

**САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: НОВЫЕ
КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$ И $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$, КЛАСТЕРНЫЕ
ПРЕКУРСОРЫ $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$ И $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЕ $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$, И КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$**

© 2023 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, Г. Д. Илюшин^{2, **}

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

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

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 кристаллических структур интерметаллидов $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$ ($a = 4.551 \text{ \AA}$, $b = 22.086 \text{ \AA}$, $c = 13.275 \text{ \AA}$, $V = 13.275 \text{ \AA}^3$, $Cmcm$), $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$ ($a = 4.380 \text{ \AA}$, $b = 24.550 \text{ \AA}$, $c = 10.540 \text{ \AA}$, $V = 1144.11 \text{ \AA}^3$, $Cmcm$), и $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$ ($a = b = 4.053 \text{ \AA}$, $c = 23.282 \text{ \AA}^3$, $I4_1/amd$). Для интерметаллида $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$ установлены два новых каркасообразующих кластера: $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$ с симметрией m в виде связанных 5-ных колец Li_3Ge_2 и Li_4Ge , с атомами Li, расположенными в центре 5-ных колец, и $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})(\text{Li}_3)_2$ с симметрией m в виде связанных 3-ных колец $(\text{Li}_3)(\text{GeLi}_2)(\text{Li}_3)$. Для интерметаллида $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$ установлены два новых каркасообразующих кластера: $K11 = 0@11(\text{LiLi}_5)(\text{Ge}_5)$ с симметрией m в виде 5-ных колец Ge_5 (лежащих в основании пирамиды), которые связаны с 5-атомами Li, лежащими в одной плоскости с атомом Li (вершиной пирамиды) и $K6 = 0@6(\text{GeLi}_3)$ с симметрией m в виде двоянных тетраэдров Li_3Ge , имеющих общее ребро LiGe. Для интерметаллида $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$ установлен каркасообразующий кластер $K6 = 0@6(\text{Ge}_3\text{Li}_3)$ с симметрией 2 в виде двоянных тетраэдров Li_2Ge_2 , имеющих общее ребро LiGe. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$ из кластерных прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}-oC84$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}-oC68$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}-tI24$, самосборка кристаллических структур, кластерные прекурсоры $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$, $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})$, $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$ и $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$, $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$

DOI: 10.31857/S0132665122600662, **EDN:** CGQPBO

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах А–В с участием атомов щелочных металлов А – Li, Na, K, Rb, Cs установлена кристаллизация около 350 интерметаллидов. В образовании 126 интерметаллидов Li_nM_k и 71 интерметаллидов Na_nM_k принимают участие 22 и 18 атомов

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов Li_nGe_m . Выделены значения векторов трансляций (менее 5 Å), соответствующих размеру двухслойного пакета

Интерметаллид	$q = \text{Li}/\text{Ge}$	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
$\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$ [3]	4.25	<i>Cmcm</i> (63)	4.551 , 22.086, 13.275	1334.4
$\text{Li}_{17}\text{Ge}_4\text{-cF420}$ [3]	4.25	<i>F-43m</i> (216)	18.852, 18.852, 18.852	6700.1
$\text{Li}_{15}\text{Ge}_4\text{-cI76}$ [4]	3.75	<i>I-43d</i> (220)	10.720, 10.720, 10.720	1231.9
$\text{Li}_{28}\text{Ge}_8\text{-oC36}$ [5]	3.5	<i>Cmmm</i> (65)	9.240, 13.210, 4.630	565.1
$\text{Li}_9\text{Ge}_4\text{-oC52}$ [6]	2.25	<i>Cmcm</i> (63)	4.490 , 7.870, 24.440	863.6
$\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ [7]	1.83	<i>Cmcm</i> (63)	4.380 , 24.550, 10.640	1144.1
$\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{-oP152}$ [8]	1.71	<i>Pnma</i> (62)	8.667, 19.931, 14.516	2507.5
$\text{Li}_3\text{Ge}_3\text{-tI24}$ [9]	1	$I4_1/amd$ (141)	4.053 , 4.053 , 23.282	382.4
LiGe-tI32 [10]	1	$I4_1/a$ (88)	9.750, 9.750, 5.780	549.5
$\text{Li}_7\text{Ge}_{12}\text{-mP78}$ [11]	0.58	<i>P2/n</i> (13)	11.526, 8.031, 15.354	1421.2

M [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов Li_nM_k образуется с участием атомов $M = \text{Ge}, \text{Al}, \text{и Ni}$.

В системе Li-Ge установлена кристаллизация десяти интерметаллидов Li_nGe_k с областью изменения значений $q = \text{Li}/\text{Ge} = 0.58\text{--}4.25$ и $V = 382.4\text{--}6700.1 \text{Å}^3$ (табл. 1). Пять кристаллических структур имеют небольшие значения векторов трансляций 4.053–4.551 Å, соответствующих размеру двухслойного пакета, и содержат в элементарных ячейках от 24 атомов в $\text{Li}_3M_3\text{-tI24}$ до 84 атомов в $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$ (табл. 1) [3–11]. Кристаллические структуры $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$ [3], $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$ [7], $\text{Li}_{12}\text{Ge}_7\text{-oP152}$ [8], LiGe-tI32 [10], $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}\text{-mP78}$ [11] не имеют кристаллохимических аналогов.

В системе Na-Ge установлена кристаллизация четырех интерметаллидов Na_nGe_k с областью изменения значений $q = \text{Na}/\text{Ge} = 1\text{--}8, 5$ и $V = 779.7\text{--}11\,764.4 \text{Å}^3$ (табл. 2) [12–15]. Из них только $\text{NaGe}_{3,25}\text{-hP44}$ с пр. группой *P6/m* (не имеющий кристаллохимических аналогов) имеет значение вектора трансляций 3.967 Å, соответствующего размеру двухслойного пакета.

В настоящей работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллида $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC84}$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

Таблица 2. Кристаллохимические данные интерметаллидов Na_nGe_m

Интерметаллид	Na/Ge	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å, углы, °	$V, \text{Å}^3$
$\text{Na}_4(\text{Ge}_4)\text{-}mP32$ [12]	1	$P 2_1/c$ (14)	12.363, 6.659, 11.478; $\beta = 120.22$	816.4
$\text{Na}_{12}(\text{Ge}_4)_2\text{Ge}_9\text{-}mP464$ [13]	1.42	$P 2_1/c$ (14)	22.117, 12.803, 41.557; $\beta = 91.31$	11764.4
$\text{NaGe}_{3,25}\text{-}hP44$ [14]	3.25	$P 6/m$ (175)	15.064, 15.064, 3.967	779.7
$\text{Na}_{16-x}\text{Ge}_{136-c}\text{-}cF152$ [15]	8.5	$Fd\text{-}3m$ (227)	15.216, 15.216, 15.216	3522.7

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [21], 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 $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-}tI24$, приведены в табл. 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 кластеров-прекурсоров, образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор кластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

При моделировании кристаллической структуры определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве XYZ , т.е. восстанавливается симметрично-топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю) программу конвергентной кластерной самосборки. Алгоритм самосборки трехмерной структуры реализуется в соответствии с универсальным принципом максимального (комплементарного) связывания кластеров-прекурсоров при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

Кристаллическая структура $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$.

Пространственная группа *Стст* характеризуется элементами точечной симметрии: $2/m$ (4a, 4b), $m2m$ (4c), $-1(8d)$, $2(8e)$, $m(8f)$, и $m(8g)$.

Таблица 3. Координационные последовательности атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
Li ₆₈ Ge ₁₆ -oC84	Li1	10Li + 4Ge	14	45	104	197	314
	Li2	10Li + 3Ge	13	47	114	198	324
	Li3	11Li + 3Ge	14	48	110	198	318
	Li4	9Li + 2Ge	11	46	112	193	313
	Li5	11Li + 3Ge	14	51	110	202	316
	Li6	8Li + 1Ge	9	44	108	191	316
	Li8	10Li + 3Ge	13	49	114	202	323
	Li9	12Li + 2Ge	14	51	111	202	317
	Li10	8Li + 4Ge	12	46	105	191	302
	Li11	9Li + 3Ge	12	51	112	200	314
	Li12	10Li + 3Ge	13	48	111	201	313
	Ge1	12Li	12	45	112	193	307
	Ge2	13Li	13	45	100	188	310
	Ge3	12Li	12	49	108	195	308
	Li ₄₄ Ge ₂₄ -oC68	Li1	8Li + 4Ge	12	45	107	178
Li2		7Li + 4Ge	11	43	100	182	275
Li3		8Li + 5Ge	13	47	98	176	286
Li4		7Li + 5Ge	12	40	96	170	276
Li5		5Li + 10Ge	15	44	102	179	282
Li6		5Li + 5Ge	10	40	97	175	273
Li7		7Li + 4Ge	11	41	97	173	282
Ge1		8Li + 2Ge	10	41	96	178	271
Ge2		10Li + 2Ge	12	44	98	179	287
Ge3		8Li + 2Ge	10	43	89	174	280
Li ₃ Ge ₃ -tI24	Ge4	11Li	11	42	96	179	274
	Li1	4Li + 8Ge	12	42	92	162	252
	Li2	4Li + 8Ge	12	42	92	162	252
	Ge1	8Li + 4Ge	12	42	92	162	252
	Ge2	8Li + 4Ge	12	42	92	162	252

В элементарной ячейке все атомы находятся в частных позициях в двух плоскостях (100) на высоте 0 и 0.5. Из них в позиции 4c ($m2m$) – атомы Li1–Li6, Ge1, Ge, и в позиции 8f(m) – атомы Li8–Li12, Ge3.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Li и Ge и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Значения координационных чисел для атомов Li – 9 (1 атом), 11 (1 атом), 12 (2 атома), 13 (3 атома), 14 (4 атома); для атомов Ge – 12 (2 атома), 13 (1 атом).

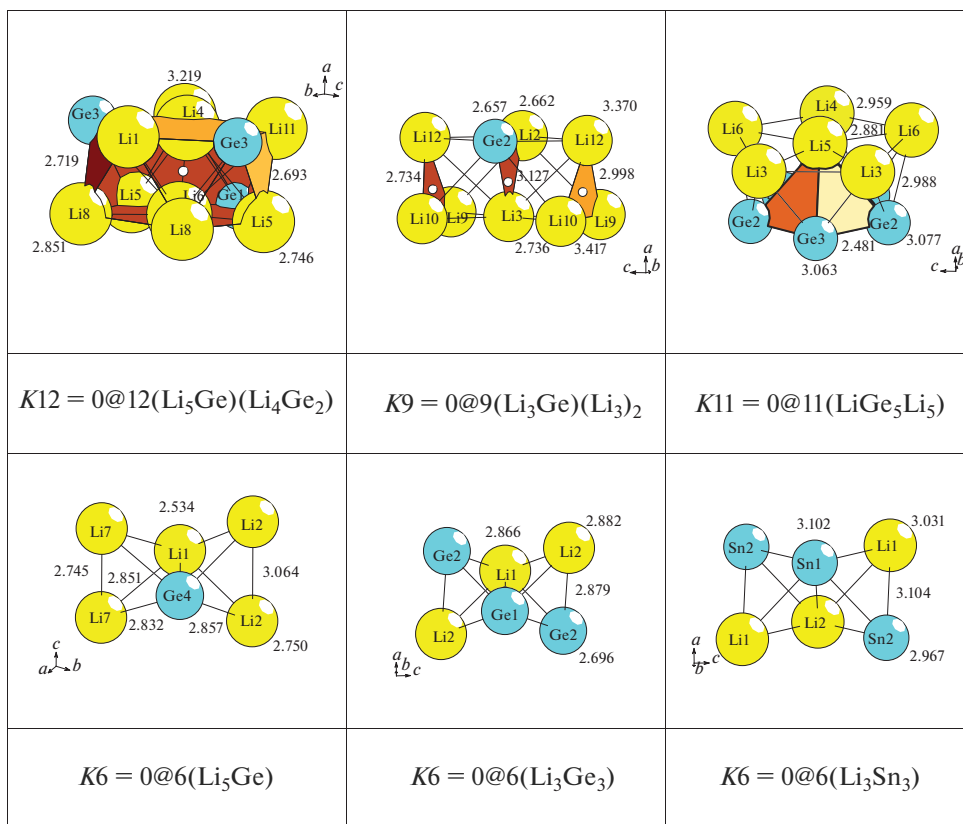


Рис. 1. $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$ и $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$. Кластерные прекурсоры S_3^0 .

Для интерметаллида $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}oC84$ установлены два новых каркасообразующих кластера: $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$ с симметрией m в виде связанных 5-ных колец Li_3Ge_2 и Li_4Ge , с атомами Li, расположенными в центре 5-ных колец, и $K9 = 0@9(\text{Li}_3\text{Ge})(\text{Li}_3)_2$ с симметрией m в виде трех связанных 3-ных колец $(\text{Li}_3)(\text{GeLi}_2)(\text{Li}_3)$ (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера S_3^0 из кластеров $K12 + K9$ происходит с индексом связанности $P_c = 10$ (рис. 2). Образование тетрамера S_3^1 происходит при связывании димеров $S_3^0 + S_3^0$ ($g = -1$) (рис. 2). Образование октамера S_3^2 происходит при связывании тетраметров $S_3^1 + S_3^1$ ($g = -1$) (рис. 3). Каркасная структура S_3^3 формируется при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении $[100]$ (рис. 3). Расстояние между слоями определяет длину вектора $a = 4.551 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-}oC68$

В элементарной ячейке все атомы находятся в частных позициях пространственной группы $Smct$ в двух плоскостях (100) на высоте 0 и 0.5. Из них в позиции $4c$ ($m2m$) – атомы Li2, Li3, Li6, Ge1, Ge2, и в позиции $8f$ (m) – атомы Li1, Li4, Li5, Ge3, Ge4.

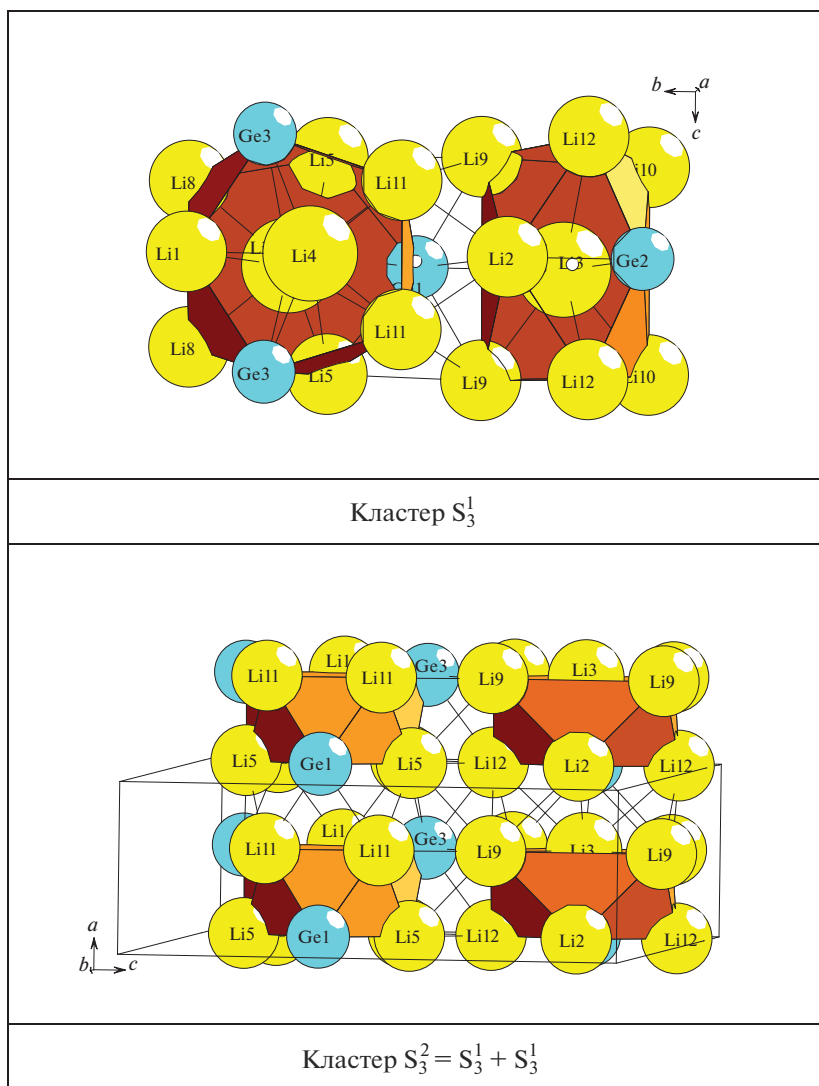


Рис. 2. $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-oC}_{84}$. Кластеры S_3^1 и S_3^2 .

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов Li и Ge и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Значения координационных чисел для атомов Li – 10 (1 атом), 11 (2 атома), 12 (2 атома), 13 (1 атом), 15 (1 атом); для атомов Ge – 10 (2 атома), 11 (1 атом), 12 (1 атом).

Кластерный прекурсор $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_3)$ с центром в позиции $8g (1/4, 0.36, 3/4)$ представляет собой 5-ные кольца Ge_5 (лежащие в основании пирамиды), связанные с 5-атомами Li, лежащими в одной плоскости с атомом Li (вершиной пирамиды) (рис. 1). Максимальная симметрия кластера K11 соответствует некристаллографиче-

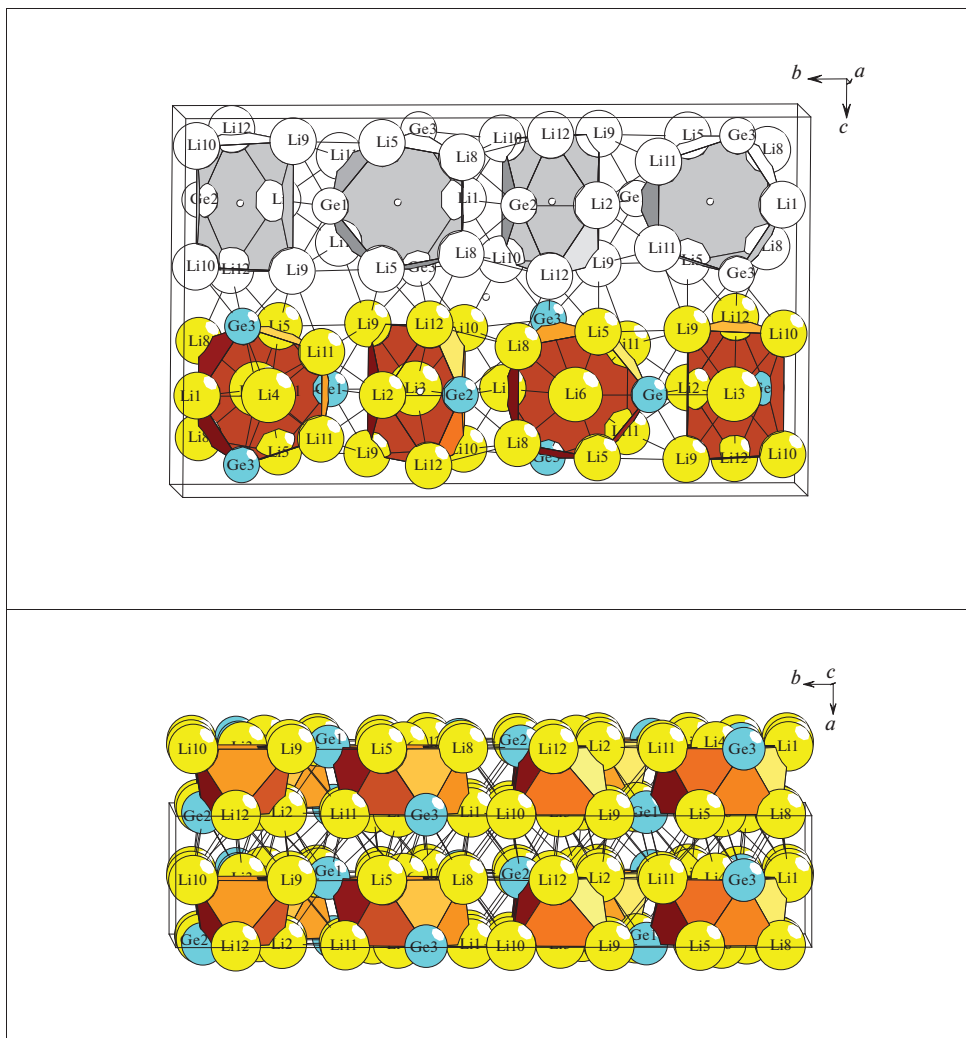
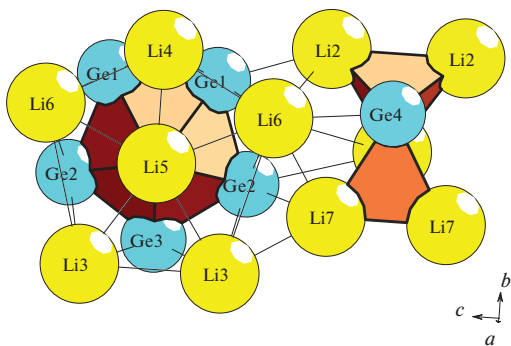


Рис. 3. $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}\text{-}o\text{C}84$. Каркас S_3^3 (две проекции).

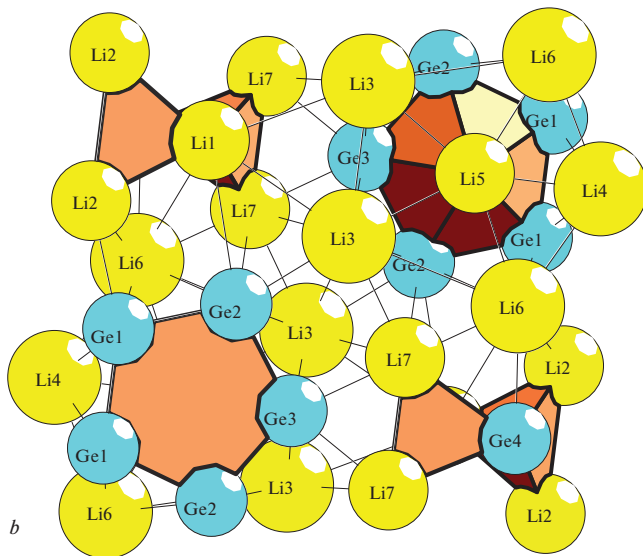
ской симметрии $5m$. В кристаллической структуре кластер $K11$ сохраняет плоскость симметрии m . Центр кластера $K11$ находится в позиции $8g$ ($1/4, 0.36, 1/4$).

Кластерный прекурсор $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$ с симметрией m и центром в позиции $8g$ ($1/4, 0.39, 1/4$) представляет собой двоянные тетраэдры $(\text{Li}_2)(\text{GeLi})(\text{Li}_2)$ (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера S_3^0 из кластеров $K11 + K6$ происходит с индексом связанности $Pc = 8$ (рис. 4). Образование тетрамера S_3^1 происходит при связывании димеров $S_3^0 + S_3^0$ ($g = -1$) (рис. 4). Образование октамера S_3^2 происходит при связывании тетрамеров $S_3^1 + S_3^1$ ($g = -1$) (рис. 5). Расстояние между слоями определяет длину вектора $a = 4.380 \text{ \AA}$.



$$S_3^1 = K9 + K6$$



$$S_3^2 = S_3^1 + S_3^1 = 2(K9 + K6)$$

Рис. 4 $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$. Кластерные прекурсоры S_3^1 и S_3^2 .

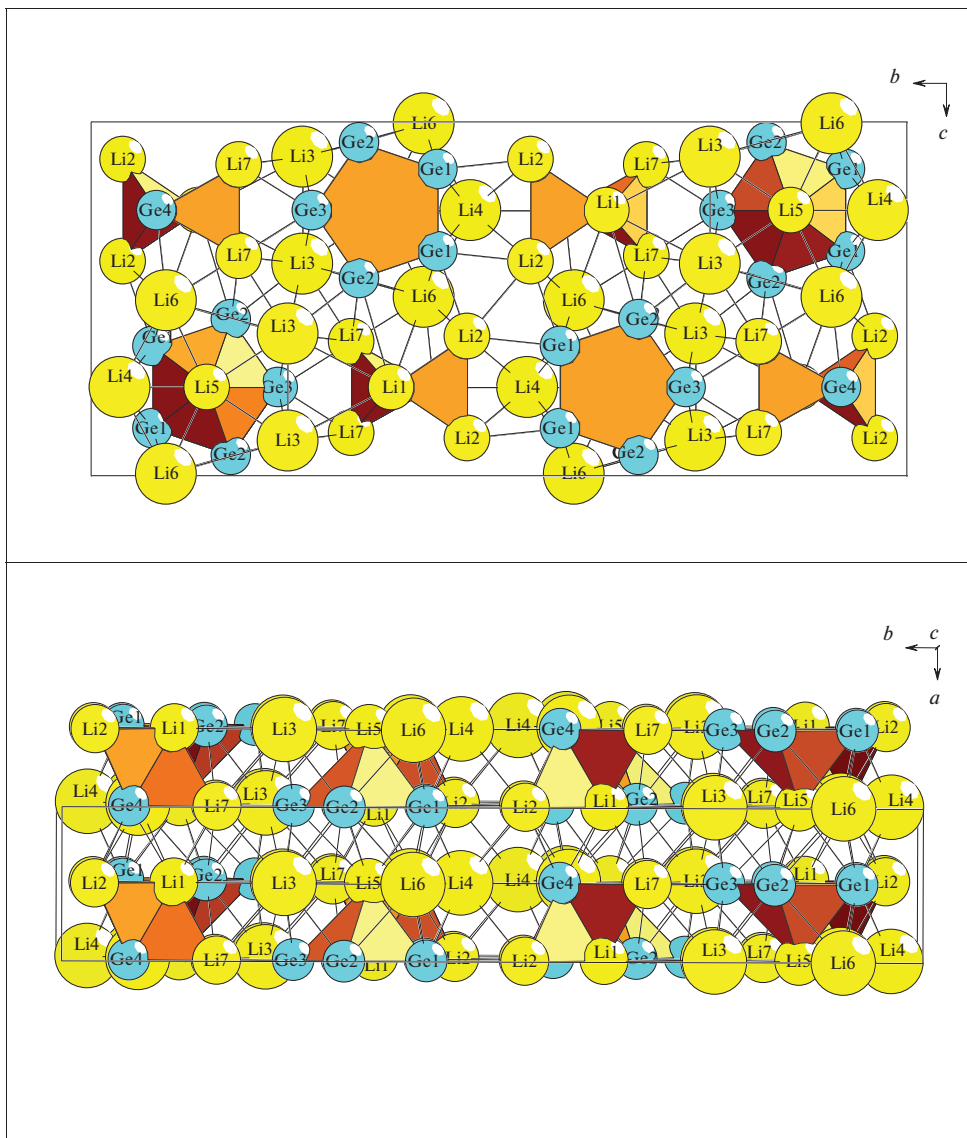


Рис. 5. $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}\text{-oC68}$. Каркас S_3^3 (две проекции).

Кристаллическая структура $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$

Кристаллохимическим аналогом $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}\text{-tI24}$ является $\text{Li}_{12}\text{Sn}_{12}\text{-tI24}$ [22]. Пространственная группа $I4_1/a\ 2/m\ 2/d$ (141) характеризуется элементами точечной симметрии: $g = -4m2$ ($4a, 4b$), $2/m$ ($8c, 8d$), $2mm$ ($8e$), 2 ($16f, 16g$), m ($16h$).

В элементарной ячейке находятся 4 кристаллографически независимых атома: в позициях $4a$ и $4b$ – атомы Li1 и Ge1 и в позициях $8e$ – атомы Li2 и Ge2. Значения координационных чисел для всех атомов равны 12 (табл. 3).

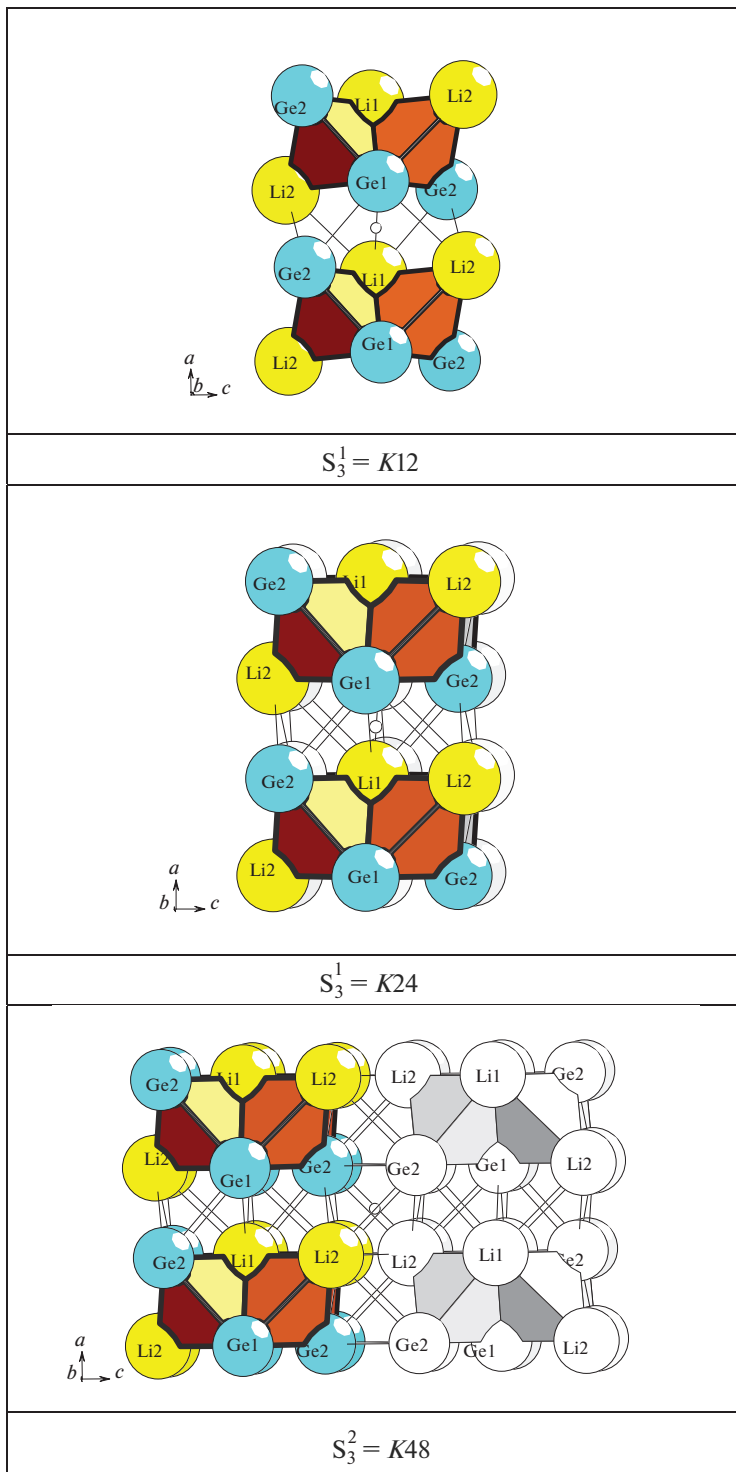


Рис. 6. $\text{Li}_3\text{Ge}_3\text{-}t/24$. Кластерные прекурсоры $K24$ и $K48$.

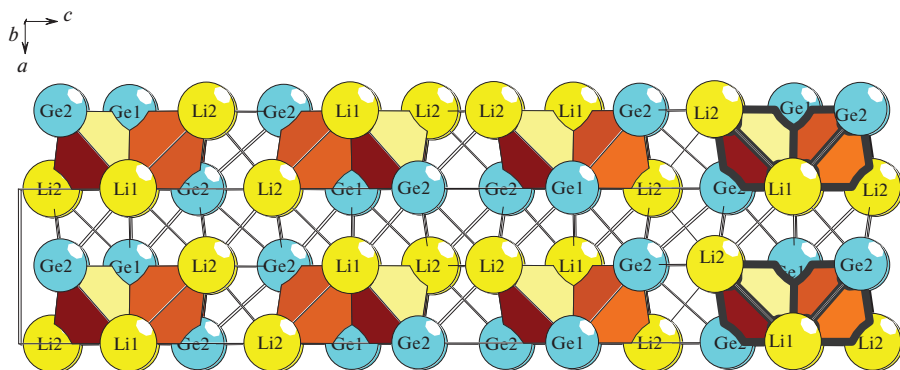


Рис. 7. Li_3Ge_3 - $t/24$. Каркас S_3^3 .

Кластерный прекурсор $K6 = \text{Li}_3\text{Ge}_3$ в виде двоянных тетраэдров с центром в позиции $16g$ ($3/4, 1/2, 7/8$) характеризуется симметрией 2 (рис. 1).

Последовательность самосборки кристаллической структуры следующая. Образование димера $K12$ из кластеров $K6 + K6$ ($g = 2$) происходит в направлении оси X с индексом связанности $Pc = 7$ (рис. 6). Образование тетрамера $K24$ происходит при связывании димеров $K12 + K12$ ($g = 2$) в направлении оси Y (рис. 6). Образование октамера $K48$ происходит при связывании тетрамеров $S_3^2 + S_3^2$ ($g = -1$) в направлении оси Z (рис. 7). Расстояние между слоями определяет длину вектора $a = 4.053 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур интерметаллидов $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$. Для интерметаллида $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$ установлены два новых кластера-прекурсора: $K12 = 0@12(\text{Li}_9\text{Ge}_3)$ и $K9 = 0@9(\text{Li}_8\text{Ge})$. Для интерметаллида $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$ установлены два новых кластера-прекурсора: $K11 = 0@11(\text{Li}_6\text{Ge}_5)$ и кластерный прекурсор $K6 = 0@6(\text{Li}_5\text{Ge})$. Для интерметаллида $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$ установлен новый кластерный прекурсор $K6 = 0@6(\text{Li}_3\text{Ge}_3)$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур $\text{Li}_{68}\text{Ge}_{16}$ - $oC84$, $\text{Li}_{44}\text{Ge}_{24}$ - $oC68$, $\text{Li}_{12}\text{Ge}_{12}$ - $t/24$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Анализ самосборки кристаллических структур выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, кластерный 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. Zeilinger Michael, Faessler Thomas F. Structural and thermodynamic similarities of phases in the Li – Tt (Tt = Si, Ge) systems: redetermination of the lithium-rich side of the Li–Ge phase diagram

- and crystal structures of $\text{Li}_{17}\text{Si}_{4.0-x}\text{Ge}_x$ for $x = 2.3, 3.1, 3.5$, and 4 as well as $\text{Li}_{4.1}\text{Ge}$ // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 14959–970.
4. Johnson Q., Smith G.S., Wood D. The crystal structure of $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ // Acta Crystallographica. 1965. V. 18. P. 131–132.
 5. Hopf V., Mueller W., Schaefer H. Die Struktur der Phase Li_7Ge_2 // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1972. V. 27. P. 1157–1160.
 6. Hopf V., Schaefer H., Weiss A. Die Kristallstruktur der Phase Li_9Ge_4 // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1970. V. 25. P. 653–653.
 7. Frank U., Mueller W. $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$, eine Phase mit isolierten, ebenen Ge-Fuenfringen // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 1975. V. 30. P. 313–315.
 8. Scherf Lavinia M., Riphaut Nathalie, Faessler Thomas F. Site-specific substitution preferences in the solid solutions $\text{Li}_{12}\text{Si}_{7-x}\text{Ge}_x$, $\text{Li}_{12-y}\text{Na}_y\text{Si}_7$, $\text{Na}_7\text{LiSi}_{8-z}\text{Ge}_z$, and $\text{Li}_3\text{NaSi}_{6-y}\text{Ge}_y$ // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2016. V. 642. P. 1143–1151.
 9. Evers J., Oehlinger G., Sextl G., Becker H.O. Hochdruck LiGe mit Schichten aus zwei- und vierbindigen Germanium atomen // Angewandte Chemie (German Edition). 1987. V. 99. P. 69–71.
 10. Menges E., Hopf V., Schaefer H., Weiss A. Die Kristallstruktur von LiGe – ein neuartiger, dreidimensionaler Verband von Element (IV)-atomen // Zeitschrift fuer Naturforschung. Teil B. 1969. V. 24. P. 1351–1352.
 11. Kiefer F., Faessler T.F. Synthesis and revised structure of the Zintl phase $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ // Solid State Sciences. 2011. V. 13. P. 636–640.
 12. Morito Haruhiko, Momma Kenji, Yamane Hisanori. Crystal structure analysis of $\text{Na}_4\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$ by single crystal X-ray diffraction // J. Alloys Compd. 2015. V. 623. P. 473–479.
 13. Carrillo Cabrera W., Cardoso Gil R., Somer M., Persil O., vonSchnering H.G. $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$: a compound with the Zintl anions $(\text{Ge}_4)(4-)$ and $(\text{Ge}_9)(4-)$ -synthesis, crystal structure and Raman spectrum // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. 2003. V. 629. P. 601–608.
 14. Beekman M., Stefanoski S., Wong-Ng W., Kaduk J.A., Huang Q., Reeg C., Bowers C.R., Nolas G.S. Structure and thermal conductivity of $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ge}_{(3+z)}$ // J. Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 1272–1277.
 15. Boehme Bodo, Reibold Marianne, Auffermann Gudrun, Lichte Hannes, Baitinger Michael, Grin Yuri. Preparation of anionic clathrate-II $\text{K}_{24-x}\text{Ge}_{136}$ by filling of $\text{Ge}(\text{cF}136)$ // Zeitschrift fuer Kristallographie – Crystalline Materials. 2014. V. 229. P. 677–686.
 16. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор $\text{K}_{65} = 0@3@20@42$ 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. 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.
 18. 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.
 19. 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.
 20. 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.
 21. 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.
 22. Blase W., Cordier G. Crystal structure of beta-lithium stannide, beta- LiSn // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1990. V. 193. P. 317–318.