

КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ К3, К4, И К6 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Li}_2\text{OCa}_2\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$, $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ И LiCaSn-hP9

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр. 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 28.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур LiCaSn-hP9 (пр.гр. $P3m1$, $V = 230.36 \text{ \AA}^3$), $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ (пр. гр. $Fm-3m$, $V = 333.56 \text{ \AA}^3$), $\text{Li}_2\text{OCa}_2\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$ (пр. гр. $Cmcm$, $V = 2517.09 \text{ \AA}^3$). Установлены циклические кластеры-прекурсоры К3 – $0@LiCaSn$, участвующие в самосборке кристаллической структуры LiCaSn-hP9 , тетраэдрические кластеры-прекурсоры К4 – для кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ и циклические К3, тетраэдрические К4 и пентагональные пирамиды К6 – для кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{OCa}_2\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$. В самосборке кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{OCa}_2\text{Sn}_{44}\text{-oS92}$ участвуют первичные цепи $S_3^1(A)$ из связанных кластеров К6 и К3, и первичные цепи $S_3^1(B)$ из связанных кластеров К4 и К3. В 2D слое цепь $S_3^1(A)$, обладающая симметрией m , с двух сторон связана с цепями $S_3^1(B)$. Каркасная структура S_3^3 формируется при связывании 2D слоев в направлении $[100]$ и расстояние между эквивалентными 2D слоями определяет значение вектора $a = 4.666 \text{ \AA}$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$ формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li_2CaSn с индексом связанности $P = 8$. Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом $P = 10$. Расстояние между осями первичных цепей из соседних слоев в направлении оси X и Y соответствуют значению параметров кубической ячейки $a = b = 6.935 \text{ \AA}$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида LiCaSn-hP9 формируется в результате связывания циклических металлокластеров LiCaSn с индексом связанности $P = 4$ и 5. Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом связанности $P = 7$. Расстояние между осями первичных цепей соответствует значению параметра гексагональной ячейки $a = 4.94 \text{ \AA}$.

Ключевые слова: самосборка кристаллической структуры, циклические кластер-прекурсоры К3 – $0@LiCa_2$ и $@SnLi_2$, тетраэдры К4 – $0@Li_2CaSn$ и пентагональные пирамиды К6 – $0@Ca_2Sn_2$, К6 – $0@CaSn_5$, интерметаллиды $Li_3Ca_3Sn_3\text{-hP9}$, $Li_2CaSn\text{-cF16}$, $Li_2OCa_2Sn_{44}\text{-oS92}$

DOI: 10.31857/S0132665121030112

ВВЕДЕНИЕ

Образование в двойных системах Li– M интерметаллидов Li_xM_y установлено с участием 22 атомов металлов M , и в тройных системах интерметаллидов $Li_xM_1yM_2z$ с участием 51 атома металла M . Многочисленные двойные Li_xM_y и тройные интерметаллиды $Li_xM_1yM_2z$ образуются с участием атомов Ge, Sn, Al, Ga, In, Ca, Mg, Zn [1, 2]. В тройной системе Li–Ca–Sn установлено образование наибольшего числа (восьми) типов кристаллических структур [3–6].

Кристаллическая структура Li_2CaSn - $cF16$ с пр.гр. $Fm-3m$ [3] относится к многочисленному семейству A_2BC - $cF16$, включающему в себя 44 интерметаллида состава Li_2BC и 4 интерметаллида состава A_2LiC [1, 2]. Интерметаллид Li_9CaSn_6 - $oS68$ [4] имеет только один кристаллохимический аналог Li_9EuSn_6 - $oS68$ [4]. Шесть интерметаллидов не имеют кристаллохимических аналогов: $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}$ - $oS92$, пр. гр. $Cmcm$ [4], $LiCaSn$ - $hP9$, пр.гр. $P3m1$ [5], Ca_4LiSn_6 - $oP44$, пр. гр. $Pbcm$ [6], $Ca_9Li_{6+x}Sn_{13-x}$ - $mS56$ ($x \approx 0.28$), пр.гр. $C2/m$ [6], Ca_2LiSn_3 - $oP18$, пр. гр. $Pmm2$ [6], $Ca_{9-x}Li_2Sn_{10}$ - $mS42$ ($x \approx 0.16$), пр. гр. $C2/m$ [6].

В работе [7] проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов $Li_{36}Ca_4Sn_{24}$ - $oS68$ и $LiMgEu_2Sn_3$ - $oS28$ (пакет программ ToposPro [8]). Определены два кластера-прекурсора $K4 = 0@Li_3Sn$ и $K11 = 0@Li_5CaSn_5$, участвующие в самосборке кристаллической структуры $Li_{36}Ca_4Sn_{24}$ - $oS64$ и два кластера-прекурсора $K3 = 0@EuSn_2$ и $K4 = 0@LiMgEuSn$, осуществляющие самосборку кристаллической структуры $LiMgEu_2Sn_3$ - $oS28$ [4].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $LiCaSn$, Li_2CaSn и $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}$. Установлены кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, и $K6$, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [7, 9–16] 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 ToposPro [7], 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 в 3D-сетках приведены в табл. 1–3, в которых также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы приведен в работах [7, 9]

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР
 $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}$ - $oS92$, Li_2CaSn - $cF16$, И $LiCaSn$ - $hP9$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографи-

Таблица 1. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}-oS92$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	5Ca + 5Sn5	10	36	96	182	276
Li2	3Li + 5Ca + 4Sn	12	43	99	184	296
Li3	1Li + 4Ca + 6Sn	11	46	105	173	302
Ca1	1Li + 2Ca + 10Sn	13	33	104	197	287
Ca2	3Li + 3Ca + 7Sn	13	45	108	191	299
Ca3	4Li + 3Ca + 7Sn	14	47	108	193	312
Ca4	4Li + 3Ca + 8Sn	15	43	101	185	294
Sn1	3Li + 3Ca + 2Sn	8	37	90	177	285
Sn2	1Li + 6Ca + 3Sn	10	44	91	185	298
Sn3	1Li + 6Ca + 2Sn	9	37	92	193	279
Sn4	5Li + 3Ca + 1Sn	9	39	96	167	279
Sn5	2Li + 6Ca + 3Sn	11	46	101	185	306
Sn6	1Li + 6Ca + 2Sn	9	41	83	174	274

Таблица 2. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Li_2CaSn-cF16$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	6Li + 4Ca + 4Sn	14	50	110	194	302
Ca1	8Li + 6Sn	14	50	110	194	302
Sn1	8Li + 6Ca	14	50	110	194	302

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $LiCaSn-hP9$

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Li1	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Li2	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Li3	6Ca + 4Sn4	10	47	97	179	275
Ca1	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Ca2	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Ca3	6Li + 2Ca + 6Sn	14	44	104	176	278
Sn1	5Li + 6Ca	11	45	98	179	275
Sn2	4Li + 6Ca + 1Sn	11	45	98	179	275
Sn3	3Li + 6Ca = 1Sn	10	47	97	179	275

ческом пространстве [7, 9–11]. 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 (3-й уровень).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}$ -*oS92*

Кристаллографические данные

Параметры ромбической ячейки: $a = 4.666$, $b = 17.059$, $c = 31.619$ Å, $V = 2\,517.09$ Å³. Пространственная группа *Stct* (по. 63) с элементами точечной симметрии: $g = 2/m$ ($4a$, $4b$), $m2m$ ($4c$), -1 ($8d$), 2 ($8e$), m ($8f$, $8g$). Порядок группы равен 16.

В элементарной ячейке находятся 13 кристаллографически независимых атома, лежащих в двух плоскостях (100) на высотах $x = 0$ и 0.5 . Из них в позиции $4c$ – Li1, Ca1, Sn3, Sn4, остальные 9 атомов – в позиции $8f$.

В табл. 1 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Атомы Ca характеризуются КЧ = 13, 14, 15 (два атома), атомы Li – 10, 11, и 12, атомы Sn – 8, 9 (три атома), 10, 11.

Установлены три типа кластеров-прекурсоров К3, К4 и К6 (рис. 1) участвующих в самосборке кристаллической структуры.

Кластер-прекурсор К6

Полиэдрический кластер-прекурсор $\text{K6} = 0@CaSn_5$ с симметрией m представляет собой пентагональную пирамиду (рис. 1). Центр кластера К6 находится в позиции $8g$ (0.08, 0.35, 3/4). Такой же кластер-прекурсор CaSn_5 установлен в кристаллической структуре $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS68* [7].

Кластер-прекурсор К4

Кластер $\text{K4} = 0@4Ca_2Sn_2$ является тетраэдром (рис. 1). Центр кластера К4 находится в позиции $16h$ (0.25, 0, 0.57). Такой же тип кластера $\text{K4} = 0@4LiMgEuSn$ или $0@Li_3Sn$ установлен в кристаллических структурах $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* и $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}$ -*oS68* [7].

Кластер-прекурсор К3

Кластеры К3 имеют химический состав LiCa_2 и SnLi_2 (рис. 1). Центры кластеров находятся в позиции $16h$ с координатами (0.17, 0.08, 0.75) и (0.17, 0.24, 0.57) соответственно. Такой же тип кластера $\text{K3} = 0@3(\text{EuSn}_2)$ установлен в кристаллической структуре $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$ -*oS28* [7].

Самосборка первичных цепей S_3^1

Два типа первичных цепей участвуют в самосборке кристаллической структуры: S_3^1 (А) из связанных кластеров К6 и К3 и S_3^1 (В) из связанных кластеров К4 и К3 (рис. 2).

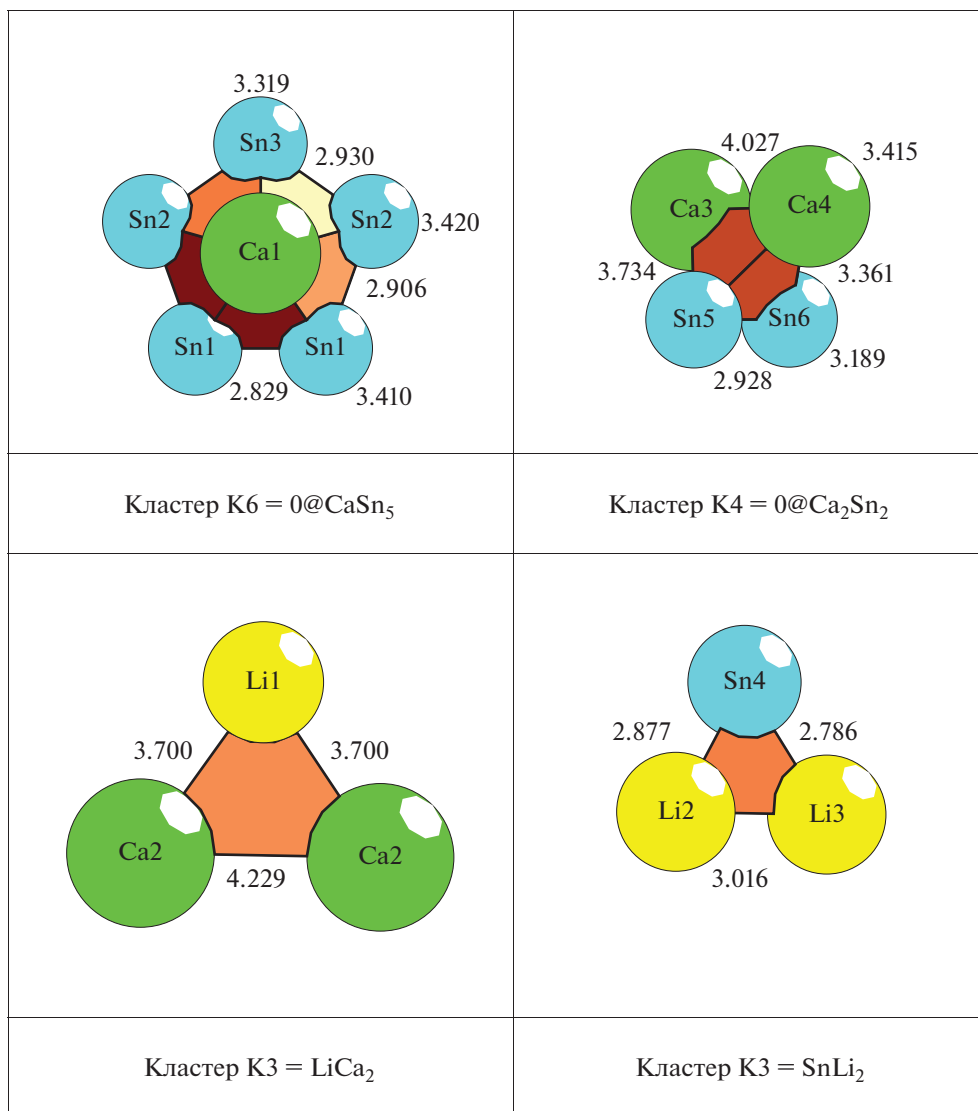


Рис. 1. $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-}oS92$. Кластеры-прекурсоры К6, К4 и К3.

Самосборка слоя S_3^2

Слой образован из цепи $S_3^1(\text{A})$, обладающей плоскостью симметрии m , и с двух сторон связан с цепями $S_3^1(\text{B})$. В направлении $[001]$ такие слои из трех цепей $S_3^1(\text{B})\text{--}S_3^1(\text{A})\text{--}S_3^1(\text{B})$ связаны центром симметрии $-1(0.25, 0.25, 0.5)$ (рис. 3).

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев S_3^2 . Расстояние между слоями S_3^2 соответствуют кратчайшему значению параметра ячейки $a = 4.666 \text{ \AA}$.

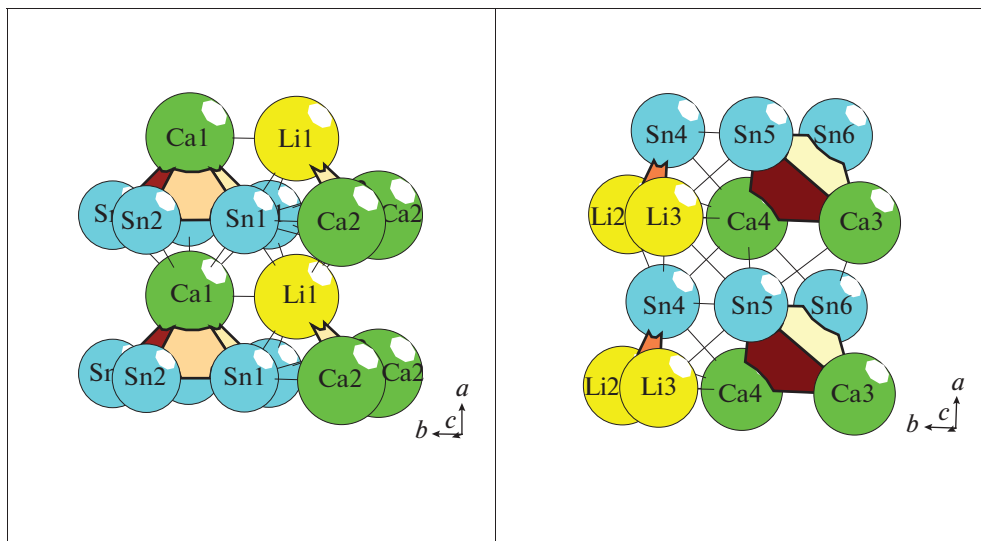


Рис. 2. $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS}_{92}$. Слева – первичная цепь $S_3^1(A)$ из кластеров К6 и К3, справа – первичная цепь $S_3^1(B)$ из кластеров К4 и К3.

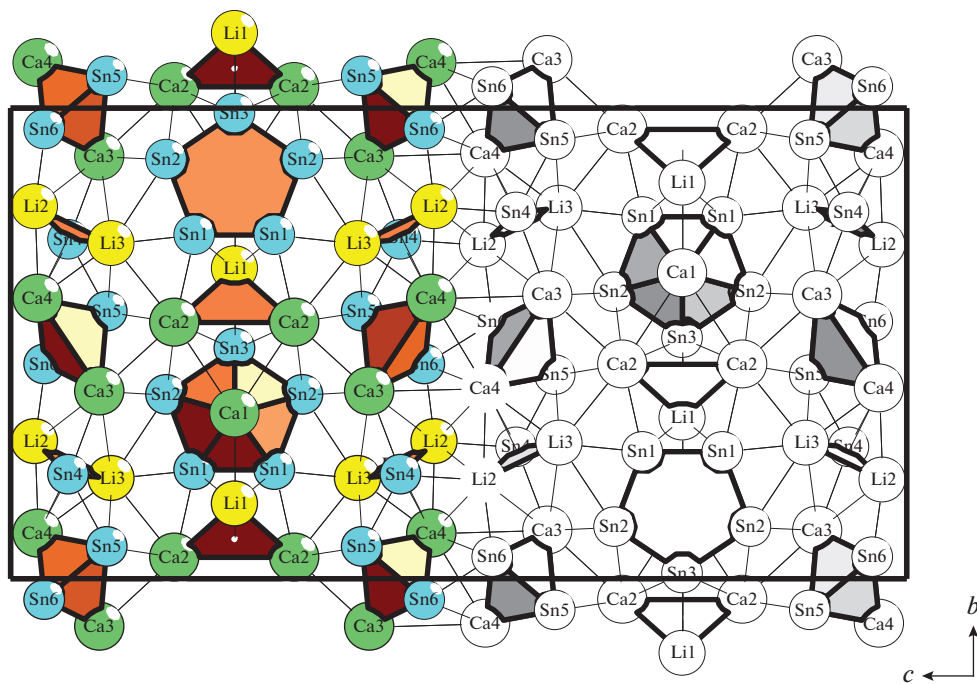


Рис. 3. $\text{Li}_{20}\text{Ca}_{28}\text{Sn}_{44}\text{-oS}_{92}$. Механизм связывания слоев из цепей $S_3^1(B)$ – $S_3^1(A)$ – $S_3^1(B)$ в направлении $[001]$.

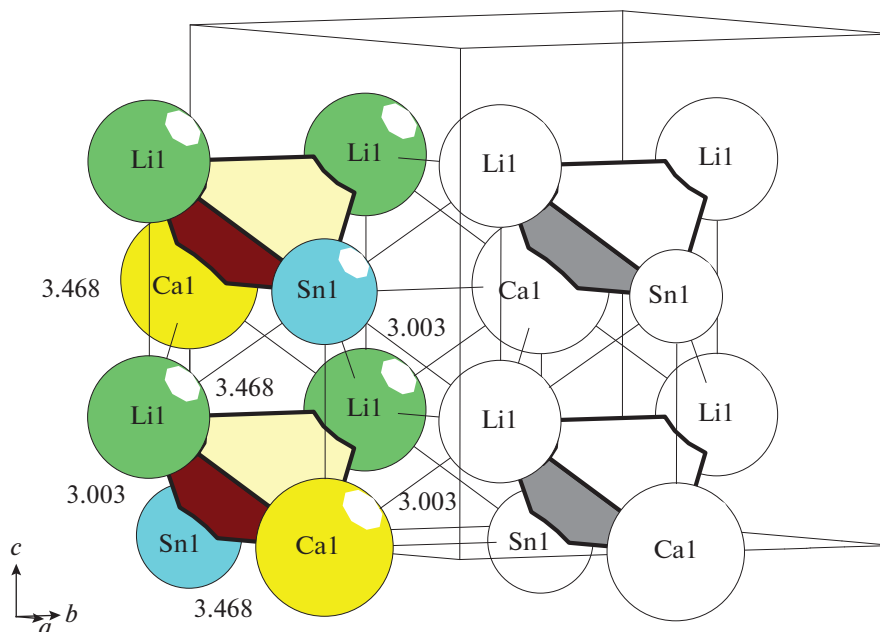


Рис. 4. $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$. Самосборк слоя S_3^2 из первичных цепей S_3^1 .

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Li}_2\text{CaSn-cF16}$

Кристаллографические данные

Параметр кубической ячейки: $a = 6.935 \text{ \AA}$, $V = 333.56 \text{ \AA}^3$, $Z = 4 (\text{Li}_2\text{CaSn})$. Пространственная группа $Fm-3m$ (по. 225) с точечной симметрией: $g = m-3m (4a, 4b), -43m (8c), mmm (24d), 4mm (24e)$, и др. Порядок группы равен 192. В элементарной ячейке находятся 3 кристаллографически независимых атома в позиции $4a - \text{Sn1}$, $4b - \text{Ca1}$, $8c - \text{Li}$.

В табл. 2 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Все атомы Li, Ca, Sn характеризуются КЧ = 14.

Кластер-прекурсор К4

Тетраэдрический кластер-прекурсор $K4 = 0@Li_2CaSn$ с симметрией m (рис. 4) занимает позицию $96j (3/4, 1/2, 1/8)$.

Самосборка первичных цепей S_3^1

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li_2CaSn с индексом связанности $P = 8$. Удвоенное расстояние между центрами металлокластеров определяет значение вектора трансляции $c = 6.935 \text{ \AA}$ (рис. 4).

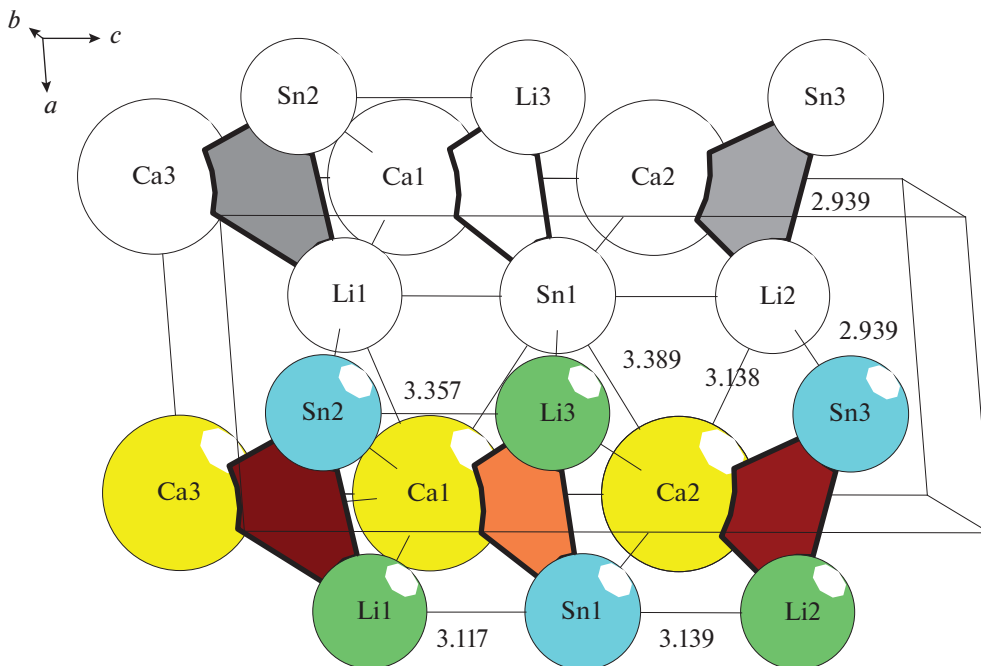


Рис. 5. LiCaSn-*hP9*. Стадия самосборки слоя S_3^2 из первичных цепей S_3^1 .

Самосборка слоя S_3^2

Образование слоя S_3^2 происходит за счет связывания параллельно расположенных цепей с индексом $P = 10$ (рис.4).

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев. Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров кубической ячейки $a = b = 6.935 \text{ \AA}$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА LiCaSn-*hP9*

Кристаллографические данные

Параметры гексагональной ячейки: $a = 4.940$, $c = 10.900 \text{ \AA}$, $V = 230.36 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$ (LiCaSn). Пространственная группа $P3m1$ (но. 156) с элементами точечной симметрии: $g = 3m$ ($1a$, $1b$, $1c$), m ($3d$). Порядок группы равен 6. В элементарной ячейке находятся 9 кристаллографически независимых атомов: 3Ca, 3Li, 3Sn в позициях $1a$, $1b$, $1c$.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Ca, Li, Sn и значения их координатных последовательностей в 3D атомной сетке. Все атомы Li характеризуются КЧ = 10, атомы Ca – 14, атомы Sn – 11 и 10.

Кластер-прекурсор К3

Три кристаллографически независимых циклических кластера-прекурсора $K3 = 0@LiCaSn$ расположены в позициях $6c$ (рис. 5).

Самосборка первичных цепей S_3^1

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания циклических металлокластеров $LiCaSn$ с индексами связанности $P = 4$ и 5 . (рис. 5).

Самосборка слоя S_3^2

Образование слоя S_3^2 происходит связыванием параллельно расположенных цепей с индексом $P = 7$ (рис. 5). Расстояние между осями первичных цепей соответствует значению параметра гексагональной ячейки $a = 4.940 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3

Каркас структуры S_3^3 формируется за счет упаковки слоев. Расстояние между осями первичных цепей из соседних слоев соответствуют значению параметра гексагональной ячейки $b = 4.940 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $LiCaSn-hP9$, $Li_2CaSn-cF16$, $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}-oS92$. Установлены циклические кластеры-прекурсоры $K3 - 0@LiCaSn$, участвующие в самосборке кристаллической структуры $LiCaSn-hP9$, тетраэдрические кластеры-прекурсоры $K4$ – для кристаллической структуры $Li_2CaSn-cF16$, а также циклические $K3$, тетраэдрические $K4$ и пентагональные пирамиды $K6$ – для кристаллической структуры $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}-oS92$. Самосборка кристаллической структуры $Li_{20}Ca_{28}Sn_{44}-oS92$ происходит с участием первичных цепей $S_3^1(A)$ из связанных кластеров $K6$ и $K3$ и первичных цепей $S_3^1(B)$ из связанных кластеров $K4$ и $K3$. В 2D слое цепь $S_3^1(A)$, обладающая симметрией m , с двух сторон связана с цепями $S_3^1(B)$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида $Li_2CaSn-cF16$ формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Li_2CaSn с индексом связанности $P = 8$. Первичная цепь S_3^1 интерметаллида $LiCaSn-hP9$ формируется в результате связывания циклических металлокластеров $LiCaSn$ с индексами связанности $P = 4$ и 5 .

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

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. *Stoiber Dominik, Bobnar Matej, Hoehn Peter, Niewa Rainer*. Lithium alkaline earth tetrelides of the type Li_2AeTt (Ae = Ca, Ba, Tt = Si, Ge, Sn, Pb): synthesis, crystal structures and physical properties // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 2017. V. 72. P. 847–853.
4. *Todorov I., Sevov S.C.* Heavy-metal aromatic and conjugated species: rings, oligomers, and chains of tin in $\text{Li}_{(9-x)}\text{EuSn}_{(6+x)}$, $\text{Li}_{(9-x)}\text{CaSn}_{(6+x)}$, $\text{Li}_5\text{Ca}_7\text{Sn}_{11}$, $\text{Li}_6\text{Eu}_5\text{Sn}_9$, $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3$, and $\text{LiMgSr}_2\text{Sn}_3$ // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 5361–5369.
5. *Mueller W., Voltz R.* Eine neue Variante des CaIn_2 -Gitters: Zur Kenntnis der Phase $\text{Ca}_0.95\text{Li}_{1.05}\text{Sn}$ // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1974. V. 29. P. 163–165.
6. *Ovchinnikov Alexander, Bobev Svilen*. Multifaceted Sn–Sn bonding in the solid state. Synthesis and structural characterization of four new Ca–Li–Sn compounds // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. P. 14398–14407.
7. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster-Precursors and Self-Assembly $\text{Li}_{36}\text{Ca}_4\text{Sn}_{24}\text{-oS64}$ and $\text{LiMgEu}_2\text{Sn}_3\text{-oS28}$ Crystalline Structures // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. № 6. P. 441–447.
8. *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.
9. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors $\text{K64} = 0@8(\text{Sn}_4\text{Ba}_4)@56(\text{Na}_4\text{Sn}_{52})$ and $\text{K47} = \text{Na}@52\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}$ in the Crystal Structure of $\text{Na}_{52}\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}\text{-cF540}$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. № 6. P. 448–454.
10. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_mM_n (M = 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.
11. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n (M = 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. No. 4. P. 539–545.
12. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Li_kM_n (M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.
13. *Ковальчук М.В., Алексеева О.А., Благов А.Е., Илюшин Г.Д.* Исследование структуры кристаллообразующих растворов дигидрофосфата калия $\text{K}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (тип КДР) на основе моделирования кластеров прекурсоров и по данным малоуглового рассеяния // *Кристаллография*. 2019. Т. 64. Вып. 1. С. 10–14.
14. *Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: 124-Atom Cluster $0@12@32@80$ and 44-Atom Cluster $0@12@32$ for the Self-Assembly of $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$ Crystal Structure // *Crystallography Reports*. 2019. V. 64. № 6. P. 857–861.
15. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-mP56}$, $\text{Rb}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP30}$, $\text{Cs}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP60}$, $\text{Rb}_3(\text{Rb}_4)\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-oP84}$, $(\text{Cs}_4)(\text{Cs}_6)(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-hP24}$, $\text{Rb}_9\text{O}_2\text{-mP22}$, $(\text{Rb}_3)(\text{Rb}_9\text{O}_2)\text{-hP28}$, and $(\text{Rb}_2\text{O})_3(\text{Rb}_{13})\text{-cF176}$ // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. № 12. P. 1590–1598.
16. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Three-Layer Cluster Precursor $\text{K136} = 0@Zn_{12}@32(\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{12})@92(\text{Zr}_{12}\text{Zn}_{80})$ and a New Two-Layer Cluster Precursor $\text{K30} = 0@Zn_6@Zn_{24}$ in the Crystal Structure of $\text{Zr}_6\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{128}\text{-cP154}$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. № 6. P. 455–460.