$ (а) и нанокластер $K41 = 0@8(Mg_2Ga_6)@33(Li_6Mg_3Ga_{24})$ с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды $0@8(Mg_2Ga_6)$ (б).

При образовании первичной цепи S_3^1 связывание димеров S_3^0 осуществляется с участием атомов-спейсеров Li_7 , Mg_6 , Ga_3 , Ga_9 (рис. 3). В первичной цепи S_3^1 расстояние между центрами димеров в направлении оси Z соответствует вектору трансляции $c = 13.625 \text{ \AA}$.

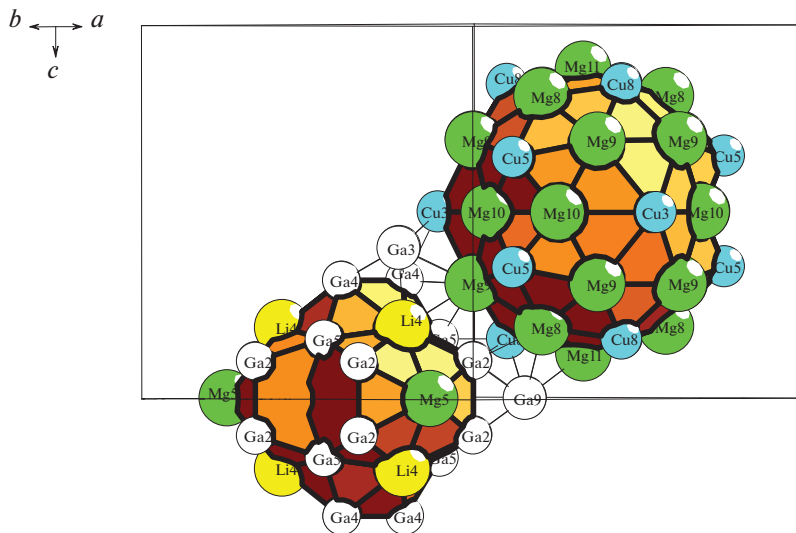


Рис. 2. $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Механизм образования димера при связывании кластеров *K57* + *K41* с участием атомов-спейсеров Ga3, Ga9.

Образование слоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей (рис. 4). На этой стадии в большой полости каркаса с центром в позиции $1b$ (0. 0. $1/2$) происходит локализация сдвоенных LiGa_{13} — полиэдров. Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствует длинам векторов $a = b = 14.080 \text{ \AA}$.

Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Z .

Кристаллическая структура $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*

Параметры ромбической ячейки: $a = 7.251$, $b = 4.438$, $c = 16.902 \text{ \AA}$, $V = 543.9 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа *Pnma* характеризуется элементами точечной симметрии: $g = -1(4a, 4b)$, m (4с). Порядок группы равен 8. В элементарной ячейке находятся 6 кристаллографически независимых атомов в плоскостях m на высоте $1/4$ и $3/4$ (в позициях 4с). Значения координационных чисел для атома Li = 12, атомов Ca — 15, атома In — 12 и атомов Ge — 9 (табл. 3).

Кластер-прекурсор *K5* в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge лежащими в основании бипирамиды на расстояниях 2.806 – $2.954 \text{ \AA}$ и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды (рис. 5). Центр кластера *K5* расположен в позиции $8d$ (0.82, 0.95, 0.09).

Образование димера S_3^0 из кластеров *K5* + *K5* происходит с индексом связанности $P = 7$ (рис. 5). Атомы-спейсеры Ge1 дополнительно связывают кластеры *K5* + *K5* на периферии. Центр димера S_3^0 находится в позиции $4a$ с симметрией $g = -1$.

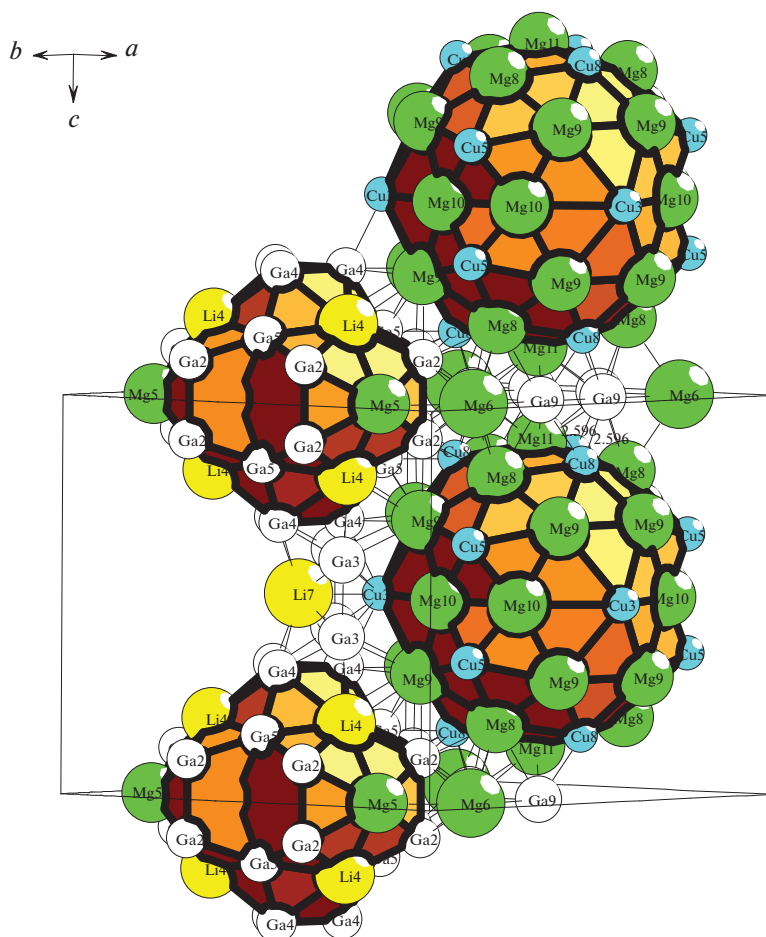


Рис. 3. $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Механизм связывания димеров $K57 + K41$ при образовании первичной цепи с участием атомов-спейсеров Li7, Mg6, Ga3, Ga9.

Образование первичной цепи S_3^1 происходит при связывании димеров $S_3^0 + S_3^0$ в направлении оси X (рис. 5). Центр тяжести тетрамера находится в позиции $4b$ с симметрией $g = -1$. Расстояния между димерами S_3^0 в первичной цепи S_3^1 соответствует вектору трансляции $a = 7.251 \text{ \AA}$.

Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ с индексом связанности $P = 15$ в плоскости XZ . В локальном окружении димера S_3^0 находятся шесть эквивалентных димеров S_3^0 (рис. 6).

Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении кратчайшей оси Y .

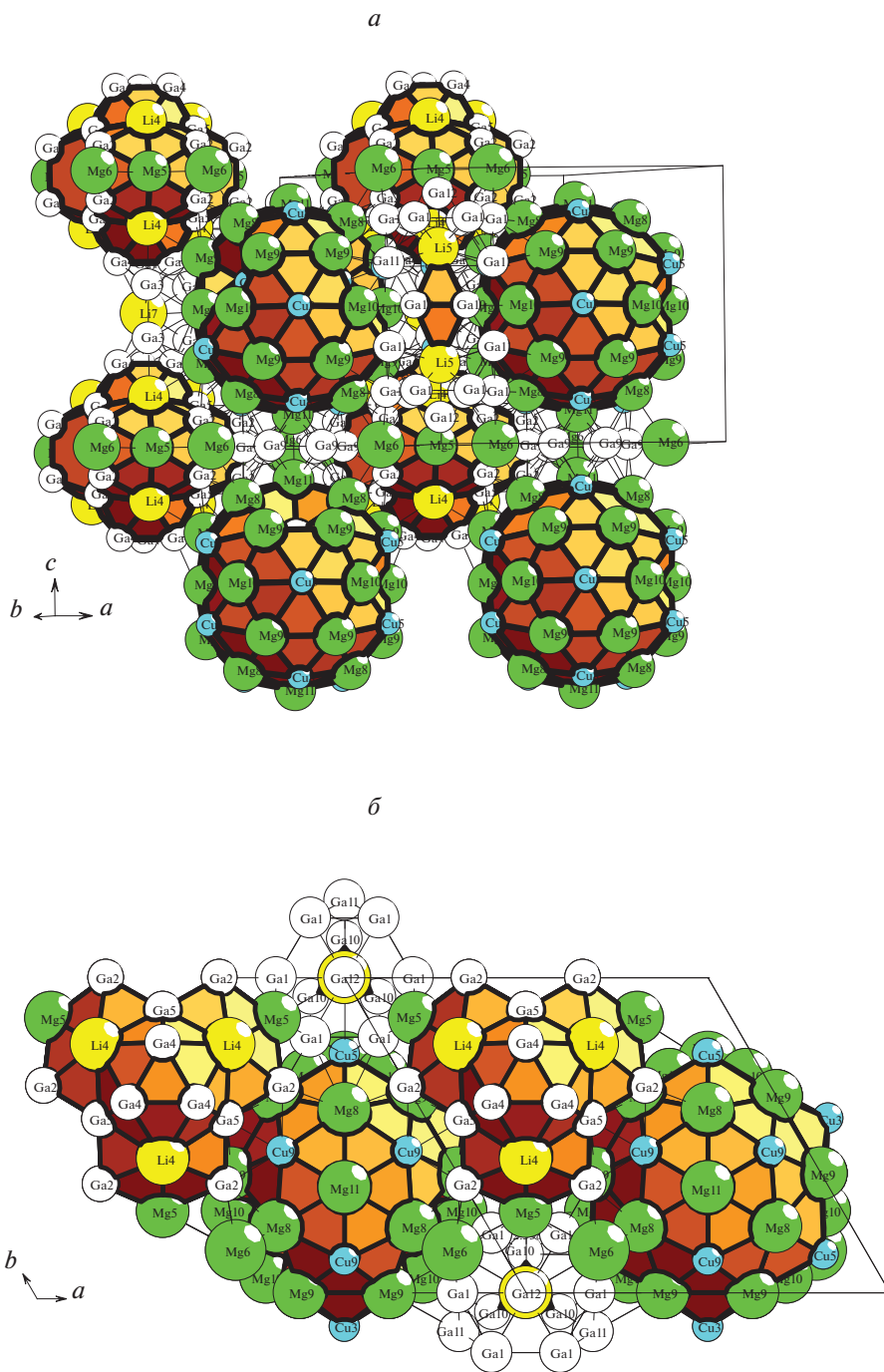


Рис. 4. $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139*. Слой из двух первичных цепей. Показаны двойные LiGa_{13} -полиэдры, расположенные в большой полости каркаса.

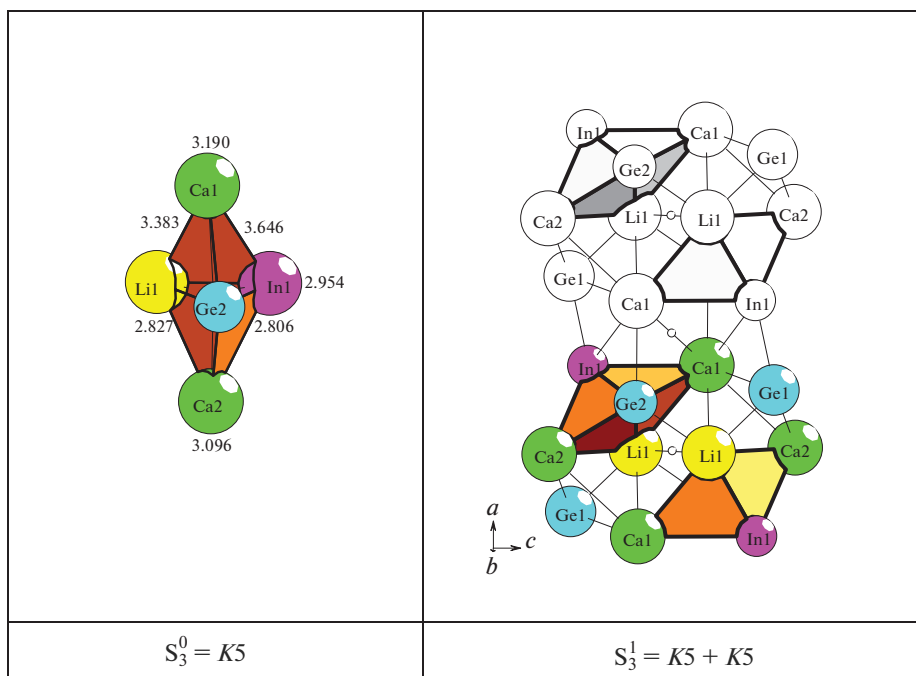


Рис. 5. $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$. Кристаллообразующие кластеры $K5$ (слева) и первичная цепь из димеров $S_3^0 = K5 + K5$ (справа). Показаны атомы-спейсеры Ge1 участвующие в связывании димеров.

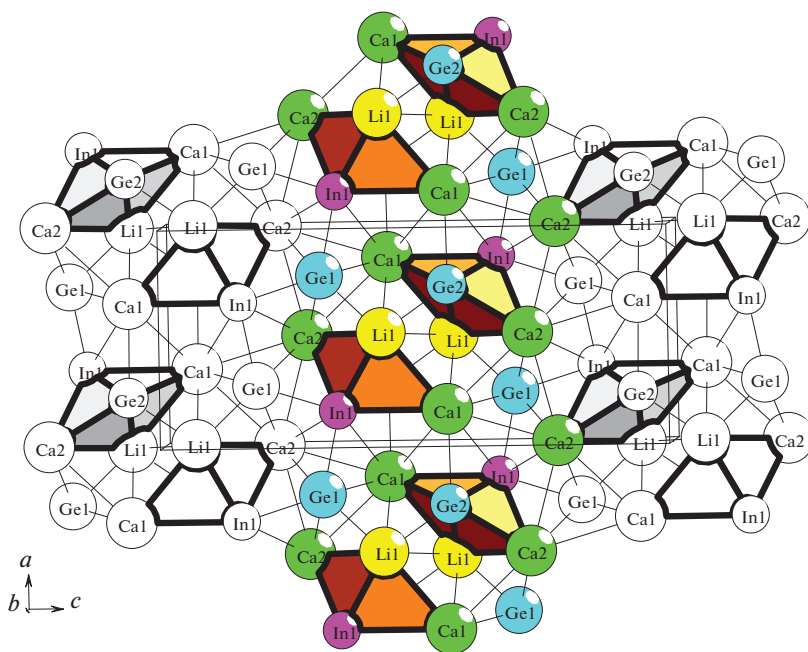


Рис. 6. $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2\text{-}oP24$. Слой из трех первичных цепей. В локальном окружении димера, расположенного в центре, находятся шесть димеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* и $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24*. Для интерметаллида $\text{Li}_{10}\text{Mg}_{34}\text{Cu}_{24}\text{Ga}_{71}$ -*hP139* установлены два типа каркасообразующих нанокластеров $K57 = \text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)@41(\text{Cu}_{15}\text{Mg}_{26})$ с внутренним полиэдром Франка–Каспера $\text{Li}@15(\text{Ga}_6\text{Cu}_9)$ и $K41 = 0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)@33(\text{Li}_6\text{Mg}_3\text{Ga}_{24})$ с внутренним полиэдром в виде гексагональной бипирамиды $0@8(\text{Mg}_2\text{Ga}_6)$. Для интерметаллида $\text{Ca}_2\text{LiInGe}_2$ -*oP24* установлен кластер-прекурсор $K5 = 0@ \text{Ca}_2\text{LiInGe}$ в виде треугольной бипирамиды с атомами Li, In и Ge, лежащими в основании бипирамиды, и атомами Ca, являющимися вершинами бипирамиды.

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).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ). Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. You Tae-Soo, Bobev S. Dytterbium(II) lithium indium(III) digermanide, $\text{Yb}_2\text{LiInGe}_2$ // Acta Crystallographica E. Structure Reports Online 2010. V. 66. P. i43.
4. Mao J.-G., Xu Z.-H., Guloy A.M. Synthesis and crystal structure of $\text{Ae}_2\text{LiInGe}_2$ (Ae = Ca, Sr): new Zintl phases with a layered silicate-like network // Inorg. Chem. 2001. V. 40 P. 4472–4477
5. Xie Qinxing, Nesper R. Structural and electronic characterizaion of Eu_2LiSi_3 , Eu_2LiGe_3 and $\text{Eu}_{(x)}\text{Sr}_{(2-x)}\text{LiGe}_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 1743–1751.
6. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of hexabarium pentamagnesium trilitiumdodecagermanide, $\text{Ba}_6\text{Mg}_{4.9}\text{Li}_{3.1}\text{Ge}_{12}$ // Zeitschrift fuer Kristallographie – New Crystal Structures. 2001. V. 216. P. 505–506.
7. You Tae-Soo, Bobev S. cis-trans Germanium chains in the intermetallic compounds $\text{ALi}_{(1-x)}\text{In}_{(x)}\text{Ge}_2$ and $\text{A}_2(\text{Li}_{(1-x)}\text{In}_{(x)})_2\text{Ge}_3$ (A = Sr, Ba, Eu) – experimental and theoretical studies // J. Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 2895–2902.
8. Remennik S., Xu Chun Jie, Brant R., Meshi L., Shechtman D. Crystal structure of a new quaternary Mg–Zn–Ca–Li phase // Intermetallics 2012. V. 22. P. 62–67.
9. Todorov I., Sevov S.C. Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{Sb}_6$ and $\text{Li}_{13}\text{Ba}_8\text{GaSb}_{12}$ // Zeitschrift fuer Kristallographie. 2006. V. 221. P. 521–526.
10. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of dodecastrontium octadecamagnesium dilithiumicosagermanide, $\text{Sr}_{12}\text{Mg}_{17.9}\text{Li}_{2.1}\text{Ge}_{20}$ // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 1999. V. 214. P. 411–412.
11. Zuercher F., Nesper R. Crystal structure of octacalcium dimagnesium monolithium octasilicide $\text{Ca}_8\text{Mg}_{2.0}\text{Li}_{1.0}\text{Si}_8$ and octacalcium dimagnesium monolithiumoctagermanide $\text{Ca}_8\text{Mg}_{1.82}\text{Li}_{1.18}\text{Ge}_8$ // Z. Kristallogr. New Cryst. Struct. 2001. V. 216. P. 507–509.
12. Makongo Julien P.A., You Tae-Soo, He Hua, Suen Nian-Tzu, Bobev Svilen. New lithium-containing pnictides with 1-d infinite chains of supertetrahedral clusters: synthesis, crystal and electronic structure of $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{Cd}_3\text{Pn}_6$ (Pn = P, As and Sb) // European J. Inorganic Chemistry. 2014. V. 2014. P. 5113–5124.
13. Lee Chishen, Miller G.J. $\text{Li}_{10}\text{Mg}_6\text{Zn}_{31}\text{Al}$ a new intermetallic phase containing buildingblocks for decagonal quasicrystals // Angew. Chem. Int. ed. 2001. V. 40. P. 4740–4742.
14. Lin Qisheng, Corbett J.D. $\text{Li}_{14.7}\text{Mg}_{36.8}\text{Cu}_{21.5}\text{Ga}_{66}$: An intermetallic representative of a type IV clathrate // Inorg. Chem. 2008. V. 47 P. 10825–831.
15. Jeon Beom-Yong, Jeon Jieun, Lee Junseong, Kim Jongsik, You Tae-Soo. Experimental and theoretical investigations for site preference and anisotropic size change of $\text{RE}_{11}\text{Ge}_4\text{In}_{6-x}\text{M}_x$ (RE = La, Ce; M = Li, Ge; x = 1, 1.96) // J. Alloys Compd. 2015. V. 620. P. 269–276.
16. Ganguli A.K., Gupta S., Corbett J.D. New tetragonal structure type for $\text{A}_2\text{Ca}_{10}\text{Sb}_9$ (A = Li, Mg). Electronicvariability around a Zintl phase // Inorganic Chemistry 2006. V. 45. P. 196–200.

17. *Stetskiv Andriy, Rozdzyńska–Kielbik Beata, Pavlyuk Volodymyr.* $\text{TM}_{2.22}\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ and $\text{TMLi}_2\text{Co}_6\text{Sn}_{20}$ stannides as disordered derivatives of the Cr_{23}C_6 structure type // *Acta Crystallographica C*. 2013. V. 69. P. 683–688.
18. *Pavlyuk Nazar, Dmytriv Grygoriy, Pavlyuk Volodymyr, Ehrenberg Helmut.* $\text{Li}_{20}\text{Mg}_6\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$: a new ordered quaternary superstructure to the icosahedral $T\text{-Mg}_{32}(\text{Zn},\text{Al})_{49}$ phase with fullerene-like Al_{60} cluster. // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* 2019. V. 75. P. 168–174.
19. *Lee Chishen, Miller G.J.* Experimental and theoretical studies of elemental site preferences in quasicrystalline approximants (r-phases) within the Li-Mg-Zn-Al system // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 338–345.
20. *Boehme Bodo, Wei Kaya, Bobnar Matej, Prots Yuriy, Burkhardt Ulrich, Baitinger Michael, Nolas George S., Grin Yuri.* A type-II clathrate with a Li-Ge framework. Space Group: $Fd\bar{3}m$ $Z \rightarrow Fd\bar{3}m$. // *Zeitschrift fuer Kristallographie – Crystalline Materials* 2017. V. 232 P. 543–556.
21. *Le Bail A., Leblanc M., Audier M.* Crystalline phases related to the icosahedral Al-Li-Cu phase: A single-crystal X-ray diffraction study of the hexagonal $Z - \text{Al}_{59}\text{Cu}_5\text{Li}_{26}\text{Mg}_{10}$ phase. // *Acta Crystallographica B*. 1991. V. 47. P. 451–457.
22. *Chahine A., Tillard–Charbonnel M., Belin C.* Crystal structure of lithium copper gallium indium ($18/5/31/4$), $\text{Li}_8\text{Cu}_5\text{Ga}_{31}\text{In}_4$. // *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 1995. V. 210. P. 80–80.
23. *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 $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP704}$ // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 42. № 2. С. 94–99.
24. *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.
25. *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.
26. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_n ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
27. *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.
28. *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.