

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ Li_kM_n ($M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$): ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР© 2020 г. Г. Д. Илюшин^{1,*}¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 15.06.2019 г.

После доработки 25.06.2019 г.

Принята к публикации 08.07.2019 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ и проведено моделирование самосборки кристаллических структур интерметаллидов, образующихся в системах $Li-M$, где $M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$. Металлокластеры-прекурсоры Li_kM_n определены с использованием алгоритмов разложения графов на кластерные структуры и построения базисных 2D- и 3D-сеток в виде графов, узлы которых соответствуют положениям центров кластеров. Установлены тетраэдрические металлокластеры M_4 , образующие упаковки в кристаллических структурах $(LiPd_3)(Pd_4)-cF32$, $(Li_2Rh_2)(Rh_4)-oI8$, $(Li_2Pd_2)(Pd_4)-mP4$, $LiAu_3-cP4$, $Li_{1.84}Ag_{2.16}-cF4$, Li_2Ag_2-tI8 , Li_2Pd_2-cP2 , Li_2Rh_2-hP2 , $Li_3Pd-cF16$, тетраэдрические металлокластеры M_4 и атомы-спейсеры для каркасной структуры $Li_2(Pt_4)-cF24$ и двухслойные кластеры $0@M4@M22$ для $(Li_4)(Li_{12}Ag_{10})-cI52$. Полностью реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов Li_kM_n из металлокластеров-прекурсоров S_3^0 в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

DOI: 10.31857/S0023476120020113

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в двойных системах установлено образование около 7000 кристаллических структур интерметаллидов A_nB_m , которые распределены примерно по 800 топологическим типам [1–9]. Известны 20 типичных кристаллических структур интерметаллидов A_nB_m , которые насчитывают 50 и более представителей, что составляет половину всех исследованных кристаллических структур двойных интерметаллидов. В [6–9] установлено, что в типичных кристаллических структурах интерметаллидов металлокластерами-прекурсорами являются в основном тетраэдрические металлокластеры M_4 , а также октаэдрические металлокластеры M_6 и икосаэдрические металлокластеры M_{13} .

С участием атомов щелочных металлов $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ установлено образование около 400 кристаллических структур интерметаллидов A_nB_m [1, 2]. Наиболее многочисленное семейство составляют 130 интерметаллидов Li , которым соответствуют 49 структурных типов. В образовании двойных интерметаллических соединений с атомами Li принимают участие только 22 химиче-

ских элемента из 70, образующих кристаллические структуры металлов с координационными числами КЧ = 12 и 14. Известны соединения атомов Li с атомами d -элементов $M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$, но отсутствуют соединения атомов Li со всеми другими атомами d -элементов от Sc до Cu , от Y до Ru , от Hf до Os . Известны соединения атомов Li с крупными атомами Ca, Sr, Ba , но отсутствуют соединения атомов Li с другими крупными атомами Na, K, Rb, Cs [1, 2].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ интерметаллидов лития, образующихся в системах $Li-M$ с атомами d -элементов $M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$. Из 13 установленных структурных типов интерметаллидов Li для 11 определены тетраэдрические типы металлокластеров-прекурсоров S_3^0 . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур интерметаллидов из тетраэдрических металлокластеров S_3^0 в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

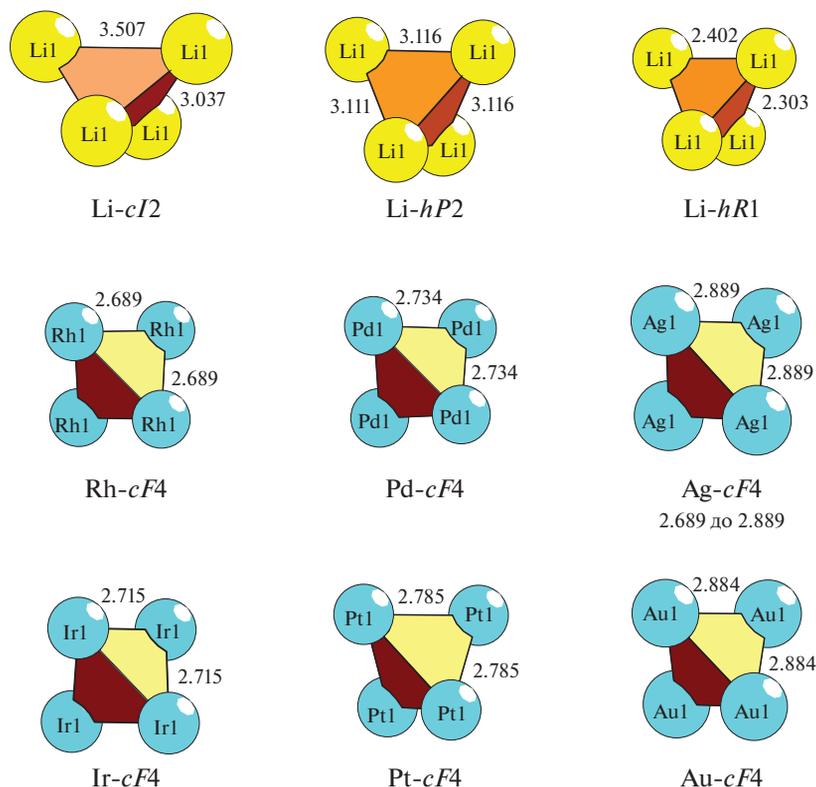


Рис. 1. Тетраэдрические кластеры в кристаллических структурах металлов. Здесь и далее цифры обозначают длины связей (Å).

Работа продолжает исследования [6–10] в области геометрического и топологического анализа кристаллических структур и моделирования самосборки кристаллических структур из кластеров-прекурсоров с применением компьютерных методов (пакета программ ToposPro [4]).

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro, позволяющего проводить исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде «свернутых графов» (фактор-графов).

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; кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; многочисленные нанокластеры-прекурсоры не имеют общих внутренних атомов, но они могут иметь общие атомы на поверхности; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокла-

стеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Кристаллохимические и топологические данные для 11 структурных типов Li-интерметаллидов с установленными тетраэдрическими металлокластерами-прекурсорами S_3^0 представлены в табл. 1. Представители кристаллохимических семейств Li-интерметаллидов приведены в табл. 2–11. На рис. 1 даны длины связей атомов в кристаллических структурах Li, Ag, Au, Pt, Pd, Ir, и Rh. На рис. 2 обозначены длины связей атомов в тетраэдрических кластерах-прекурсорах кристаллических структур Li-интерметаллидов.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

При моделировании кристаллических структур интерметаллидов определяется иерархическая последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве XYZ , т.е. восстанавливается симметричный и топологический код формирования макроструктуры в виде последовательности значимых элементарных событий, характеризующих самую короткую (быструю)

Таблица 1. Кристаллохимические и топологические данные 11 структурных типов интерметаллидов лития

Структурный тип	B/Li	Группа симметрии, последовательность Уайкова	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
					N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
$(LiPd_3)(Pd_4)-cF32$	0.142	$Fm\bar{3}m, dba$	Li1	12 Pt	12	42	92	162	252
			Pt1	12 Pt	12	42	92	162	252
			Pt2	2 Li + 10 Pt	12	42	92	162	252
$LiAu_3-cP4$	0.33	$Pm\bar{3}m, ca$	Li1	12 Au	12	42	92	162	252
			Au1	4 Li + 8 Au	12	42	92	162	252
$(Li_2Ir_2)(Ir_4)-oI8$	0.33	$Imm2, dba$	Li1	2 Li + 10 Ir	12	44	96	170	264
			Ir1	4 Li + 8 Ir	12	44	96	170	264
			Ir2	3 Li + 9 Ir	12	44	96	170	264
$(Li_2Pd_2)(Pd_4)-mP4$	0.33	$P2/m, n2gdca$	Li1	2 Li + 10 Pd	12	42	92	162	252
			Li2	2 Li + 10 Pd	12	42	92	162	252
			Pd1	4 Li + 8 Pd	12	42	92	162	252
			Pd2	2 Li + 10 Pd	12	42	92	162	252
			Pd3	2 Li + 10 Pd	12	42	92	162	252
Li_2Pt_4-cF24	0.5	$Fd\bar{3}m, da$	Li1	12Pt + 4 Li	16	52	130	244	380
			Pt1	6 Pt + 6 Li	12	50	110	216	356
			AgLi	6.48 Ag + 5.52 Li	12	42	92	162	252
			Li	4 Li + 8 Ag	12	42	92	162	252
$Ag_{2.16}Li_{1.84}-cF4$	0.85	$Fm\bar{3}m, a$	Ag	8 Li + 4 Ag4	12	42	92	162	252
			Li	4 Li + 8 Ag	12	42	92	162	252
Li_2Ag_2-tI8	1.0	$I4_1/amd, ba$	Ag	8 Li + 4 Ag4	12	42	92	162	252
			Li	4 Li + 8 Ag	12	42	92	162	252
Li_2Pd_2-cP2	1.0	$Pm\bar{3}m, ba$	Li1	8 Pd + 6 Li	14	50	110	194	302
			Pd1	8 Li + 6 Pd	14	50	110	194	302
Li_2Ir_2-hP2	1.0	$P\bar{6}m2, da$	Li1	6 Li + 6 Ir	12	44	96	170	264
			Ir1	6 Li + 6 Ir	12	44	96	170	264
$Li_4(Li_{12}Ag_{10})-cI52$	1.6	$I\bar{4}3m, gec2$	Li3	6 Li + 6 Ag	12	38	102	188	278
			Li4	5 Li + 6 Ag	11	46	99	180	282
			Ag1	9 Li + 3 Ag	12	44	96	182	275
			Ag2	10 Li + 3 Ag	13	44	101	174	287
$Li_3Pd-cF16$	3	$Fm\bar{3}m, cba$	Li1	8 Li + 6 Pd	14	50	110	194	302
			Li2	4 Pd + 10Li	14	50	110	194	302
			Pd1	14 Li	14	50	110	194	302

программу кластерной самосборки из тетраэдрических металлокластеров S_3^0 в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Структурный тип $(LiPd_3)(Pd_4)-cF32$ [11] (табл. 1). К этому семейству интерметаллидов относится минерал $CuPt_7$ (Kitagoite) (табл. 2). Металлокластеры $LiPd_3$ и Pd_4 обладают симметрией $3m$ (рис. 2). В тетраэдре Pd_4 длины связей $Pd-Pd$ 2.708 Å соответствуют длинам связей $Pd-Pd$ в кристаллической структуре $Pd-cF4$ (рис. 1). Для металлокластеров установлены базовые сетки: 2D 4^4 и 3D с КЧ = 4 (в слое)+1+1. Первичная

Таблица 2. Кристаллохимическое семейство $LiPd_7-cF32$ [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$LiPd_7$	7.713, 7.713, 7.713	458.8
$LiPt_7$	7.725, 7.725, 7.725	461.0
$MoZn_7$	7.732, 7.732, 7.732	462.2
$CuPt_7$ Kitagoite	7.789, 7.789, 7.789	472.6
$SbPt_7$	7.948, 7.948, 7.948	502.1
$GeCa_7$	9.450, 9.450, 9.450	843.9

Таблица 3. Кристаллохимическое семейство $LiAu_3-cP4$ [1, 2]

Интерметаллид	Группа симметрии	Последовательность Уайкова	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$LiAu_3$	$Pm\bar{3}m$ (221)	ca	3.973, 3.973, 3.973	62.7
$LiAl_3$	$Pm\bar{3}m$ (221)	ca	4.010, 4.010, 4.010	64.5
$NaPb_3$	$Pm\bar{3}m$ (221)	ca	4.888, 4.888, 4.888	116.8
$CaPb_3$	$Pm\bar{3}m$ (221)	ca	4.901, 4.901, 4.901	117.7

цепь S_3^1 формируется в результате связывания тетраэдрических металлокластеров Pd_3Li и Pd_4 с индексом связанности $P_c = 4$ (рис. 3). Удвоенное расстояние между центрами кластеров определяет модуль вектора трансляции $a = 7.713 \text{ Å}$. Слой S_3^2 образуется при связывании ($P_c = 10$) параллельно расположенных цепей. Каркас S_3^3 формируется при упаковке слоев S_3^2 . Удвоенные расстояния

Таблица 4. Кристаллохимическое семейство $(Li_2Ir_2)(Ir_4)-oI8$ [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$LiIr_3$	2.673, 8.695, 4.670	108.5
$LiRh_3$	2.658, 8.602, 4.657	108.52
$RuRe_3$	9.005, 2.757, 4.775	118.5

Таблица 5. Кристаллохимическое семейство Li_2Pt_4-cF24 [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Li_2(Cu_3Ge)$	7.060, 7.060, 7.060	351.9
$Li_2(Cu_3Ga)$	7.090, 7.090, 7.090	356.4
$Li_2(Cu_3Zn)$	7.100, 7.100, 7.100	357.9
Li_2Pt_4	7.600, 7.600, 7.600	439.0
Ca_2Li_4	8.856, 8.856, 8.856	694.6

Таблица 6. Кристаллохимическое семейство $Ag_{2.16}Li_{1.84}-cF$ [1, 2]

Интерметаллид	Последовательность Уайкова	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Li_{1.6}Au_{2.4}$	a	3.968, 3.968, 3.968	62.5
$Li_{1.84}Ag_{2.16}$	a	4.042, 4.042, 4.042	66.0

Таблица 7. Кристаллохимическое семейство Li_2Ag_2-tI8 [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Li_2Al_2	4.479, 4.479, 6.345	127.3
Li_2Ag_2	3.966, 3.966, 8.280	130.2
Li_2In_2	4.768, 4.768, 6.779	154.1

между осями первичных цепей из соседних слоев вдоль осей Y и Z соответствуют длинам векторов трансляции $b = c = 7.713 \text{ Å}$.

Структурный тип $LiAu_3-cP4$ [12] (табл. 1, 3). Металлокластер $LiAu_3$ (рис. 2) обладает симметрией $3m$. Длины связей $Li-Au$ и $Au-Au$ равны 2.809 Å . Установлены базовые сетки: $2D 4^4$ и $3D$ с $KЧ = 4$ (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 4$) тетраэдрических металлокластеров $LiAu_3$. Расстояние между центрами металлокластеров определяет длину вектора трансляции $a = 3.973 \text{ Å}$. Слой S_3^2 образуется при связывании (с $P_c = 10$) параллельно расположенных цепей (рис. 3). Каркас S_3^3 формируется при связывании микрослоев. Удвоенные расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев вдоль осей Y и Z соответствуют параметрам кубической ячейки $b = c = 7.713 \text{ Å}$.

Структурный тип $(Li_2Ir_2)(Ir_4)-oI8$ [13] (табл. 1, 4). Металлокластеры Li_2Ir_2 и Ir_4 (рис. 2) обладают симметрией m . Для них установлены базовые сетки: $2D 3^6$ и $3D$ с $KЧ = 6$ (в слое) + 3 + 3. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 6$) металлокластеров Li_2Ir_2 и Ir_4 . Расстояние между центрами димеров $Li_2Ir_2 + Ir_4$ определяет удвоенную длину вектора трансляции $a = 3.973 \text{ Å}$ (рис. 3). Образование слоя S_3^2 происходит при связывании ($P_c = 7$) параллельно расположенных цепей. Расстояние между центрами димеров $Li_2Ir_2 + Ir_4$ вдоль оси Z соответствует модулю вектора трансляции $c = 4.670 \text{ Å}$. Каркас S_3^3 формируется при упаковке микрослоев со сдвигом. Удвоенное расстояние между слоями в направлении оси Y равно длине вектора трансляции $b = 8.694 \text{ Å}$.

Структурный тип $(Li_2Pd_2)(Pd_4)-mP4$ [14] (табл. 1). Кристаллохимические аналоги интерметаллида $(Li_2Pd_2)(Pd_4)-mP4$ отсутствуют. Металлокластеры Li_2Pd_2 и Pd_4 (рис. 2) обладают симметрией m . Для них установлены базовые сетки: $2D 4^4$ и $3D$ с $KЧ = 4$ (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 4$) металлокластеров Li_2Pd_2 и Pd_4 (рис. 3), слой S_3^2 –

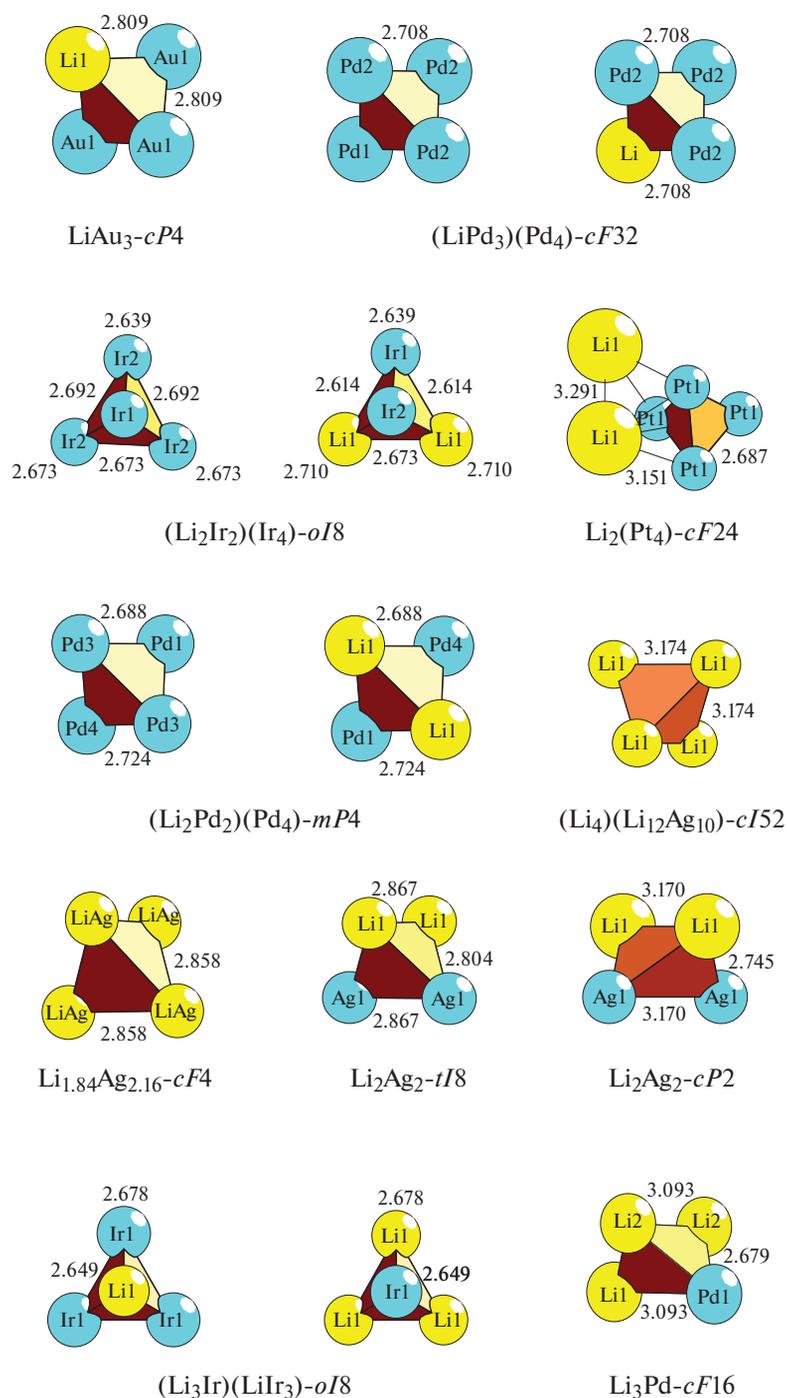


Рис. 2. Металлокластеры-прекурсоры кристаллических структур Li-интерметаллидов.

при связывании параллельно расположенных цепей ($P_c = 7$). Расстояния между металлокластерами Li_2Pd_2 и Pd_4 вдоль осей X и Y соответствуют длине вектора трансляции $a = 5.371 \text{ \AA}$ и удвоенной длине вектора трансляции $b = 2 \times 2.725 \text{ \AA}$. Каркас S_3^3 формируется при упаковке микрослоев S_3^2 . Удвоенное расстояние между слоями в направлении

оси Z равно модулю вектора трансляции $c = 7.658 \text{ \AA}$.

Структурный тип $\text{Li}_2(\text{Pt}_4)$ -cF24 [15] (табл. 1, 5). Металлокластер Pt_4 (рис. 2) обладает симметрией $\bar{4}3m$. В тетраэдре длины связей $\text{Pt}-\text{Pt}$ 2.678 \AA соответствуют длинам связей в Pt -cF4 (рис. 1). Установлены базовые сетки: $2D$ 4^4 и $3D$ -сетка с КЧ =

Таблица 8. Кристаллохимическое семейство Li_2Pd_2-cP2 [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Li_2Pd_2	2.977, 2.977, 2.977	26.4
Li_2Au_2	3.090, 3.090, 3.090	29.5
Li_2Ag_2	3.170, 3.170, 3.170	31.9
Li_2Hg_2	3.294, 3.294, 3.294	35.7
Li_2Tl_2	3.431, 3.431, 3.431	40.4
Li_2Pb_2	3.529, 3.529, 3.529	43.9

Таблица 9. Кристаллохимическое семейство Li_2Rh_2-hP2 [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Li_2Ir_2	2.649, 2.649, 4.397	26.7
Li_2Pt_2	2.728, 2.728, 4.226	27.2
Li_2Pd_2	2.767, 2.767, 4.131	27.4

Таблица 10. Кристаллохимическое семейство $Li_4(Li_2Ag_{10})-cI52$ [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$Zn_4(Ag_{10}Zn_{12})$	9.341, 9.341, 9.341	815.0
$Li_4(Ag_{10}Li_{12})$	9.602, 9.602, 9.602	885.2
$Cd_4(Cu_{10}Cd_{12})$	9.615, 9.615, 9.615	888.9
$Cd_4(Ag_{10}Cd_{12})$	9.983, 9.983, 9.983	994.8

Таблица 11. Кристаллохимическое семейство $Li_3Pd-cF16$ [1, 2]

Интерметаллид	$a, b, c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Li_3Pd	6.187, 6.187, 6.187	236.8
Li_3Au	6.302, 6.302, 6.302	250.3
Li_3Hg	6.548, 6.548, 6.548	280.8
Li_3Sb	6.573, 6.573, 6.573	284.0
Li_3Tl	6.671, 6.671, 6.671	296.9
Li_3Pb	6.687, 6.687, 6.687	299.0
Li_3Bi	6.708, 6.708, 6.708	301.8

= 4 (в слое)+4+4. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров ($P_c = 6$) в плоскости XY (рис. 3). Атомы Li, расположенные между металлокластерами Pt_4 , фиксируют в пространстве их взаимное расположение. Расстояние между металлокластерами Pt_4 соответствует половине диагонали. Микрослой S_3^2 образуется при связывании параллельно расположенных первичных цепочек из атомов Li—Li—Li—Li в плоскости XY . Взаимное расположение двух цепей в плоскости фиксируется в пространстве. Расстояние между центрами тетраэдров Pt_4 из со-

седних цепей вдоль осей X и Y соответствует периодам трансляции $a = b = 7.60 \text{ Å}$. Каркас S_3^3 формируется при связывании (со сдвигом) двух микрослоев. Расстояние между микрослоями определяет половину периода трансляции $c = 7.600 \text{ Å}$.

Структурный тип $Li_{1.84}Ag_{2.16}-cF4$ [16] (табл. 1, 6). В кристаллической структуре атомы Ag и Li статистически заселяют позицию $4a$. Металлокластер $Li_{1.84}Ag_{2.16}$ (рис. 2) обладает симметрией $\bar{4}3m$. Длины связей Ag—Li равны 2.858 Å . Установлены базовые сетки: $2D 4^4$ и $3D$ с КЧ = 4 (в слое) + 1 + 1.

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $Li_{1.84}Ag_{2.16}$ ($P_c = 4$) (рис. 4). Расстояние между металлокластерами $Li_{1.84}Ag_{2.16}$ определяет вектор трансляции $a = 4.042 \text{ Å}$. Слой S_3^2 образуется при связывании ($P_c = 8$) параллельно расположенных цепей, каркас S_3^3 — при упаковке слоев. Расстояния между тетраэдрами в направлении осей Y и Z соответствуют периодам трансляции.

Структурный тип Li_2Ag_2-tI8 [16] (табл. 1, 7). Металлокластер Li_2Ag_2 (рис. 2) обладает симметрией 2. Установлены базовые сетки: $2D 4^4$ и $3D$ с КЧ = 4 (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 4$) металлокластеров Li_2Ag_2 (рис. 4). Расстояние между кластерами Li_2Ag_2 определяет модуль вектора трансляции $a = 3.965 \text{ Å}$. Образование слоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных цепей ($P_c = 8$). Расстояние между тетраэдрами Li_2Ag_2 из соседних цепей в направлении оси Y соответствует периоду трансляции $b = 3.965 \text{ Å}$.

Каркас S_3^3 формируется при упаковке слоев. Расстояние между микрослоями определяет половину периода трансляции $c = 8.280 \text{ Å}$.

Структурный тип Li_2Ag_2-cP2 [16] (табл. 1, 8). Металлокластер Li_2Ag_2 (рис. 2) обладает симметрией $mm2$. Установлены базовые сетки: $2D 4^4$ и $3D$ с КЧ = 4 (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 8$) кластеров Li_2Ag_2 (рис. 4). Расстояние между кластерами Li_2Ag_2 определяет длину вектора трансляции $a = 3.170 \text{ Å}$. Слой S_3^2 формируется при связывании ($P_c = 10$) параллельно расположенных цепей, каркас структуры S_3^3 — при упаковке слоев. Расстояния между первичными цепями из соседних слоев соответствуют размеру диагонали кубической ячейки.

Структурный тип $(Li_3Ir)(LiIr_3)-oI8$ [13] (табл. 1, 9). Металлокластеры Li_3Ir и $LiIr_3$ (рис. 1) обладают

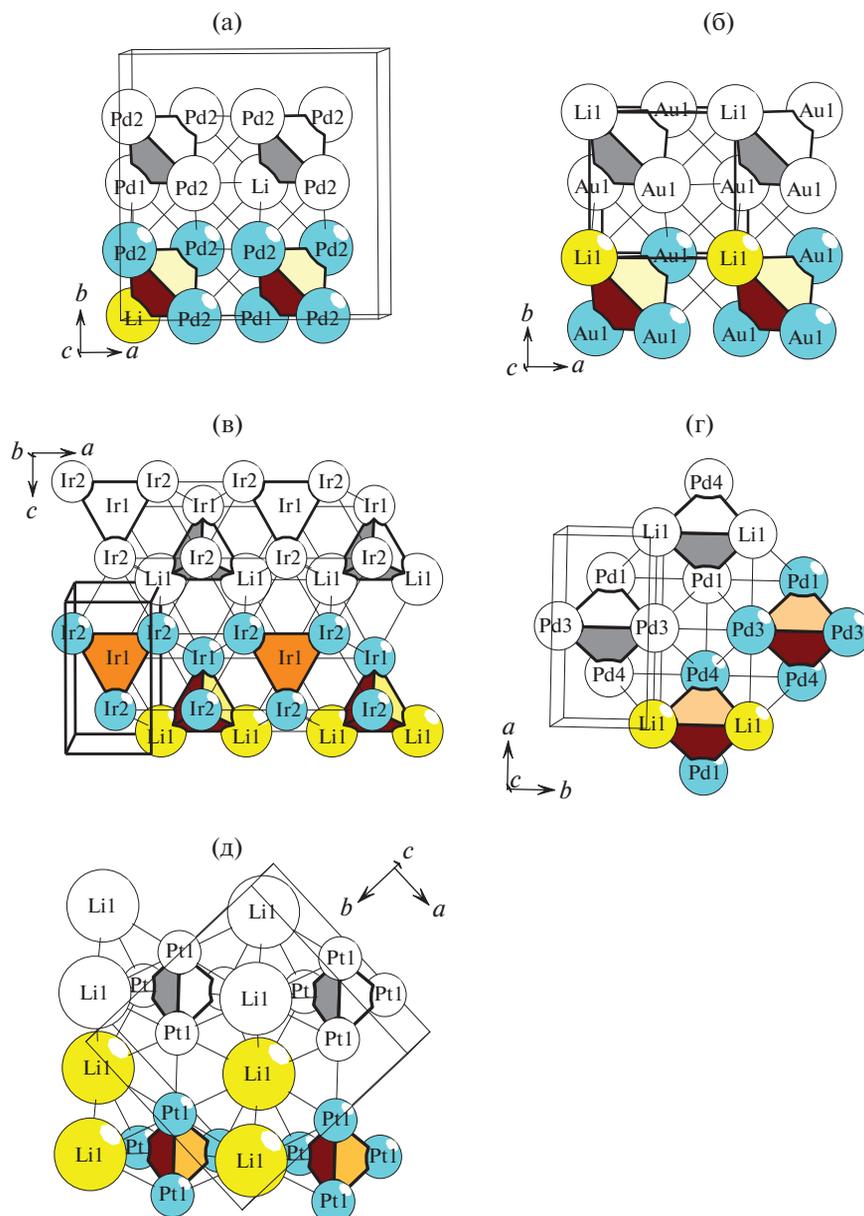


Рис. 3. Слои S_3^2 из кластеров-прекурсоров кристаллических структур интерметаллидов: а – $(\text{LiPd}_3)(\text{Pd}_4)\text{-cF32}$, б – $\text{LiAu}_3\text{-cP4}$, в – $(\text{Li}_2\text{Ir}_2)(\text{Ir}_4)\text{-oI8}$, г – $(\text{Li}_2\text{Pd}_2)(\text{Pd}_4)\text{-mP4}$, д – $\text{Li}_2(\text{Pt}_4)\text{-cF24}$. Здесь и далее разным цветом выделены эквивалентные структурные единицы.

симметрией $3m$. Для них установлены базовые сетки: $2D\ 3^6$ и $3D$ с КЧ = 6 (в слое) + 3 + 3. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 6$) тетраэдрических металлокластеров Li_3Ir и LiIr_3 . Расстояние между центрами димеров $\text{Li}_2\text{Ir}_2 + \text{Ir}_4$ определяет удвоенный период трансляции $a = 2 \times 2.649 \text{ \AA}$ (рис. 4). Слой S_3^2 образуется в результате связывания ($P_c = 7$) параллельно расположенных цепей. Расстояние между центрами димеров $\text{Li}_2\text{Ir}_2 + \text{Ir}_4$ вдоль оси Z определяет период трансляции $c = 4.670 \text{ \AA}$. Каркас структуры форми-

руется при упаковке слоев со сдвигом. Удвоенное расстояние между слоями в направлении оси Y соответствует модулю вектора трансляции $b = 8.694 \text{ \AA}$.

Структурный тип $(\text{Li}_4)(\text{Li}_{12}\text{Ag}_{10})\text{-cI52}$ [17] (табл. 1, 10). Металлокластер Li_4 (рис. 2) обладает симметрией $\bar{4}3m$. В тетраэдре Li_4 расстояния Li-Li 3.174 \AA соответствуют длинам связей в Li-hP2 (рис. 1). На поверхности тетраэдра Li_4 образуется оболочка из 22 атомов состава $\text{Li}_{12}\text{Ag}_{10}$. Кристаллохимическая формула двухслойного тетраэдри-

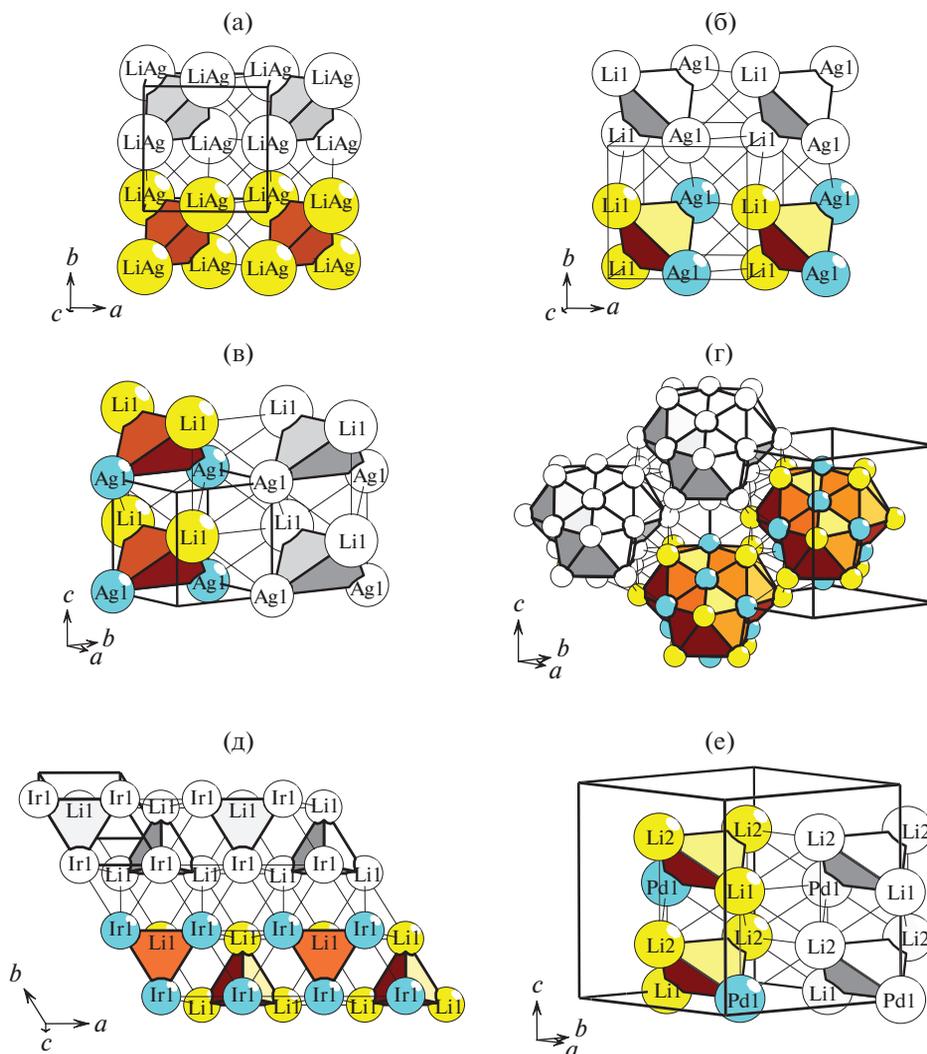


Рис. 4. Слои S_3^2 из кластеров-прекурсоров кристаллических структур интерметаллидов: а – $Li_{1.84}Ag_{2.16}$ - $cF4$, б – Li_2Ag_2 - $tF8$, в – Li_2Ag_2 - $cP2$, г – $(Li_3Ir)(Li1r_3)$ - $oF8$, д – $(Li_4)(Li_{12}Ag_{10})$ - $cI52$, е – Li_3Pd - $cF16$.

ческого кластера $0@M_4@M_{22}$. Такой кластер $Li_4(Li_{12}Ag_{10})$ аналогичен 26-атомному кластеру $Zn_4(Zn_{12}Cu_{10})$, установленному в кристаллической структуре γ -латуни Cu_5Zn_8 [5]. Длины связей $Li-Li = 3.174 \text{ \AA}$, $Ag-Li = 2.873 \text{ \AA}$, $Ag-Ag = 2.921 \text{ \AA}$. Установлены базовые сетки: 2D 4^4 и 3D с $KЧ = 4$ (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 8$) кластеров $Li_{16}Ag_{10}$ (рис. 4). Расстояние между кластерами $Li_{16}Ag_{10}$ определяет длину вектора трансляции $a = 3.170 \text{ \AA}$. Образование слоя S_3^2 происходит при связывании ($P_c = 10$) параллельно расположенных цепей, каркаса S_3^3 – при упаковке слоев. Расстояния между цепями из соседних слоев соответствуют длине диагонали кубической ячейки.

Структурный тип Li_3Pd - $cF16$ [11] (табл. 1, 11). Металлокластер Li_3Pd (рис. 1) обладает симмет-

рией m . Установлены базовые сетки: 2D 4^4 и 3D с $KЧ = 4$ (в слое) + 1 + 1. Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания ($P_c = 8$) металлокластеров Li_3Pd . Удвоенное расстояние между ними определяет период трансляции $c = 7.837 \text{ \AA}$ (рис. 4). Слой S_3^2 формируется в результате связывания ($P_c = 10$) параллельно расположенных цепей, каркас S_3^3 – при упаковке слоев. Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев вдоль осей X и Y соответствуют периодам трансляций $a = b = 6.187 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ 13 структурных типов интерметаллидов лития, образующихся в системах $Li-M$ с атомами d -элементов $M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$. С исполь-

зованием алгоритмов разложения структурных графов на кластеры для 11 структурных типов Li-интерметаллидов определены тетраэдрические металлокластеры-прекурсоры S_3^0 . Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур Li-интерметаллидов из металлокластеров-прекурсоров S_3^0 в виде: первичная цепь $S_3^1 \rightarrow$ микрослой $S_3^2 \rightarrow$ микрокаркас S_3^3 .

Автор выражает благодарность В.А. Блатову за предоставление для расчетов пакета программ TorosPro. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00636).

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), USA.
3. Dshemuchadse J., Steurer W. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 3. P. 1120.
4. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576.
5. Pankova A., Blatov V., Ilyushin G., Proserpio D. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 13094.
6. Ilyushin G. D. // Crystallogr. Rep. 2017. V. 62. № 5. P. 670.
7. Ilyushin G. D. // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. № 4. P. 543.
8. Ilyushin G. D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. 13. P. 1730.
9. Ilyushin G. D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. 14. P. 1786.
10. Ковальчук М.В., Алексеева О.А., Благов А.Е., Илюшин Г.Д. и др. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 10.
11. Van Vucht J. H. N., Buschow K. H. J. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 345.
12. Kienast G., Verma J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1961. B. 310. S. 143.
13. Donkersloot H. C., van Vucht J. H. N. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 50. P. 279.
14. Loebich O., Wopersnow W. // J. Less-Common Metals. 1979. V. 63. P. 83.
15. Fischer D., Jansen M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. B. 629. S. 1934.
16. Pavlyuk V. V., Dmytriv G. S., Tarasiuk I. I. et al. // Solid State Sci. 2010. V. 12. P. 274.
17. Noritake T., Aoki M., Towata S. et al. // Acta Cryst. B. 2007. V. 63. P. 726.