
**ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУР**

УДК 548.736

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМ:
СУПРАПОЛИЭДРИЧЕСКИЕ НАНОКЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ
И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР Li_8GeO_6 , Li_4GeO_4
и $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$**

© 2012 г. Г. Д. Илюшин

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: ilyushin@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 21.11.2011 г.

Проведено моделирование наночастиц (Al -кластеров в виде атомов или в виде Kn -полиэдров, где n – число атомов или полиэдров), соответствующих начальной стадии эволюции химической системы. Выделены четыре серии кластеров-изомеров $K3$ и $K4$, образованных различными T -тетраэдрами. Для кластеров дано топологическое представление в виде двухцветных графов и установлено изменение симметрии в зависимости от состава и взаимного расположения в химических изомерах тетраэдров L и G . Разработанная модель использована при поиске кластеров-прекурсоров в Li -германатах Li_8GeO_6 ($P6_3mc$, $hP30$), Li_4GeO_4 ($Cmcm$, $mC36$) и $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($P2_1/n$, $mP60$). Идентифицированы три типа нанокластеров-прекурсоров: A – полициклического типа с тетраэдрическим расположением полиэдров $3L + G$ (L – LiO_4 и G – GeO_4) в структуре Li_8GeO_6 , B – моноциклического типа с последовательностью полиэдров $L-G-L-G$ в структуре Li_4GeO_4 , B – полициклического типа в виде двух связанных моноциклических кластеров с последовательностью полиэдров $L-L-G-G$ в структуре $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$. Установлено, что атомы Li при самосборке структуры выполняют три различные функции: участвуют в формировании нанокластера-прекурсора, являются темплатами, стабилизирующими локальную структуру нанокластеров-прекурсоров и являются спейсерами, заполняющими пустоты между нанокластерами-прекурсорами.

ВВЕДЕНИЕ

Систематический анализ кристаллических структур силикатов на супраполиэдрическом уровне в течение длительного времени проводился в основном для цеолитов – щелочных алюмосиликатов и их аналогов с открытыми каркасными структурами [1–6]. В модели строения цеолитов химически различные тетраэдры SiO_4 и AlO_4 рассматриваются как функционально эквивалентные, каркасообразующие структурные единицы. В атласе цеолитов [3] и монографиях [4, 5] приведены классификационные топологические характеристики каркасов (в виде координационных последовательностей T -узлов в $3D$ -сетках цеолитов) и модели сборки всех типов кристаллических структур из супраполиэдрических T -кластеров. Все возможные типы супраполиэдрических T -кластеров (тайлов) в каркасах цеолитов установлены в [6]. Атлас цеолитов содержит данные по единственному Li -содержащему минералу бикитаиту $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})$ (BIK), который не имеет структурных аналогов.

Щелочные силикаты и германаты относятся к другому многочисленному кристаллохимическому семейству каркасных структур. В базе данных ICSD [7] содержится информация о 36 и 28 щелочных силикатов и германатов, полученных в

системах $A-T-O(\text{H})$, где A – $\text{Li}-\text{Cs}$; T – Si , Ge . В наиболее сложных по составу Li -содержащих германатных и силикатных системах, содержащих три и четыре химически различных щелочных атома, образуются соединения с необычным химическим составом $\text{CsNa}_3\text{Li}_{12}\text{Ge}_4\text{O}_{16}$ [8] и $\text{CsKNa}_2\text{Li}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16}$ [9].

Для Li -германатов и силикатов характерна чрезвычайно широкая область изменения $\text{Li}/\text{Ge} = 8-0.285$ и $\text{Li}/\text{Si} = 8-0.66$, в которой для Li -германатов выявлено образование 11 структурных типов, для Li -силикатов – 10. Необычно, что только три из них $\text{Li}_2\text{T}_2\text{O}_5$, Li_2TO_3 и Li_8TO_6 изоструктурны.

Пять Li -германатов с координационными полиэдрами в виде T -тетраэдров GeO_4 и LiO_4 относятся к семейству конденсированных тетраэдрических T -структур. Шесть других соединений являются типичными открытыми каркасными MT -структурами, образованными из T -тетраэдров GeO_4 и M -октаэдров GeO_6 [10–13]; они не имеют Si -аналогов и не образуются в других системах.

Каркасные T -структуры Li -германатов (силикатов) можно рассматривать как переходные структуры от классических T -структур цеолитов или оксидов GeO_2 (SiO_2), например типа кристобалита и кварца (из связанных по вершинам T -

Таблица 1. Структурные данные каркасных *T*-структур: GeO₂, Li-германатов и Li₂O

Соединение	Пространственная группа	Индекс Пирсона	Серия Уайкоффа	Параметры решетки <i>a, b, c, Å; α, β, γ, град</i>	<i>V, Å³</i>	<i>Z</i>	<i>V/T, Å³</i>	CC-ICSD [7]
GeO ₂ *	<i>P4₁2₁2</i>	<i>tP12</i>	<i>ba</i>	4.990, 4.990, 7.060; 90.00, 90.00, 90.00	175.8	4	43.95	23783
GeO ₂ **	<i>P322₁</i>	<i>hP9</i>	<i>ca</i>	4.987, 4.987, 5.652; 90.00, 90.00, 120.00	121.7	3	40.56	16577
Li ₂ Ge ₂ O ₅	<i>Cc</i>	<i>mC36</i>	<i>a9</i>	5.970, 15.300, 4.950; 90.00, 90.00, 90.00	452.1	4	28.25	28178
Li ₂ GeO ₃	<i>Cmc2₁</i>	<i>oC24</i>	<i>b2a2</i>	9.634, 5.481, 4.843; 90.00, 90.00, 90.00	255.7	4	20.55	100403
Li ₆ Ge ₂ O ₇	<i>P2₁/n</i>	<i>mP60</i>	<i>e15</i>	8.071, 5.304, 14.223; 90.00, 92.90, 90.00	608.1	4	19.00	31050
Li ₄ GeO ₄	<i>Cmcm</i>	<i>oC36</i>	<i>g2fec</i>	7.766, 7.357, 6.049; 90.00, 90.00, 90.00	345.6	4	17.28	65177
Li ₈ GeO ₆	<i>P6₃cm</i>	<i>hP30</i>	<i>c3b2a2</i>	5.501, 5.501, 10.722; 90.00, 90.00, 120.00	281.0	2	16.11	65175
Li ₂ O	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	<i>cF12</i>	<i>cb</i>	4.614, 4.614, 4.614; 90.00, 90.00, 90.00	98.55	4	12.31	173193

* Структурный тип крестобалита.

** Структурный тип кварца.

тетраэдров) к более плотным конденсированным *T*-каркасам (из связанных по вершинам и ребрам тетраэдров GeO₄ и LiO₄). По мере возрастания отношения Li/Ge от 1 до 8 происходит закономерное уменьшение объема элементарной ячейки *V*, приходящегося на тетраэдр (или *T*-узел 3*D*-сетки) *V/T* от 43.95 (GeO₂) до 16.11 Å³ (Li₈GeO₆) (табл. 1), и соответствующее закономерное изменение топологических характеристик *T*-узлов 3*D*-сеток. Отметим, что соотношение Li/Ge = 8 является максимально возможным для Li-германатов. При дальнейшем возрастании Li/Ge образуется только оксид Li₂O. Этот оксид обладает *T*-конденсированной структурой и его топологические характеристики будут использованы для сравнения с таковыми для Li-германатов.

К настоящему времени проведено кластерное моделирование самосборки всех (шести) типов *MT*-структур Li-германатов [10], Li,*TR*-германатов (силикатов) [14] и двух из пяти типов *T*-структур Li-германатов (имеющих Si-аналоги), полученных при исследовании гидротермальной кристаллизации [15, 16]. Установлено [16], что в Li₂T₂O₅ и Li₂TO₃ моноциклические нанокластеры-прекурсоры К4 и К3 формируются из тетраэдров GeO₄ (SiO₄) и LiO₄ и этим структурам соответствуют наиболее простые модели сборки в виде упаковок нанокластеров-прекурсоров, обладающих соотношением Li/Ge = 2 : 2 (в К4) и 2:1 (в К3), как в макроструктуре. В моделях строения Li-германатов [16], как и всего семейства ортотетраэдрических структур силикатов и германатов

M_x(TO₄)_y, рассмотренных в [17], химически различные тетраэдры GeO₄ и LiO₄ рассматриваются как функционально эквивалентные, каркасообразующие структурные единицы.

В настоящей работе проведено моделирование наночастиц: *An*-кластеров в виде атомов или в виде *Kn*-полиэдров, где *n* – число атомов или полиэдров, соответствующих начальной стадии эволюции химической системы. Выделены четыре серии кластеров-изомеров К3 и К4, образованных различными *T*-тетраэдрами (*L* – LiO₄ и *G* – GeO₄). Для кластеров дано топологическое представление в виде двухцветных графов и установлено изменение симметрии в зависимости от состава и взаимного расположения в химических изомерах тетраэдров *L* и *G*. Разработанная модель использована при поиске кластеров-прекурсоров в Li-обогащенных германатах. При кластерном моделировании макроструктуры использован принцип максимального заполнения пространства и соответственно требование максимальной степени комплементарного связывания нанокластеров-прекурсоров при самосборке кристаллических структур.

Работа продолжает исследования геометрических и топологических особенностей строения кристаллических структур [6, 10–19] и моделирования процессов самоорганизации силикатных и германатных систем на супраполиэдрическом уровне, включает разработку новых алгоритмов анализа и экспериментальную проверку теоретических выводов.

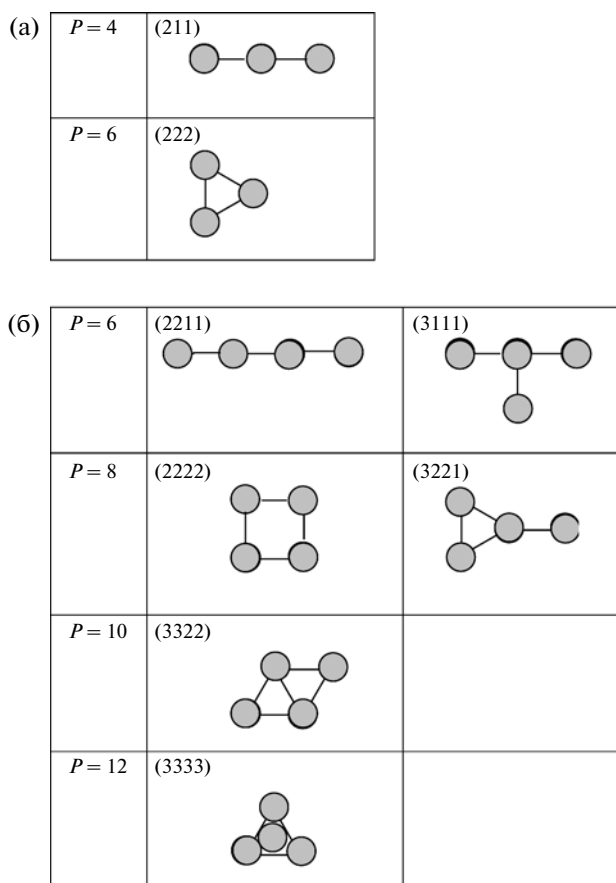


Рис. 1. Топологические типы одноцветных кластеро-изомеров К3 (а) и К4 (б).

МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Геометрический и топологический анализы осуществляли с помощью комплекса программ TOPOS [20], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представления структур в виде “свернутых графов” (факторграфов). Алгоритм этих анализов включал следующие стадии:

– расчет матрицы смежности и выделение простейших полиэдрических структурных единиц с помощью программы AutoCN;

– расчет координационных последовательностей $\{N_k\}$ для всех независимых атомов с помощью программы IsoTest;

– представление каркаса в виде трехмерных сеток из T -атомов (Li, Ge) с удаленными атомами кислорода.

В результате трехмерные структуры были представлены в виде трехмерного неориентированного графа, в котором атомы отождествляются с вершинами графа, а межатомные связи – с его ребрами.

При идентификации теоретически полученных типов кластеров в элементарных ячейках использованы следующие общие правила выделения нанокластеров-прекурсоров:

– нанокластеры при связывании друг с другом образуют первичную цепь кристаллической структуры и определяют значения модулей векторов трансляций;

– нанокластеры не имеют общих T -атомов (запрещено взаимопроникновение нанокластеров);

– геометрические центры нанокластеров занимают наиболее симметричные позиции (сохраняют все или часть элементов точечной группы симметрии нанокластера).

ДВУХЦВЕТНЫЕ КЛАСТЕРЫ: ГЕОМЕТРИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, СОСТАВ И СИММЕТРИЯ

Рассмотрим модельную эволюционирующую систему, в которой со временем происходит образование и распад наночастиц (Al -кластеров или Kl -полиэдров). Предполагается, что атомы и полиэдры не обязательно относятся к одному типу, т.е. наночастицы могут являться или биметаллическими нанокластерами, или супра(гетеро)полиэдрическими кластерами.

При проведении в системе топологического моделирования флуктуаций плотности частиц зафиксируем последовательно возрастающее число атомов n в кластерах Al и каждому атому в кластере последовательно придадим все возможные значения локальных индексов связности.

Для анализа топологии строения геометрических изомеров с $n = 3$ и 4 использована теория графов. Строение всех возникающих кластеров Al с $n = 3$ (два изомера) и 4 (шесть изомеров) представлено в виде графов, а их характеристики приведены на рис. 1, где P – суммарные значения индексов связности вершин графов ($P = 4-12$), в скобках – значения локальных индексов связности каждой вершины графа в порядке убывания.

Предположим, что более стабильными будут моно- и полициклические кластеры по сравнению с цепочечными и разветвленными кластерами из-за их способности восстанавливать свою циклическую структуру после локальных разрывов. В соответствии с этим все цепочечные кластеры с локальным индексом связности, равным единице, такие, как (211), (2211), (3111) и (3221), исключены из дальнейшего анализа.

Для оставшихся типов кластеров (222), (2222), (3322) и (3333) на рис. 2 приведен состав и точечная симметрия исходных (одноцветных) и двухцветных кластеров. Наиболее высокой симметрией обладают одноцветные кластеры (3333). Из двухцветных кластеров высокая точечная симметрия $-43m$ установлена для тетраэдрических

(а)	Граф с $P = 6$	(222) 	(222) 	(222) 		
	Состав и симметрия	$T_3 = G_3$; $3m$	$T_3 = LG_2$; $m, 2$	$T_3 = L_2G$; $m, 2$		
(б)	Граф с $P = 8$	(2222) 	(2222) 	(2222) 	(2222) 	(2222)
	Состав и симметрия	$T_4 = G_4$; $4mm$	$T_4 = LG_3$; m	$T_4 = L_2G_2$; $m, 2$	$T_4 = L_2G_2$; mm	$T_4 = L_3G$; m
(в)	$P = 10$	(3322) 	(3322) 	(3322) 		
	Состав и симметрия	$T_4 = G_4$; mm	$T_4 = LG_3$; m	$T_4 = LG_3$; m		
	$P = 10$	(3322) 	(3322) 	(3322) 		
	Состав и симметрия	$T_4 = L_2G_2$; mm	$T_4 = L_2G_2$; 1	$T_4 = L_3G$; m		
(г)	Граф с $P = 12$	(3333) 	(3333) 	(3333) 	(3333) 	
	Состав и симметрия	$T_4 = G_4$; $4 3m$	$T_4 = LG_3$; $3m$	$T_4 = L_2G_2$; mm	$T_4 = L_3G$; $3m$	

Рис. 2. Топологические типы, состав и симметрия кластеров-изомеров К3 и К4: трехузловые (а) и четырехузловые (б) кластеры моноциклического типа, серия (222); четырехузловые кластеры полициклического типа, серия (3322) (в) и полициклического типа с тетраэдрическим расположением узлов, серия (3333) (г).

кластеров серии T_4 -(3333) состава LG_3 и L_3G , что делает возможным их кристаллизацию в высокосимметричных пространственных группах с осями вращения 3-го порядка, в частности в гексагональных и тригональных группах симметрии.

На рис. 3 приведены примеры реализации двухцветных кластеров-прекурсоров L_2G и LG_2 в кристаллических структурах Li_2GeO_3 и $LiSi_2N_3$ [21].

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Li-ГЕРМАНАТОВ

Классификационные данные кристаллических структур Li-германатов в виде рассчитанных значений координационных последовательно-

стей атомов в 3D-сетках до восьмой координационной сферы приведены в табл. 2. Они характеризуют строение локальных областей кристаллических структур (рис. 4). Жирным шрифтом в табл. 2 выделено число соседних атомов в ближайшем окружении каждого атома.

Для атомов O в их локальном окружении находится от 2 до 7 T-тетраэдров. Максимальное (теоретически возможное) значение равно 8T, оно установлено в каркасной структуре Li_2O из LiO_4 -тетраэдров, что кристаллохимически может быть записано как $LiO_{4/8}$ (рис. 4б).

Визуализированные значения координационных последовательностей для атомов Ge в виде локальных областей 3D-сеток во второй и третьей

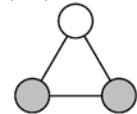
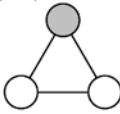
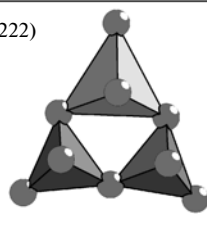
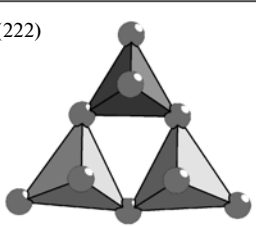
Граф с $P = 6$	(222) 	(222) 
Состав и симметрия кластера	$LG_2; m, 2$	$L_2G; m, 2$
Супраполиэдрический T -кластер	(222) 	(222) 
Соединение, симметрия кластера	$LiSi_2N_3, m$	Li_2GeO_3, m

Рис. 3. Трехузловые кластеры моноциклического типа в структурах германатов.

координационных сферах для всех Li-германатов и атома Li в Li_2O приведены на рис. 4а и 4б соответственно.

Для всех кристаллографически независимых атомов Li и Ge в 3D-сетках установлено значение $N_1 = 4$, характеризующее ближайшее тетраэдрическое окружение по атомам кислорода.

Число тетраэдров в локальных областях Li-германатов, которые могут быть связаны с центральным тетраэдром GeO_4 , варьирует от 7 (в $Li_2Ge_2O_5$) до 16 (в Li_4GeO_4), для Li-тетраэдров оно достигает 17 и 18 в структуре Li_8GeO_6 . Максимальное возможное значение, равное 22, установлено в каркасной структуре Li_2O (рис. 4б). Можно предполагать, что это значение является самым большим возможным значением для любых T -структур из связанных тетраэдров.

Структуры двух Li-германатов содержат топологические (и функционально) эквивалентные группы атомов. Они характеризуются эквивалентными наборами $\{N_k\}$ и объединены в группы в табл. 2. Такие группы из атомов Li1 и Li2, Ge1 и Ge2 установлены для $Li_2Ge_2O_5$. Эквивалентность атомов Li1 и Ge1, O1 и O2 установлена для Li_2GeO_3 .

Три кристаллические структуры, рассмотренные далее, являются примером наиболее сложных кристаллических структур Li-германатов, в которых все атомы топологически и функционально различны. Наиболее сложной структурой является $Li_6Ge_2O_7$ с шестью независимыми атомами Li и двумя атомами Ge.

НАНОКЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ Li-ГЕРМАНАТОВ

Разработанная модель образования кластеров использована при поиске нанокластеров-прекурсоров в Li-германатах. Применение принятых правил выделения нанокластеров-прекурсоров (или разложения 3D-фактор-графа на кластерные подструктуры) для Li-германатов приводит к рассматриваемым нанокластерам-прекурсорам.

Li_8GeO_6 ($P6_3mc, hP30$). В 3D-сетке идентифицированы четырехузловые кластеры из серии K4-(3333) (рис. 2), имеющие состав $K4 = L_3G$ (из Ge + 3Li3) (рис. 5а, слева). Нанокластер-прекурсор K4 (далее кластер А) обладает симметрией $3m$ (позиция 2а), максимально возможной для пр. гр. $P6_3mc$. Такая симметрия отражает особенности строения супраполиэдрического нанокластера-прекурсора – тетраэдрическое расположение центральных атомов T -полиэдров, из которых три симметрически эквиваленты (рис. 5а, справа).

Li_4GeO_4 ($Cmcm, mC36$). В 3D-сетке идентифицирован четырехузловой кластер из серии K4-(2222) с последовательностью полиэдров $L-G-L-G$ (рис. 2) из $K4 = 2Ge + 2Li_2$ (рис. 6а, слева). Супраполиэдрический нанокластер-прекурсор K4 (далее кластер Б) изображен на рис. 6а, справа. Кластер Б обладает точечной симметрией $2/m$ (позиция 4b), максимально возможной для пр. гр. $Cmcm$. Такая симметрия отражает особенности строения кластера циклического типа с антипараллельным связыванием коротких цепочек из связанных пар тетраэдров Ge + Li. Кластер Б стабилизирован двумя атомами-темплатами Li, расположенными над и под его центром.

Таблица 2. Li-германаты. Координационные последовательности атомов в кристаллических структурах

Атом	Координационные последовательности							
	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	N_8
Li₂Ge₂O₅								
Li1,2	4	9	19	24	47	58	98	109
Ge1,2	4	7	18	29	52	58	98	104
O1	2	6	12	30	42	64	70	122
O2,3	3	8	15	31	40	71	78	124
O4,5	4	10	16	32	38	70	83	132
Li₂GeO₃								
Li1	4	12	25	44	67	96	130	170
Ge1	4	12	25	44	67	96	130	170
O1, O2	4	12	25	44	67	96	130	170
Li₆Ge₂O₇								
Li6	4	11	24	52	66	106	131	196
Li5	4	12	25	48	65	111	132	195
Li3	4	13	25	48	65	110	133	196
Li1	4	13	25	50	69	112	134	198
Li2	4	13	25	51	70	110	134	206
Li4	4	14	26	49	69	114	135	200
Ge1	4	14	26	48	68	115	136	202
Ge2	4	13	24	47	66	108	129	196
O6	4	11	28	43	76	95	147	174
O7	4	11	28	43	76	96	149	172
O1	4	12	30	44	77	99	153	177
O3	5	12	28	43	75	97	152	174
O5	5	12	28	43	76	97	152	175
O2	5	12	29	46	79	100	157	179
O4	5	13	29	45	79	98	154	175
Li₄GeO₄								
Li1	4	13	24	55	70	120	134	225
Li2	4	13	25	56	70	123	134	218
Ge1	4	16	26	48	66	126	136	214
O1	5	11	29	45	88	100	165	174
O2	5	13	33	45	85	100	171	177
Li₈GeO₆								
Li1	4	15	25	65	67	141	130	257
Li2	4	18	24	62	66	146	130	250
Li3	4	17	24	64	66	141	130	258
Ge1	4	15	25	62	67	147	130	248
O1	7	12	37	44	103	96	193	170
O2	7	12	37	44	103	96	193	170
O3	5	12	36	42	96	96	197	170

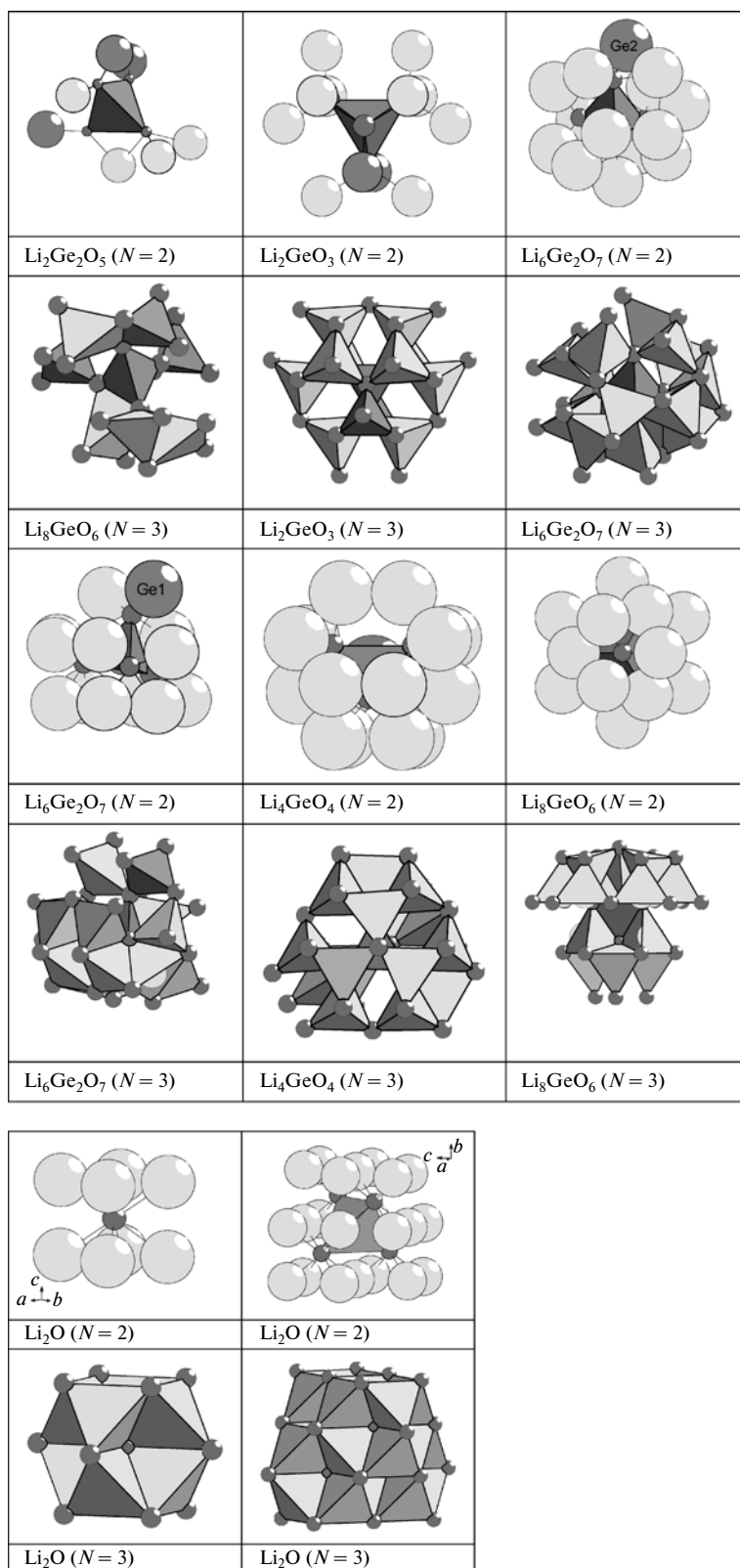


Рис. 4. Локальные области кристаллических структур: а – Li-германатов, соответствующие второй (вверху) и третьей (внизу) координационной сфере атомов германия; б – Li_2O , соответствующие второй (вверху) и третьей (внизу) координационной сфере атомов O и Li.

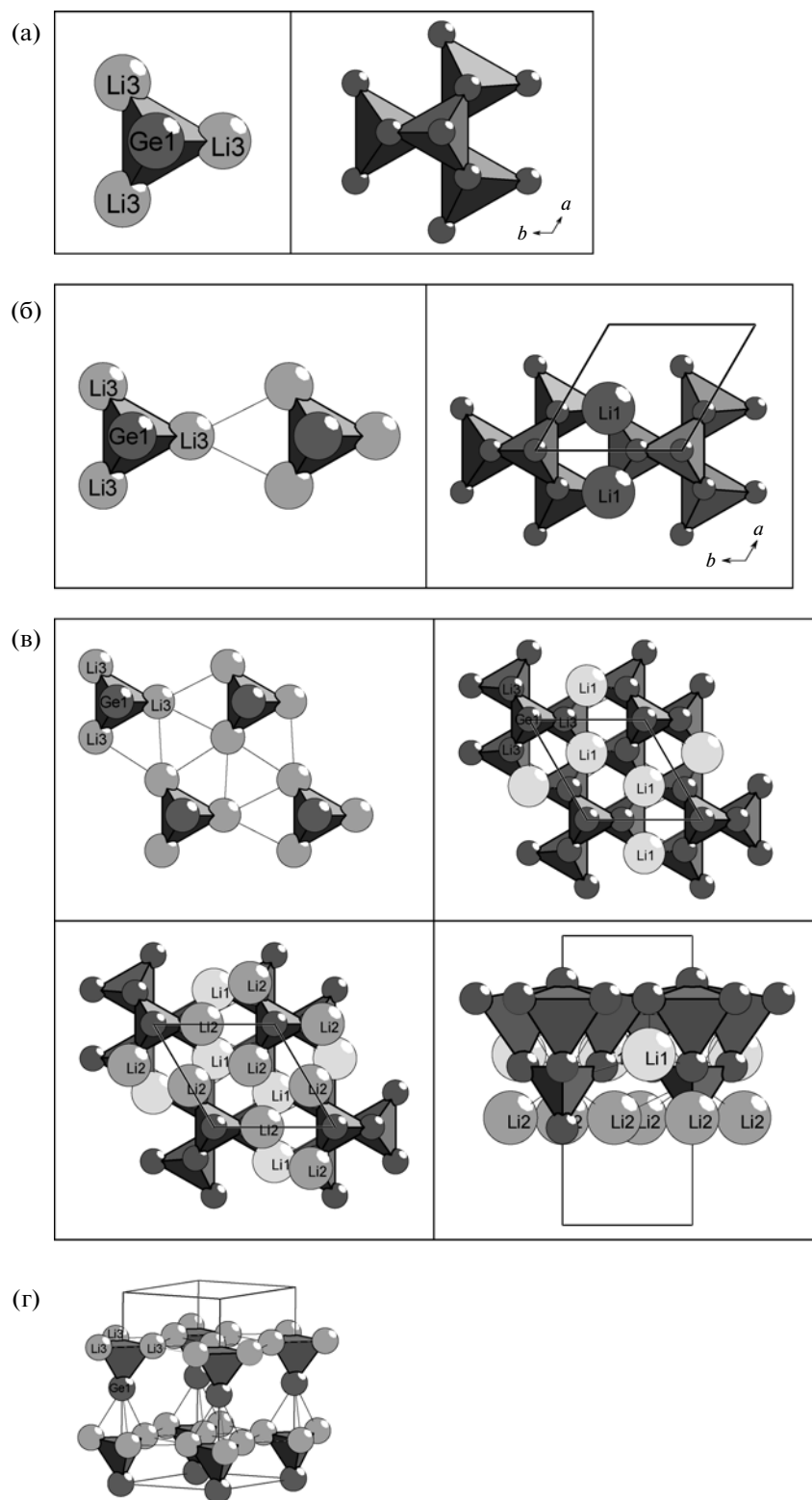


Рис. 5. Германат Li_8GeO_6 : а – нанокластер-прекурсор, б – первичная T -цепь, в – T -микрослой, г – T -микрокарас.

$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($P2_1/n$, $mP60$). В 3D-сетке идентифицированы четырехузловые кластеры из серии К4-(2222) (рис. 2) с последовательностью полиэдров

$L-L-G-G$ (из $2\text{Ge} + 2\text{Li}_2$), которые образуют нанокластер-прекурсор из двух симметрически связанных кластеров (далее кластер **B**, рис. 7а). Ста-

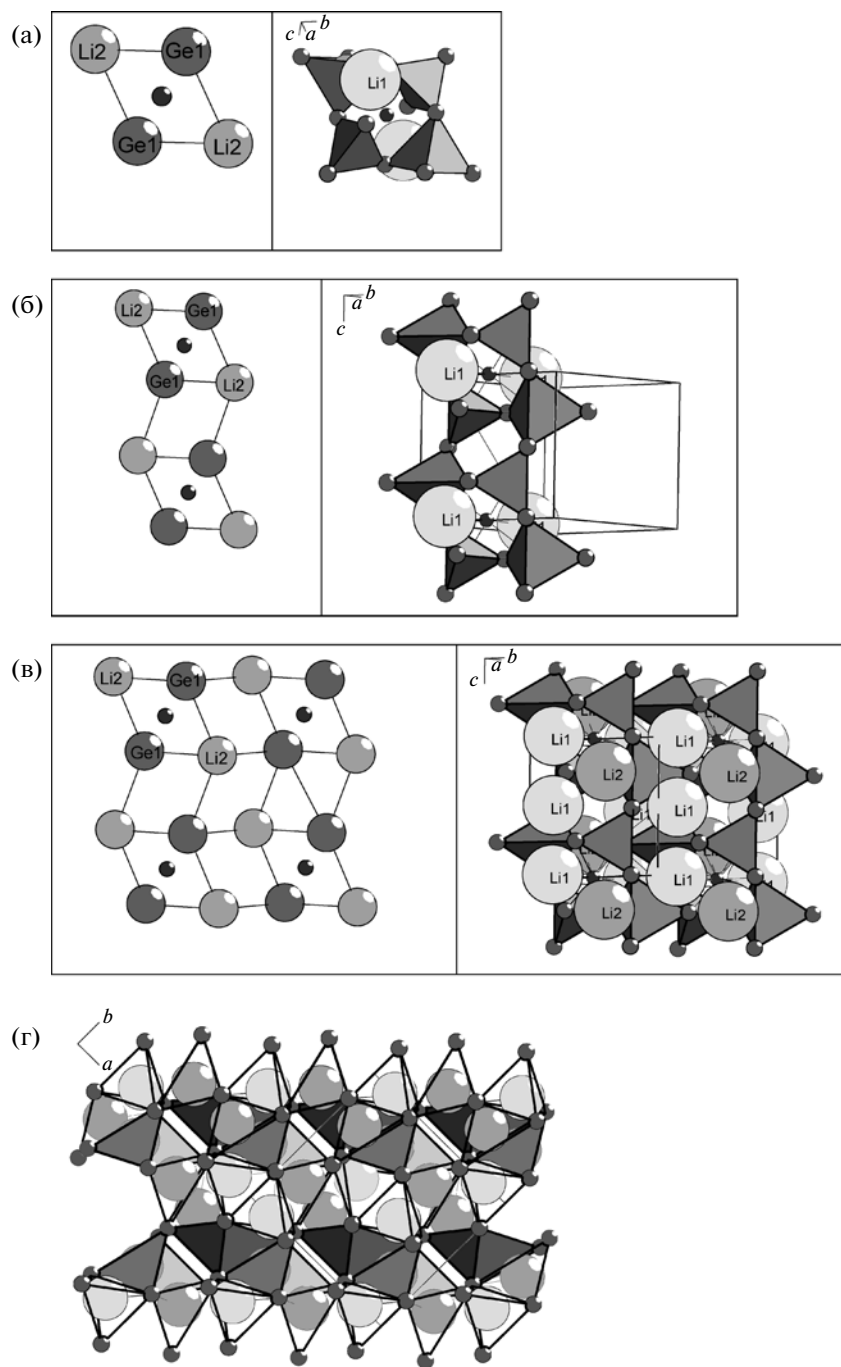


Рис. 6. Германат Li_4GeO_4 : а – нанокластер-прекурсор, б – первичная T -цепь, в – T -микрослой, г – T -микрокаркас.

близирующие кластер атомы-темплаты $\text{Li}6$, как и атомы-темплаты в структуре Li_4GeO_4 , сохраняют свое расположение над плоскостью кольца, а атомы-темплаты $\text{Li}1$ после связывания кластеров перемещаются на периферию кластера и остаются между ними. Нанокластеры-прекурсоры обладают точечной симметрией $\bar{1}$ (позиция $2c$), мак-

симально возможной для пр. гр. $P2_1/n$ германата $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$. Такая точечная симметрия отражает centrosymmetrichность связывания двух кластеров $K46-(2222)$. На рис. 7а справа приведен граф кластера в виде 12-узлового полиэдра, который представляет собой два связанных центрированных пятиугольника.

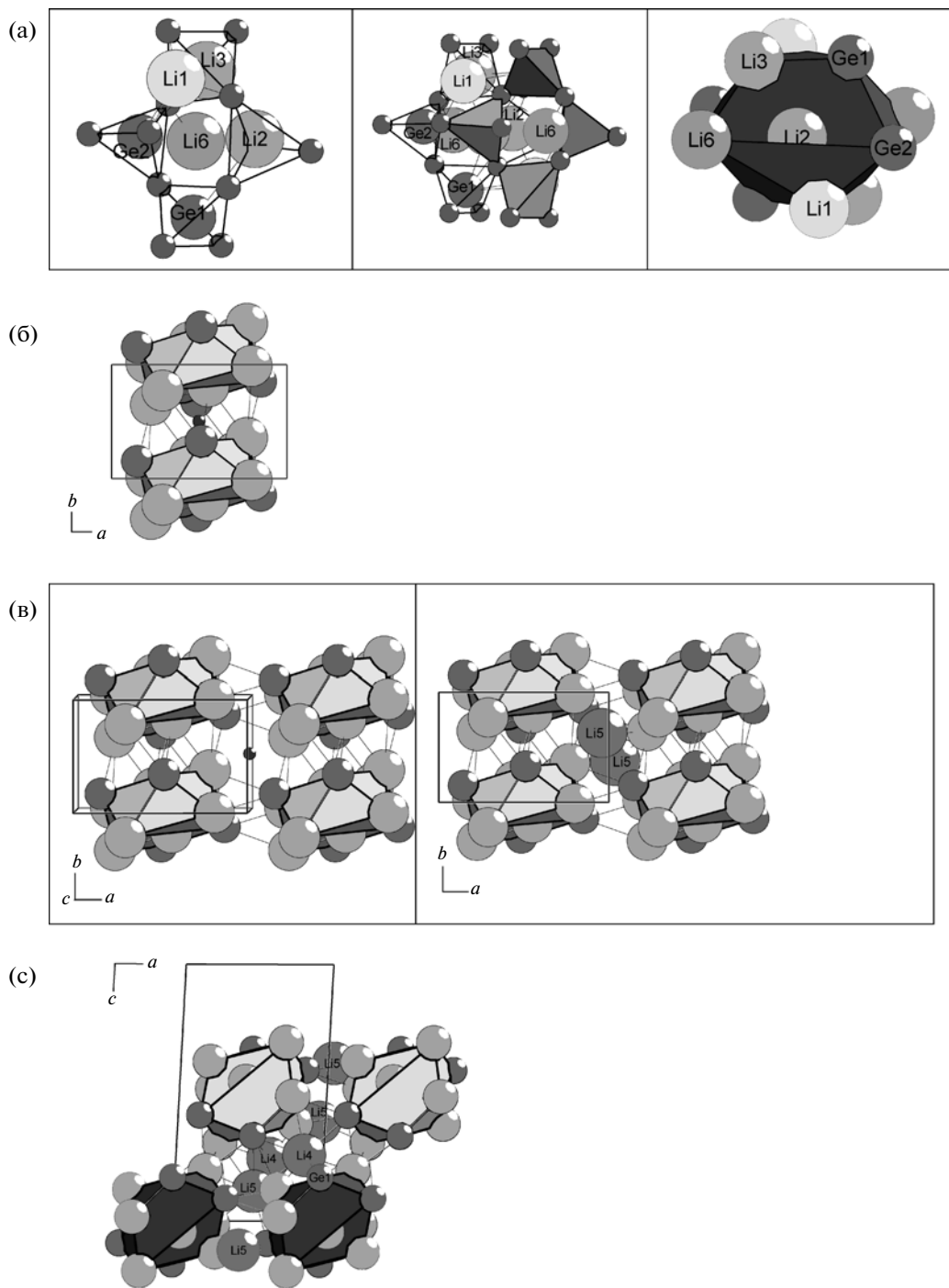


Рис. 7. Германат $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$: а – нанокластер-прекурсор, б – первичная T -цепь, в – T -микрослой, г – T -микрокаркас.

МЕХАНИЗМ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

При моделировании кристаллической структуры необходимо определить иерархическую последовательность ее самосборки в кристаллографическом пространстве [13]. Для этого, во-первых, устанавливают механизм формирования из

нанокластеров **0-уровня** (соответствующего темплатной стадии химической эволюции системы) **первичной цепи** структуры (1-й уровень самоорганизации системы), далее – механизм самосборки из цепи **микрослоя** (2-й уровень) и из микрослоя – трехмерного **микрокаркаса структуры** (3-й уровень).

Далее рассмотрен механизм восстановления глобальной (трехмернопериодической) топологии связей в структурах по принципу максимального связывания нанокластеров друг с другом.

Структура Li_8GeO_6

Самосборка первичных T-цепей. Граф, характеризующий связанность нанокластеров-прекурсоров А при сборке первичной T-цепи, приведен на рис. 5б слева. При сборке T-цепи между кластерами А возникает циклическая структура из пяти T-тетраэдров (рис. 5б, справа). Такая структура стабилизирована двумя атомами-спейсерами Li1, которые образуют связи с атомами О соседних кластеров А.

Расстояние между центрами кластеров А в первичной T-цепи определяет модуль вектора трансляции **b**.

Самосборка T-микрослоя осуществляется связыванием коротких T-цепей со сдвигом по механизму “ключ в замке”. На рис. 5в показаны две первичные T-цепи, состоящие из двух кластеров, сформировавшие T-микрослой.

Расстояние между центрами кластеров А из соседних T-цепей определяет второй модуль вектора трансляции $\mathbf{a} = \mathbf{b}$.

При сборке T-микрослоя между кластерами из соседних цепей возникают эквивалентные циклические структуры, как и при формировании T-цепей, которые также стабилизированы атомами-спейсерами Li1. Кластерное координационное число нанокластера-прекурсора А, полностью интегрированного в слой, равно 6.

Центры кластеров А образуют плотноупакованную сетку типа 3.3.3.3.3.3. В макроструктуре атомы Li1 образуют на поверхности T-микрослоя сетку типа графита, при этом шесть атомов Li1 находятся в локальном окружении каждого Ge-тетраэдра (рис. 5в, вверху справа).

Другие атомы-спейсеры Li2 располагаются над атомами Li1. Атомы-спейсеры Li2 образуют искаженную плотноупакованную сетку типа 3.3.3.3.3.3. В результате формируется трехслойный плотноупакованный пакет с участием трех кристаллографически независимых атомов Li3–Li1–Li2 (рис. 5в, внизу).

Самосборка T-микрокаркаса. Микрокаркас формируется при упаковке двух микрослоев в направлении оси **c** (рис. 5г). Удвоенное расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров из соседних T-микрослоев определяет третий модуль вектора трансляции **c**. Отметим, что узлы из соседних тетраэдров Li3 развернуты друг относительно друга и находятся на расстоянии $\mathbf{c}/2$.

Микрокаркас образован восемью нанокластерами-прекурсорами А и представляет собой супракластер.

В рамках модели матричной самосборки рост и образование 3D-макроструктуры осуществляется по механизму высокоселективного комплементарного узнавания супракластеров [13].

Структура Li_4GeO_4

Самосборка первичных T-цепей. Граф, характеризующий связанность нанокластеров-прекурсоров Б при сборке первичной T-цепи, приведен на рис. 6б слева. При сборке T-цепи между нанокластерами-прекурсорами Б возникает эквивалентная циклическая структура из четырех T-тетраэдров (рис. 6б, справа). Такая структура стабилизирована двумя атомами-спейсерами Li1, расположенными над и под центром, которые образуют связи с атомами О соседних нанокластеров-прекурсоров Б.

Расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров Б в первичной T-цепи определяет модуль вектора **c**.

Самосборка T-микрослоя. Микрослой создается связыванием параллельно расположенных коротких T-цепей в направлении диагонали $\mathbf{a} + \mathbf{b}$. На рис. 6в справа показаны две первичные T-цепи из двух нанокластеров-прекурсоров Б, сформировавшие T-микрослой.

Удвоенное расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров Б из соседних T-цепей определяет значение диагонали $\mathbf{d} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$.

Кластерное координационное число нанокластера-прекурсора Б, полностью интегрированного в слой, равно 4.

При сборке T-микрослоя между кластерами Б из соседних цепей возникают эквивалентные циклические структуры, как и при формировании T-цепей, которые также стабилизированы двумя атомами-спейсерами Li1, расположенными над и под центром, которые образуют связи с атомами О соседних кластеров. Также на поверхности T-микрослоя происходит заполнение позиций атомов-спейсеров Li2.

Самосборка микрокаркаса. Микрокаркас структуры формируется при упаковке двух микрослоев в направлении диагонали $\mathbf{b}-\mathbf{a}$. Микрокаркас образован восемью нанокластерами-прекурсорами Б и представляет собой супракластер (рис. 6г).

Структура $\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$

Самосборка первичных T-цепей. Граф, характеризующий связанность нанокластеров-прекурсоров В при сборке первичной T-цепи, приведен на рис. 7б слева. При сборке T-цепи происходит связывание нанокластеров-прекурсоров с участием каждого из шести узлов. Кластеры В в первичной цепи связаны оператором симметрии 1 (позиция 2а).

Расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров В в первичной T -цепи определяет модуль вектора трансляции \mathbf{b} .

Самосборка T -микрослоя. На рис. 7в (справа сверху) показаны две параллельно расположенные первичные T -цепи, сформировавшие T -микрослой. Расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров В из соседних T -цепей определяет второй модуль вектора трансляции \mathbf{a} .

При самосборке T -микрослоя между нанокластерами-прекурсорами В из соседних цепей возникают циклические структуры (рис. 7в), которые стабилизированы двумя атомами-спейсерами Li5.

Кластерное координационное число супракластера В, полностью интегрированного в слой, равно 4.

Самосборка T -микрокаркаса. Микрокаркас формируется при упаковке (со сдвигом) двух микрослоев в направлении оси c (рис. 7г). Удвоенное расстояние между центрами нанокластеров-прекурсоров из соседних T -микрослоев определяет третий модуль вектора трансляции \mathbf{c} . При самосборке T -микрокаркаса в пустотах между кластерами В происходит локализация атомов-спейсеров Li4.

Автор выражает благодарность В.А. Блатову за предоставление для расчетов пакета программ TOPOS 4.0.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-00493).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith J.V.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 149.
2. *Smith J.V.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. V. 14A. Berlin: Springer, 2000.
3. *Bärlocher C., Meier W.M., Olson D.H.* Atlas of Zeolite Framework Types. London: Elsevier, 2001.
4. *Fischer R.X., Baur W.H.* Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. V. 14D. Berlin: Springer, 2006.
5. *Van Kónigsveld H.* Compendium of Zeolite Framework Types. London: Elsevier, 2007.
6. *Anurova N.A., Blatov V.A., Pyushin G.D., Proserpio D.M.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 10160.
7. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). FIZ, Karlsruhe/NIST, USA.
8. *Brandes R., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. B. 621. S. 713.
9. *Hofmann J., Brandes R., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1994. B. 620. S. 1495.
10. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. №5. С. 875.
11. *Pyushin G.D., Blatov V.A.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. P. 198.
12. *Pyushin G.D.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 1563.
13. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
14. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 6. С. 964
15. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 7. С. 843.
16. *Илюшин Г.Д.* // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1102.
17. *Pyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A.* // Acta Cryst. B. 2002. V. 58. № 6. P. 948.
18. *Pyushin G.D., Blatov V.A.* // Acta Cryst. B. 2009. V. 65. P. 300.
19. *Blatov V.A., Pyushin G.D., Proserpio D.M.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 1811.
20. *Blatov V.A.* // IUCr CompComm Newsl. 2006. V. 7. P. 4.
21. *Orth M., Schnick W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. B. 625. S. 1426.