

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ПОЛИМОРФИЗМ $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$: НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ
И ВЫДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПОДСЕМЕЙСТВ
ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫМ АНАЛИЗОМ© 2022 г. Е. Л. Белоконева^{1,*}, А. А. Гаганина¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 19.08.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы новой полиморфной разновидности пирофосфата $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ как результат влияния минерализаторов. Традиционный кристаллохимический и тополого-симметричный анализ строения нового полиморфа и исследованных ранее соединений позволили выделить два структурных подсемейства. Для первого характерны каркасы с вершинным сочленением LiO_4 -тетраэдров, для второго – с реберным сочленением, степень которого возрастает с повышением температуры и коррелирует с катионной проводимостью. Установлено, что условия получения кристаллов непосредственно влияют на структуру и их свойства. Для второго подсемейства, в котором структуры различаются лишь элементами симметрии, связывающими в каркас идентичные слои, содержащие LiO_4 -тетраэдры, из-за более высокой локальной симметрии промежуточных слоев из пирогрупп P_2O_7 , предложен группой симметрии и предсказаны сложные и разупорядоченные варианты.

DOI: 10.31857/S0023476122030055

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты обладают высокой термической устойчивостью, механической прочностью, разнообразными структурами, широко применяются в качестве материалов в технике. Германаты в природе практически не встречаются, однако известно немало синтетических соединений. Для пары элементов Si и Ge типичны изоморфные замещения в общей тетраэдрической позиции, такие соединения относятся к силикатам-германатам. С целью поиска новых силикатно-германатных фаз систематически проводили гидротермальный синтез в системах: $\text{PbO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--Me}_2\text{O--Z--H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{Ba}^+, \text{Cs}^+$; $\text{Z} = \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{NO}_3^-, \text{B}_2\text{O}_3$, где Me и Z – минерализаторы, важная роль которых является предметом исследования. Выбор ионов свинца и висмута определен их сложными электронными оболочками и присутствием неподеленных электронных пар, что позволяет ожидать проявления нелинейно-оптических свойств у кристаллов с нецентросимметричными структурами.

В настоящей работе приведены достаточно неожиданные результаты синтеза новой модификации пирофосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ в системе, содержащей PbO , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 и минерализатор

LiNO_3 . Новая модификация была получена в результате влияния на кристаллизацию указанного минерализатора. Проведен традиционный кристаллохимический, а также тополого-симметричный анализ как новой разновидности, так и известных соединений. Выявлены особенности строения всех модификаций, не установленные ранее, и показано существование двух структурных подсемейств $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Рассмотрено соотношение структура–проводимость, связанная с ионами лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и состав кристаллов. Кристаллы нового пирофосфата лития получены в гидротермальных условиях в области средних температур в системе $\text{PbO} : \text{SiO}_2 : \text{GeO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5$ при массовом соотношении компонентов 1:1:1:2. LiNO_3 в концентрации более 20 мас. % добавляли в раствор, обеспечивая высокую концентрацию ионов Li^+ и NO_3^- как минерализаторов. Шихту заливали водой, массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 5. Синтез проводили в стандартном автоклаве объемом 5 см³, футерованном фторопластом, при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P \sim 100$ атм. Коэффициент заполнения автоклава выбран так,

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры **I**

Химическая формула	$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$
<i>M</i>	201.70
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	5.1625(3), 7.5598(5), 7.8922(5)
α , β , γ , град	64.674(6), 89.881(5), 89.888(5)
<i>V</i> , Å ³	278.41(3)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.406
Излучение	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	0.759
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.15 × 0.075 × 0.05
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	Ω
θ_{max}	30.77
Пределы <i>hkl</i>	$-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-11 \leq l \leq 11$
Количество рефлексов измеренных/независимых/ <i>c I</i> ≥ 1.96 $\sigma(I)/R_{\text{уср}}$	4489/1550/1399/0.0402
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0263P)^2 + 0.0547P]$, где $P = ((F_o)^2 + 2(F_c)^2)/3$
Число параметров	119
<i>R_{all}</i>	0.0422
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.0356, 0.074
<i>S</i>	1.063
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.46/0.43
Программы	SHELX

чтобы давление оставалось постоянным. Длительность эксперимента составила 21 день. В опыте были обнаружены тонкие бесцветные призматические кристаллы, а также их сростки. Выход кристаллов был небольшим и составлял ~10%.

Определенные на дифрактометре XCalibur S с CCD-детектором параметры элементарной ячейки не имели аналогов в базе данных ICSD [1]. Состав кристаллов был определен с помощью рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном уровне с помощью базы растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, который показал присутствие атомов Р. По-видимому, полученная фаза является новым фосфатом лития и образовалась благодаря высокой концентрации минерализаторов.

Рентгеноструктурное исследование. Для рентгеноструктурного анализа был выбран небольшой и наиболее совершенный прозрачный тонкий уплощенный монокристалл размером 0.15 × 0.75 × 0.05 мм. Экспериментальный набор дифракционных отражений получен в полной сфере обратного пространства на том же дифрактометре. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [2]. В качестве возможной пространственной группы рассматривали $P\bar{1}$, которая была подтверждена в ходе структурной расшифровки прямыми методами с использованием программы SHELXS [3] без предварительного знания химической формулы. Первоначально были определены позиции наиболее тяжелых атомов Р. Из разностных синтезов найдены семь позиций для атомов О, входящих в координацию PO₄-тетраэдров. На картах разностных синтезов электронной плотности также выявлены дополнительные позиции в структуре, координированные четырьмя атомами О. По межатомным расстояниям они отвечали атомам Li. Они были учтены в модели структуры, что согласовывалось с условиями получения кристаллов. Оценка баланса валентных усилий подтвердила присутствие атомов Li, Р и О во всех локализованных позициях. Заключительная формула нового фосфата, определенная в ходе структурной расшифровки, $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, *Z* = 2. Завышенный фактор расходимости, некоторый разброс параметров тепловых смещений и параметр Флэка показывали на необходимость учета двойникования. Полученная модель структуры включала слои, параллельные *bc*. Вероятно, существование двойнивающей зеркальной плоскости *m_x*, введение которой в виде матрицы $(-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ 1)$ в программе SHELXL [3] в изотропном приближении атомных смещений, позволило заметно снизить значение *R*-фактора с 7 до 4.5%, а также скорректировать параметры тепловых смещений атомов. Объем двойниковой компоненты составил BASF = 0.25. Уточнение в анизотропном приближении атомных смещений с варьированием весовой схемы и отбраковкой шести слабых “неудовлетворительных” рефлексов дало *R* = 3.56% при *S* = 1.063. Отметим низкие величины остаточных пиков электронной плотности, что говорит о достоверности структурного определения. Условия эксперимента и результаты уточнения структуры, координаты полученных атомов и межатомные расстояния даны в табл. 1, 2, 3. Информация о структуре имеется в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2098880).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре новой модификации $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (**I**) имеются пирофосфатные двои-

Таблица 2. Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры для структуры I

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
P1	0.31382(15)	0.14604(9)	0.68033(9)	0.0085(2)
P2	0.18848(15)	0.43453(9)	0.82252(9)	0.0090(2)
O1	0.3191(4)	0.2924(3)	1.0036(2)	0.0121(4)
O2	0.1940(4)	0.1416(2)	0.5062(2)	0.0119(4)
O3	0.1808(4)	0.0001(3)	0.8584(2)	0.0117(4)
O4	-0.1024(4)	0.4341(3)	0.8390(3)	0.0138(4)
O5	0.6016(4)	0.1149(3)	0.6892(2)	0.0146(4)
O6	0.3042(4)	0.6397(2)	0.7504(2)	0.0118(4)
O7	0.2585(4)	0.3620(2)	0.6633(2)	0.0140(4)
Li1	-0.3086(10)	0.2691(7)	1.0431(6)	0.0160(10)
Li2	0.1869(10)	0.8584(6)	0.5192(6)	0.0158(9)
Li3	0.8043(10)	-0.0234(6)	0.9012(6)	0.0141(9)
Li4	0.3094(11)	0.3320(7)	0.2523(6)	0.0180(10)

енные тетраэдры $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$, а вся структура составлена из тетраэдров, характерных как для атомов фосфора, так и для атомов лития, совместно образующих каркас. Расстояния в PO_4 -тетраэдрах стандартные и, как это известно для фосфатов, расстояния до мостикового атома кислорода O7 увеличены (табл. 3). Все четыре базисных атома Li находятся в достаточно правильных тетраэдрах со средними расстояниями $\sim 1.97 \text{ \AA}$. В силу низкой валентности ионов лития Li^+ наличие одной общей вершины – атома O – более чем у двух тетраэдров не противоречит правилу Полинга. Так, атомы O1 и O2 являются общими для трех LiO_4 -тетраэдров и одного PO_4 -тетраэдра, что отвечает идеальной сумме валентностей на ионе O^{2-} . Каждый из атомов O4, O5 и O6 объединяет два LiO_4 -тетраэдра и один PO_4 -тетраэдр. Атом O3 принадлежит одному LiO_4 -тетраэдру и одному PO_4 -тетраэдру. Наиболее четко особенность каркаса прослеживается в проекции на плоскость bc , а угол моноклинности α , близкий к 60° , обуславливает определенную псевдогексагональность каркаса и структуры в целом (рис. 1). Подобное сочленение сразу нескольких тетраэдров в одной вершине известно для бора согласно базе данных ICSD [1], например в CaBO_2 , где имеется двойной слой B^{3+}O_4 -тетраэдров, или в PbB_4O_7 , или в минерале клиноэдрите $\text{CaZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где тетраэдрический слой сформирован Si^{4+}O_4 - и Zn^{2+}O_4 -тетраэдрами.

Таблица 3. Основные межатомные расстояния между катионами и анионами в тетраэдрах в структуре I

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
P1–O5	1.501(2)	P2–O4	1.507(2)
P1–O2	1.522(2)	P2–O6	1.527(2)
P1–O3	1.529(2)	P2–O1	1.530(2)
P1–O7	1.605(2)	P2–O7	1.612(2)
Среднее	1.539	Среднее	1.544
Угол P1–O7–P2 130.31°			
Li1–O1	1.943(6)	Li2–O2	2.099(5)
Li1–O3	1.956(5)	Li2–O5	1.910(5)
Li1–O6	2.023(5)	Li2–O6	1.962(5)
Li1–O4	1.888(5)	Li2–O2'	1.977(5)
Среднее	1.955	Среднее	1.987
Li3–O1	1.950(5)	Li4–O1	2.109(5)
Li3–O3	1.968(6)	Li4–O2	1.993(5)
Li3–O3'	1.980(5)	Li4–O4	1.922(5)
Li3–O5	1.869(5)	Li4–O6	2.006(6)
Среднее	1.942	Среднее	2.008

В каркасе новой модификации I можно отметить слой, перпендикулярный оси a (рис. 2). Все тетраэдры, фосфорные и литиевые, ориентированы вверх и вниз относительно слоя. Выделяются тригональные окна-кольца, сформированные шестью тетраэдрами: четырьмя LiO_4 -тетраэдрами, обращенными попарно вверх и вниз относительно слоя, и двумя PO_4 -тетраэдрами, также обращенными вверх и вниз относительно слоя. Треугольные основания тетраэдров формируют слегка искаженный плотноупакованный слой из атомов O с вакансиями в центрах колец. Как отмечалось выше, большинство атомов O принадлежит одновременно трем тетраэдрам с учетом выше- и нижерасположенных атомов и лишь мостиковый атом O7 относится к двум PO_4 -тетраэдрам.

Пирофосфаты различных металлов отличаются большим количеством полиморфов [1]. Известны несколько полиморфных модификаций и $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, которые будут рассмотрены ниже. Исследованная структура наиболее близка к метастабильному “псевдомоноклинному” полиморфу $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [4], отличающемуся от I удвоенным параметром b (параметр a для I). Кристаллы этого соединения получены первоначально из раствора, а затем подвергнуты выпариванию и высушиванию, образовалась монофаза в виде кристаллического порошка. Для получения монокристаллов образец был доведен до плавления, и затем расплав был закален на воздухе. Это привело к образованию одновременно двух метастабильных по-

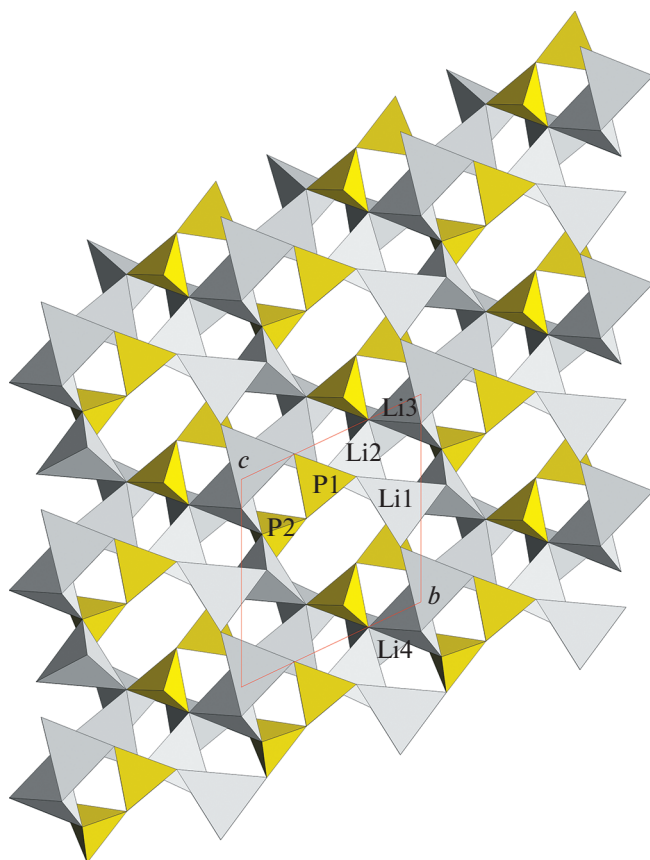


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I) на плоскость bc , показаны PO_4^- - и LiO_4^- -тетраэдры.

лиморфов $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$: “псевдомонотригонального”, наиболее близкого к I, и нового тригонального (пр. гр. $P3_212$). Получены монокристаллы тригонального полиморфа и исследована их структура, монокристаллы триклинной “псевдомонотригональной” модификации для исследования получить не удалось. Структура расшифрована методом Ритвельда ($R = 7.62\%$) прямыми методами (программа ENDEAVOUR [5]). В проекции ab можно выявить слабое расщепление перекрывающихся O-вершин тетраэдров (рис. 3) по сравнению с исследованной структурой (рис. 1). Структура новой модификации I определена на монокристалле, что гарантирует ее надежность. Если бы дублирование осуществлялось в соотношении 1 : 1 ($\text{BASF} = 0.5$), то имелся бы новый полиморф с удвоенным плоскостью m_z параметром a вдоль направления чередования слоев и иной группой симметрии. Он отличался бы от метастабильной “псевдомонотригональной” фазы, где удваивание обусловлено практически трансляционным повтором, но с небольшим нарушением. Стабильные условия роста в рассматриваемом случае позволили получить в кристаллах почти правильное распо-

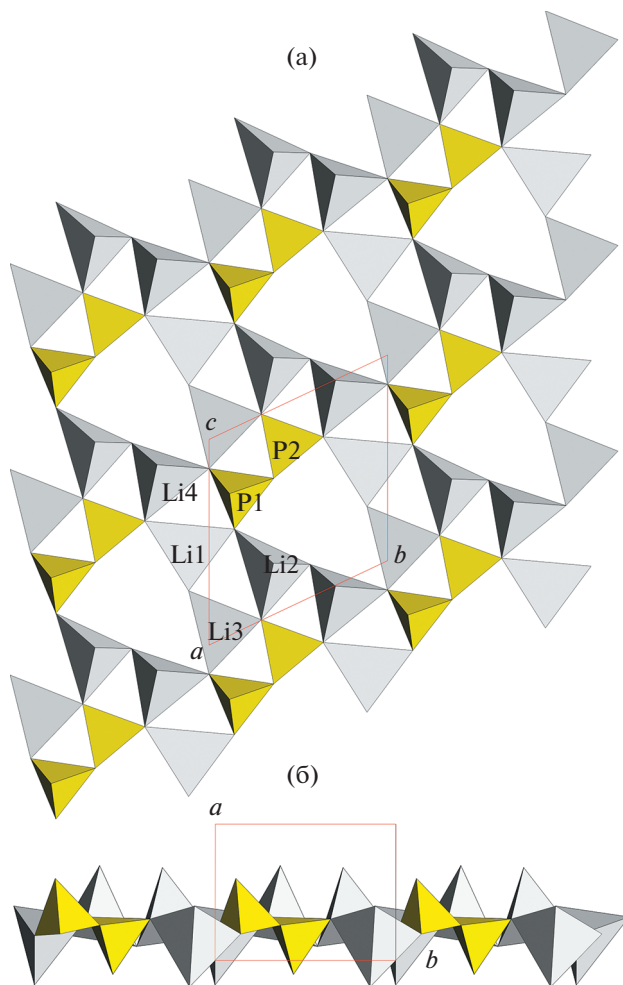


Рис. 2. Проекция одного слоя каркаса кристаллической структуры $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I) на плоскости bc (а) и ab (б). Показаны PO_4^- - и LiO_4^- -тетраэдры.

ложение слоев с разупорядочением на четверть ($\text{BASF} = 0.25$). Новая тригональная модификация принципиально отличается от рассмотренных ранее сочленением LiO_4^- -тетраэдров в цепочки и далее в слои, которые затем соединяются в каркас пирогруппами, так что LiO_4^- - и PO_4^- -тетраэдры находятся в разных относительно оси c слоях. В [4] известные полиморфы $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ сопоставлены по расположению пирогрупп. Отмечено их “колеблющееся” расположение в структурах фаз, полученных в метастабильных условиях.

Намного раньше были синтезированы и исследованы два других полиморфа. Монотригональная модификация $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6] получена методом гидротермального синтеза при высоком давлении $P = 1000$ атм и температуре выше 600°C . Она построена, как и все полиморфы, из LiO_4^- - и PO_4^- -тетраэдров, связанных между собой в каркас. По сравнению с различной ориентацией тетраэдров в пирогруппах P_2O_7 в I (рис. 1) и в метастабильной

фазе (рис. 3) наблюдается их одинаковая ориентация в моноклинной фазе [6]. Высокотемпературная триклинная модификация $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [7] синтезирована путем нагревания смеси исходных компонентов, растирания и расплавления в платиновом тигле при 650°C и закалки до комнатной температуры. Как и в моноклинной фазе, в триклинной модификации одинаковая ориентация PO_4 -тетраэдров в диортогруппе. В обеих структурах отсутствуют также мостиковые атомы кислорода, принадлежащие только PO_4 -тетраэдрам, поскольку с этой вершиной сочленен и LiO_4 -тетраэдр в отличие от I и метастабильной “псевдомоноклинной” фазы. Принципиальное отличие двух данных структур от I и метастабильной “псевдомоноклинной” фазы состоит в наличии реберной связи между LiO_4 -тетраэдрами. Общая симметрия каркаса и структур заметно отклоняется от псевдогексагональной симметрии, описанной выше.

Анализ строения моноклинной и триклинной модификаций показывает, что в каркасах имеются одинаковые структурные фрагменты. Это четверки связанных ребрами LiO_4 -тетраэдров, объединенных в ленты парами связанных ребрами LiO_4 -тетраэдров с формулой $[\text{Li}_8\text{O}_{18}]_\infty$ (число атомов O дано без учета поделенных вершин с PO_4 -тетраэдрами). В моноклинной структуре ленты вытянуты вдоль оси a , а в триклинной – вдоль оси c . Ракурсы, представленные на рис. 4а, 4б, позволяют определить “слои” $L1$, в которых ленты (рис. 4в), располагающиеся в данных проекциях в торце, выделены овалами. Симметрия каждого такого “Li-слоя” = $L1$ отвечает группе $P\bar{1}$: центры инверсии обеих структур расположены в этих “Li-слоях”. Отличаются элементы симметрии, связывающие эти слои в каркас каждой из структур: оси 2_1 в моноклинной (рис. 4а) и центры инверсии $\bar{1}$ в триклинной модификациях (рис. 4б). В [7] подобная связь не установлена, и соотношения осей двух модификаций иное: $a_{\text{мон}} = c_{\text{трикл}}$, $b_{\text{мон}} = a_{\text{трикл}} + 2b_{\text{трикл}}$, $c_{\text{мон}} = a_{\text{трикл}} - b_{\text{трикл}}$ (рис. 4а, 4б) (оптимально структуры сопоставляются при повороте на 180° триклинной ячейки вдоль оси $c_{\text{мон}}$).

Причиной подобного двойного варианта симметричной связи слоев $L1$ и существования двух структурных модификаций является более высокая симметрия второго “слоя” $L2$, представленного пирогруппами P_2O_7 . Отметим, что “слой” $L2$ – двумерная периодическая единица, которая в кристаллохимическом смысле не является слоем. То же справедливо для слоя $L1$. Собственная симметрия $L2$ отвечает группе $P2_1/m$, в которой зеркальная плоскость m (рис. 4а) носит локальный характер, является элементом симметрии только этого слоя, а вся группа характеризуется частич-

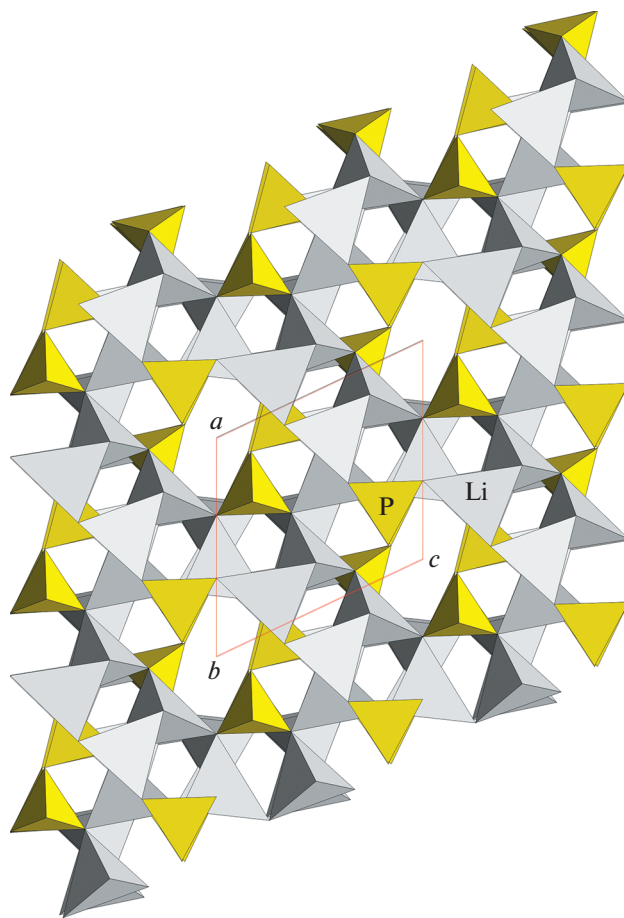


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры метастабильной “псевдомоноклинной” модификации $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ на плоскость ab .

ными операциями λPO (Partial Operation) [8], не справедливыми для соседних слоев. Оба элемента симметрии – центр инверсии и винтовая ось – равноправные в группе, представляют собой ее минимальные подгруппы и дают два варианта сочленения “слоев”. Поскольку симметрия “слоя” $L2$ выше ($N = 4$) по сравнению со “слоем” $L1$ ($F = 2$), согласно теореме Дорнбергер–Шифф в ее теории OD-структур [8] число вариантов $Z = N/F$ определяется отношением порядков симметрии групп слоев, и здесь $Z = 4/2 = 2$. Каждая из двух структур, представленных на рис. 4, является MDO-политипом (MDO – Maximal Degree of Order) с максимальной степенью порядка, поскольку все “слои” сочленены в пары одинаково: либо центрами инверсии $\bar{1}$, либо винтовыми осями 2_1 , и данные операции обозначаются как σPO [8]. При упорядоченном чередовании операций, например $\bar{1}, 2_1, \bar{1}, 2_1, \dots$, будет существовать другая, так называемая периодическая структура с большим периодом вдоль направления чередования слоев и иной симметрией. Таким образом, разно-

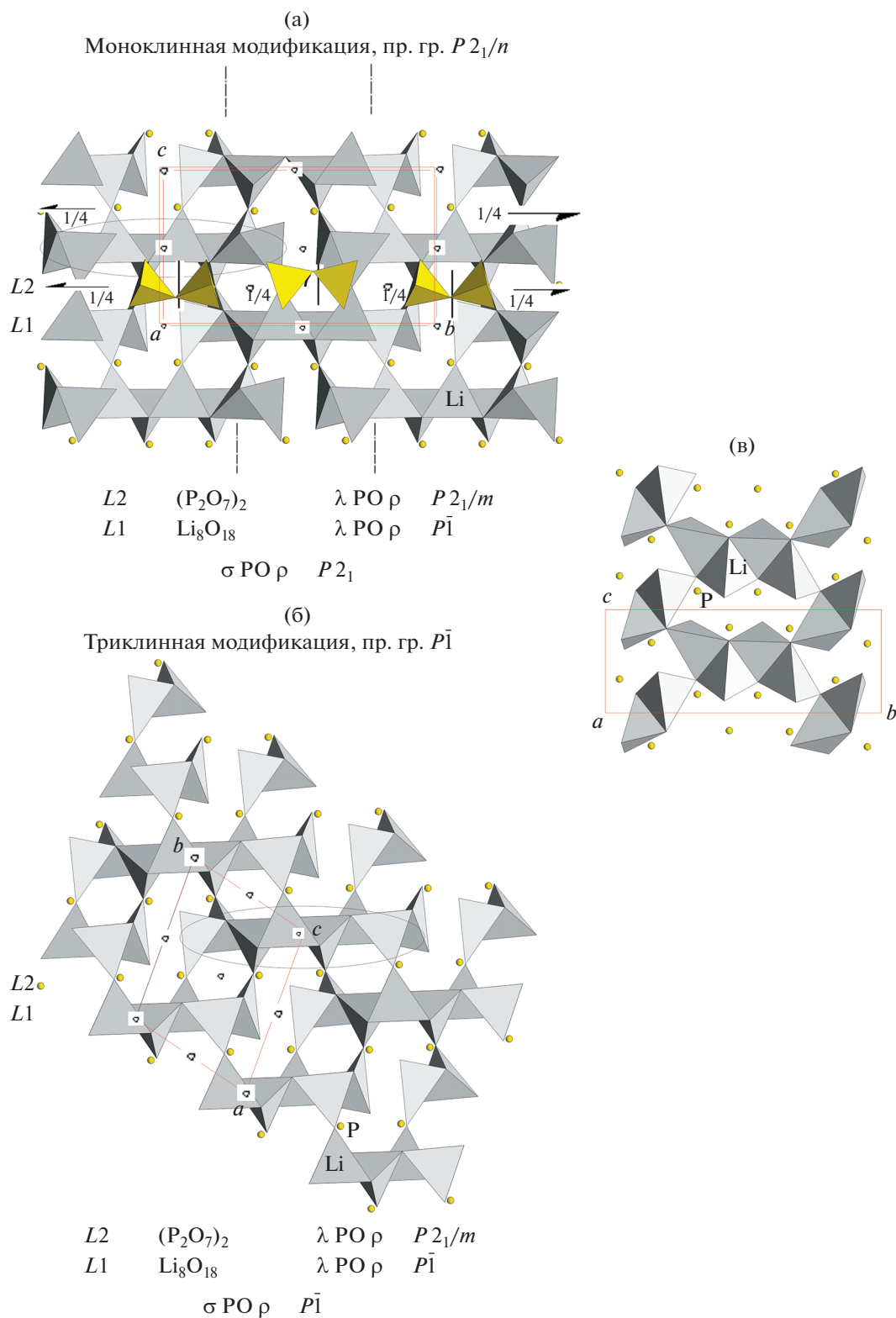


Рис. 4. Проекция двух высокотемпературных полиморфов $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ второго семейства и общего фрагмента структур: а – моноклинного полиморфа на плоскость bc , б – триклинного полиморфа на плоскость ab , в – лента из LiO_4 -тетраэдров в проекции на плоскость bc . Обозначены элементы симметрии пр. гр. $P2_1/n$ и элементы симметрии групп “слоев” $L1$ и $L2$, локальные центры инверсии и оси 2_1 “слоя” $L2$ находятся на высоте $1/4$. Показаны LiO_4 -тетраэдров, PO_4 -тетраэдров показаны только в слое $L2$, атомы P обозначены шарами. Овалом выделена лента из LiO_4 -тетраэдров.

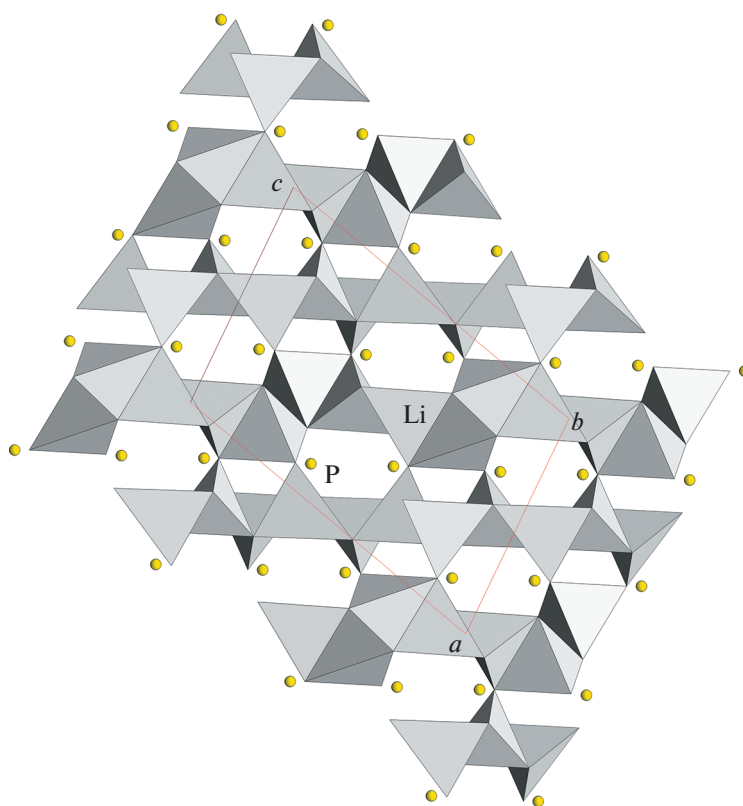
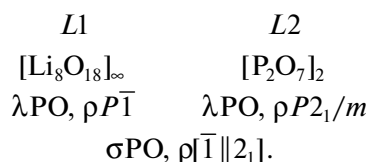


Рис. 5. Проекция на плоскость ac высокотемпературной моноклинной модификации (пр. гр. $P2_1/n$), полученной *in situ* в [10], даны LiO_4 -тетраэдры, атомы P обозначены шарами.

образе возможных политипных модификаций обуславливается различным чередованием слоев в тройках вдоль оси a моноклинной структуры или диагонали триклинной, что характеризуется как одномерный полиморфизм. При отсутствии порядка в расположении слоев будут образовываться разупорядоченные структуры. Данное семейство описывается группоидом симметрии согласно [8]:



Напомним, что формулы “слоев” даны без учета обобществления атомов кислорода при вхождении их в каркас. Оба “слоя” неполярны в направлении их чередования, что обозначает знак ρ , и размножены также неполярно. В случае структур, состоящих из слоев более чем одного типа, семейство относится к категории IV [9].

Два последних полиморфа получены в условиях высоких температур и давлений. В силу этого они близки друг другу, имеют существенную долю реберных связей LiO_4 -тетраэдров и отличаются от исследованного соединения I, полученного

в условиях мягкого гидротермального синтеза, в котором соединение по ребрам отсутствует. Таким образом, исследованная структура I, так же как и родственная ей метастабильная фаза, принадлежит одному подсемейству, а моноклинная и триклинная разновидности – другому.

Литиевые фосфаты привлекают интерес в силу их катионной проводимости. Проводимость $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ исследована в [10], где была повторно получена триклинная модификация [7]. Она была нагрета *in situ* от комнатной температуры до 950 К, был зафиксирован переход в моноклинную фазу, которая, однако, отличается от всех исследованных. Два LiO_4 -тетраэдра из четырех независимых сильно искажены, что можно объяснить возможными смещениями атомов за счет проводимости при высокой температуре. В [10] выявлены каналы, которые проходят через тетраэдры и между ними. Рассмотрение структуры новой высокотемпературной моноклинной фазы [10] показало, что произошла существенная перестройка: образовались сплошные, связанные ребрами цепочки LiO_4 -тетраэдров, чередующиеся с цепочками из четверок LiO_4 -тетраэдров, связанных ребрами (рис. 5). Вероятно, такие структурные изменения способствуют проводимости по литию, что не отмечено в [10].

В структуре новой тригональной модификации – второй метастабильной фазы [4] – LiO_4 -тетраэдры связаны в цепочки наподобие пироксеновых с симметрией g . Далее они образуют на том же уровне слой тетраэдров одной ориентации зеркальными псевдоплоскостями m и затем путем сочленения по ребрам удваиваются горизонтальными осями 2 пр. гр. $P3_212$ в плотный двойной неполярный слой. Отличие тригонального полиморфа от всех рассмотренных выше, как отмечалось, состоит в слоистом строении, проводимость по ионам лития в нем не исследована.

ВЫВОДЫ

В гидротермальных условиях синтезированы монокристаллы нового полиморфа $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (I) и изучена их структура. Выявлен закон двойникования кристаллов с долей компоненты $\text{BASF} = 0.25$. Кристаллохимическое сопоставление I с недавно полученным и исследованным метастабильным полиморфом показало, что он отличается одним из параметров триклинной ячейки. Показано, что соединение I и метастабильный “псевдомоноклинный” полиморф, в которых все тетраэдры связаны вершинами, образуют подсемейство, отличающееся своим строением от исследованных ранее других разновидностей, составляющих второе подсемейство, в которых LiO_4 -тетраэдры связаны и по ребрам. Закон его строения определен в рамках тополого-симметричного анализа OD-теории, где решающую роль играют выделение структурных единиц (слоев) и анализ их симметрии. Так, моноклинная и триклинная структуры отличаются друг от друга лишь симметричным способом связи одинаковых “слоев” $L1$ в каркасах за счет более высокой локальной симметрии промежуточных “слоев” из пирогрупп P_2O_7 . Записан группой симметрии для второго подсемейства. Наличие двух подсе-

мейств определяется различными условиями ростовых экспериментов: мягкого гидротермального синтеза для первого подсемейства и высокотемпературного для второго. Детально описано реберное сочленение тетраэдров во втором подсемействе, которое рассматривается как результат условий получения кристаллов, усиливается при повышении температуры и влияет на катионную проводимость.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении экспериментальных данных, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011. I version.
2. Agilent Technologies, CrysAlisPro Software System, version 1.171.3735. Agilent Technologies UK Ltd. Oxford, UK, 2014.
3. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
4. *Raguz B., Wittich K., Glaum R.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 11–12. P. 1688. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801100>
5. *Putz H., Schoen J.C.* Endeavour 1.7, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany. 2009.
6. *Якубович О.В., Мельников О.К.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 815.
7. *Daidouh A., Veiga M.L., Pico C., Martinez-Ripoll I.M.* // Acta Cryst. C. 1997. V. 53. P. 167.
8. *Dornberger-Schiff K.* // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 1.
9. *Grell H., Dornberger-Schiff K.* // Acta Cryst. A. 1982. V. 38. P. 49.
10. *Voronin V.I., Sherstobitova E.A., Blatov V.A., Shekhtman G.S.* // J. Solid State Chem. 2014. V. 211. P. 170. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.12.015>