

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



КАБАНОВА Наталья Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА В СТРУКТУРЕ
КРИСТАЛЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ЦЕОЛИТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

*Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Блатов Владислав Анатольевич

Самара – 2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	9
Часть 1.1. Особенности строения некоторых классов твердых электролитов и цеолитов	9
1.1.1. Особенности кристаллического строения и проводящих свойств литий-кислородсодержащих неорганических соединений	9
1.1.2. Кристаллическое строение и проводящие свойства моноалюмината калия	12
1.1.3. Структурные особенности строения цеолитов	13
1.1.3.1. Классификация цеолитов	16
1.1.3.2. Гипотетические цеолиты	18
Часть 1.2. Методы кристаллохимического анализа свободного пространства в структуре кристалла	20
Часть 1.3. Теория разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле	24
Часть 1.4. Исследование топологии системы полостей и каналов в кристаллических структурах при помощи теории тайлингов.....	29
Глава 2. Экспериментальная часть.....	38
Часть 2.1. Объекты исследования.....	38
Часть 2.2. Кристаллохимический анализ системы полостей и каналов в неорганических соединениях при помощи теории ПВД	39
2.2.1. Терминология и общие принципы анализа.....	39
2.2.2. Карты миграции в литий-проводящих кислородсодержащих неорганических соединениях.....	45
2.2.3. Карты миграции в калий-проводящих сложных оксидах.....	48
Часть 2.3. Анализ топологии системы полостей и каналов в структурах неорганических соединений при помощи теории тайлингов	51
2.3.1. Анализ топологии системы полостей и каналов в неорганических твердых электролитах.....	51

2.3.2. Исследование системы полостей и каналов в структурах цеолитов	57
2.3.5. Применение топологического подхода для исследования гипотетических цеолитов	60
Глава 3. Обсуждение результатов	61
Часть 3.1. Исследование свободного пространства в неорганических соединениях при помощи геометрического подхода	61
3.1.1. Исследование каналов миграции катионов лития в кислородсодержащих неорганических соединениях	61
3.1.2. Исследование каналов миграции в $KAlO_2$	67
Часть 3.2. Топологический подход к исследованию свободного пространства в неорганических структурах	69
3.2.1. Топологический анализ каналов проводимости в литий-кислородсодержащих неорганических соединениях. Сравнение с геометрическим подходом	69
3.2.2. Топологический подход к исследованию структур цеолитов	72
3.2.3. Прогнозирование гипотетических каркасов для синтеза новых цеолитов	83
Выводы	87
Заключение	89
Список литературы	91
Приложение	101

Введение

Актуальность работы. Свободное пространство в кристалле представляет собой систему полостей и каналов, которая в существенной степени определяет важнейшие физико-химические свойства кристаллического вещества. В данной работе под «свободным пространством» понимается совокупность областей внутри кристалла, находящихся на максимальном удалении от атомов исходной структуры, и в которых возможно размещение атомов или молекул без разрушения исходной структуры кристалла. Геометрико-топологические характеристики свободного пространства играют ключевую роль в возникновении ионной проводимости в твердых электролитах, а также адсорбционных и каталитических свойств микропористых соединений.

Неорганические соединения с литий- и калий-ионной проводимостью имеют практическую ценность как материалы для создания химических источников энергии. Для возникновения суперионной проводимости в структуре должны присутствовать потенциальные каналы проводимости, по которым будут перемещаться ионы. В кристаллических матрицах свободное пространство (в некоторых случаях называемое «пространством проводимости») подразделяют на пустоты, в которых мигрирующие ионы локализуются на достаточно долгое время, и каналы миграции, соединяющие эти пустоты.

Важнейшие представители микропористых веществ, цеолиты, в течение многих лет остаются одним из наиболее интенсивно исследуемых классов химических соединений, благодаря большому структурному разнообразию и широкому практическому применению в качестве ионообменных материалов и молекулярных сит. Цеолиты активно используются в промышленности для очистки, осушки и разделения различных компонентов, в качестве катализаторов важнейших технологических процессов, для извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, для удаления примесей, загрязняющих атмосферу и т. д. При изучении цеолитов

кристаллохимикам приходится решать проблемы моделирования цеолитных каркасов в виде ансамбля кластеров и определения всех типов полостей в каркасе с целью поиска пространственно доступных мест локализации подвижных ионов или молекул.

Степень разработанности избранной темы. Систематический поиск неорганических структур, обладающих системой каналов миграции катионов лития, до настоящего момента не проводился. Решение данной задачи требует создания новых автоматизированных методов кристаллохимического анализа, которые позволят изучить систему каналов миграции катионов в уже известных суперионниках и спрогнозировать новые катионпроводящие материалы.

Разработанные ранее модели построения цеолитов из полиэдрических единиц неоднозначны и не могут быть применены для любого типа цеолитного каркаса. Таким образом, необходимо создание универсальной классификации структурных единиц в цеолитах и цеолитоподобных материалах и, соответственно, разработка нового метода кристаллохимического анализа цеолитных каркасов, позволяющего систематизировать все типы полостей в микропористой структуре. К настоящему времени имеется много работ по теоретическому генерированию новых цеолитных каркасов, и важной является задача по отбору тех гипотетических каркасов, которые могут послужить основой для синтеза новых цеолитов.

Целью работы являлась разработка и апробация новых кристаллохимических методов анализа свободного пространства в твердых электролитах и цеолитах, а также использование созданных методов для прогнозирования новых литий-проводящих суперионных проводников и цеолитных каркасов.

Основными задачами работы являлись:

- разработка и сравнительный анализ методов автоматизированного расчета системы пустот и каналов в структурах неорганических твердых электролитов и цеолитов;

- проведение расчета систем пустот и каналов для всех тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений, информация о которых размещена в международных кристаллографических базах данных;
- создание кристаллоструктурной базы данных, которая содержит все структурно изученные соединения, обладающие доступной для катионов лития бесконечной системой каналов миграции;
- создание атласа тайлингов цеолитных каркасов;
- создание кристаллоструктурной базы данных, содержащей гипотетические каркасы перспективные для синтеза новых цеолитов.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- два новых метода расчета систем пустот и каналов в структурах неорганических твердых электролитов, основанные на модели разбиения кристаллической структуры полиэдрами Вороного-Дирихле и на теории тайлингов;
- рассчитанные системы пустот и каналов для 3130 тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений;
- кристаллоструктурная база данных, содержащая 381 неорганическое соединение, обладающее доступной для катионов лития бесконечной системой каналов миграции;
- кристаллоструктурная база данных, содержащая 13 литий-кислородсодержащих неорганических соединений, являющихся потенциальными твердыми электролитами;
- атлас, содержащий данные о рассчитанных тайлингах для 225 типов цеолитных каркасов;
- кристаллоструктурная база данных, содержащая 16 гипотетических каркасов, перспективных для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Научная новизна. Разработаны два новых автоматизированных кристаллохимических метода анализа свободного пространства в кристаллических структурах неорганических твердых электролитов и цеолитов.

Установлен ряд структур, обладающих бесконечной системой пустот и каналов, доступной для миграции катионов лития и не описанных ранее в литературе в качестве литий-проводящих материалов.

Впервые создан атлас тайлингов цеолитных каркасов, содержащий информацию обо всех полостях в структурах цеолитов. На основе данных атласа установлен ряд закономерностей в формировании цеолитных каркасов, позволивший выявить критерии для дизайна моделей новых цеолитов. При помощи данных критериев были отобраны 16 гипотетических структур, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные методы расчета системы полостей и каналов в кристаллических структурах позволяют установить наличие предпосылок для ионной проводимости в неорганических соединениях. При помощи разработанной системы критериев проведен поиск кислородсодержащих неорганических соединений, обладающих доступной для катионов лития системой каналов миграции и выявлен ряд соединений, служащих основой для создания новых литий-ионных материалов. Разработанный метод анализа систем полостей и каналов основанный на модели разбиения кристаллической структуры полиэдрами Вороного-Дирихле используется в работах других лабораторий, в частности, он был использован недавно [1] для изучения кислородсодержащих соединений с натрий-катионной проводимостью.

Данные о топологии полостей, содержащиеся в созданном атласе тайлингов цеолитных каркасов, уже используются [2] для изучения адсорбционных свойств цеолитов. Отобранные 16 гипотетических каркасов являются основой для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов.

Методология и методы диссертационного исследования. В процессе диссертационного исследования использовались эмпирические (сравнение, моделирование) и теоретические (анализ, синтез, классификация, абстрагирование, формализация, аналогия, идеализация, дедукция, индукция)

методы научного познания, позволившие выявить определенные признаки, свойства и особенности изучаемых объектов и получить достоверные и объективные выводы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов определяется точностью и надежностью современных методов кристаллохимических расчетов, использованных в работе, и статистически значимым объемом изученных выборок. Полученные данные хорошо соотносятся с результатами исследований других авторов.

Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области рентгеноструктурного анализа, химии твердого тела, кристаллохимии на 4-х российских и международных конференциях: XVI Международном совещании по кристаллохимии и рентгенографии минералов (Россия, Миасс, 2007), 9-ом совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, Черноголовка, 2008), 12-ом совещании с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Россия, Черноголовка, 2014), 6-ой международной конференции Федерации Европейской Цеолитной Ассоциации FEZA (Германия, Лейпциг, 2014).

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, а также тезисы 7 докладов.

Личный вклад автора. Все результаты исследования получены лично соискателем. Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, заключения, списка литературы (109 источников) и приложения (изложенного на 27 страницах и содержащего 13 таблиц, 1 рисунок). Текст диссертационной работы изложен на 100 страницах, включает 6 таблиц, 54 рисунка.

Глава 1. Обзор литературы

Часть 1.1. Особенности строения некоторых классов твердых электролитов и цеолитов

1.1.1. Особенности кристаллического строения и проводящих свойств литий-кислородсодержащих неорганических соединений

В химии твердого тела одним из наиболее интересных и важных направлений является исследование ионного переноса в твердых телах. В основе теории явлений переноса в кристаллах лежат две модели разупорядоченности кристаллической решетки, предложенные Френкелем и Шоттки [3]. Согласно модели Френкеля, при разупорядочении атомы покидают занимаемые узлы кристаллической решетки, переходя в междоузлия (рис. 1). Дефекты по Шоттки описываются как наличие эквивалентных количеств катионных и анионных вакансий в кристаллической решетке [3]. Миграция ионов на большие расстояния обуславливает одно из важных физических свойств твердых тел – ионную проводимость. Для характеристики ионной проводимости твердого тела используют удельную электропроводность, которую рассчитывают по формуле: $\sigma = \sum n_i e_i \mu_i$, где n_i – число ионов сорта i , e_i и μ_i – заряд и подвижность ионов. Удельную электропроводность выражают в следующих единицах: $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$. Для большинства твердых тел миграция ионов при комнатной температуре очень незначительна, так как ионы, несмотря на тепловые колебания, не могут покинуть занимаемые узлы решетки. Однако, при повышенных температурах, атомы обладают значительной тепловой энергией, и ионная проводимость становится заметно выше (например, для NaCl, электропроводность при комнатной температуре $< 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при $\sim 800^\circ\text{C}$ составляет $\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [4].

Существует группа твердых тел, ионная проводимость которых сравнима по величине ($10^{-3} - 10^1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре) с ионной проводимостью сильных жидких электролитов.

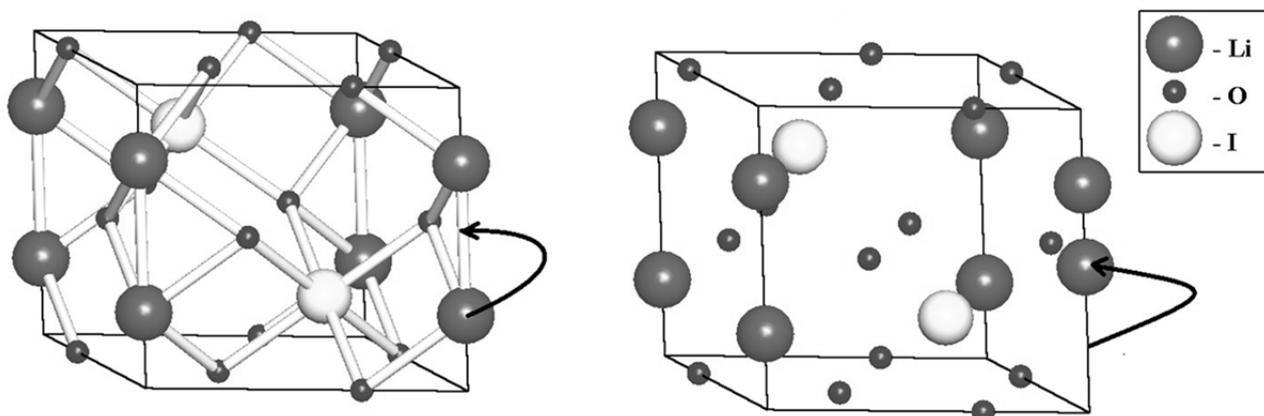


Рис. 1. Структура иодата лития $\alpha\text{-LiIO}_3$ [20012]¹. Стрелкой указано возможное перемещение атома лития с межузельную позицию

Повышенная ионная проводимость таких материалов, называемых «твердыми электролитами» (ТЭЛ), «ионными проводниками» или «суперионными проводниками», обусловлена особенностями их кристаллической структуры, а именно наличием туннелей или слоев, обеспечивающих перемещение катионов по большому числу разрешенных позиций [4]. Учитывая данные особенности, кристаллическую структуру твердых электролитов обычно рассматривают как неподвижный каркас с определенной системой каналов, внутри которых располагаются мигрирующие ионы. Ионная проводимость обеспечивается самыми различными катионами – одно-, двух- и трехзарядными (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+}) и анионами (F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-}). Существуют материалы, где носителями зарядов служат одновременно ионы двух сортов, например, Ag^+ и Hg^{2+} в AgHg_2I_4 , или сокатионная проводимость в твердых растворах $(\text{Na,K})\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6].

В работе [4] были сформулированы следующие предпосылки необходимые для проявления веществом высокой ионной проводимости:

- 1) большое число подвижных ионов одного сорта;
- 2) большое число незанятых позиций, доступных для подвижных ионов;

¹ Здесь и далее в квадратных скобках указаны коды соединений в Банке данных неорганических структур (БДНС, выпуск 2014/1 [5]).

3) малое различие в энергиях незанятых и занятых позиций и малая величина активационного барьера для перескока иона из одной позиции в соседнюю;

4) открытые каналы для миграции подвижных ионов в структуре;

5) анионная подрешетка должна быть легко поляризуема.

Поиск соединений, обладающих перечисленными выше свойствами, является одной из важных задач, решение которой позволит создавать новые материалы с наилучшими ионпроводящими свойствами.

Среди неорганических соединений с катион-проводящей компонентой одним из наиболее важных и практически значимых классов является класс литиевых твердых электролитов, так как данные соединения являются наиболее перспективными материалами для создания высокоэнергоемких химических источников тока [7]. В настоящее время количество известных твердых электролитов с проводимостью по катионам лития достаточно велико [6–10] и поиск новых литийпроводящих ТЭЛ активно ведется среди различных классов литийсодержащих неорганических соединений: силикатов, фосфатов, германатов, сульфатов, титанатов, сложных оксидов, нитридов, иодидов и других классов.

Рассмотрим в качестве примера литиевые твердые электролиты состава $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$. Значительная проводимость данных двойных литиевых фосфатов была обнаружена в работе [11-13]. Проводимость этих материалов достигает $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°C . Как и во многих других ТЭЛ, высокая ионная проводимость материалов семейства $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ связана с особенностями строения кристаллической структуры. В структуре можно выделить сопрягающиеся вершинами PO_4 -тетраэдры и MO_6 -октаэдры. Каждый PO_4 -тетраэдр соединен с четырьмя MO_6 -октаэдрами, а каждый MO_6 -октаэдр – с шестью PO_4 -тетраэдрами (рис. 2). В образуемом каркасе $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$, выделяют четырехядерные группировки, характерные для структур данного семейства. Связная сетка внутренних пустот, позволяет ионам щелочных металлов

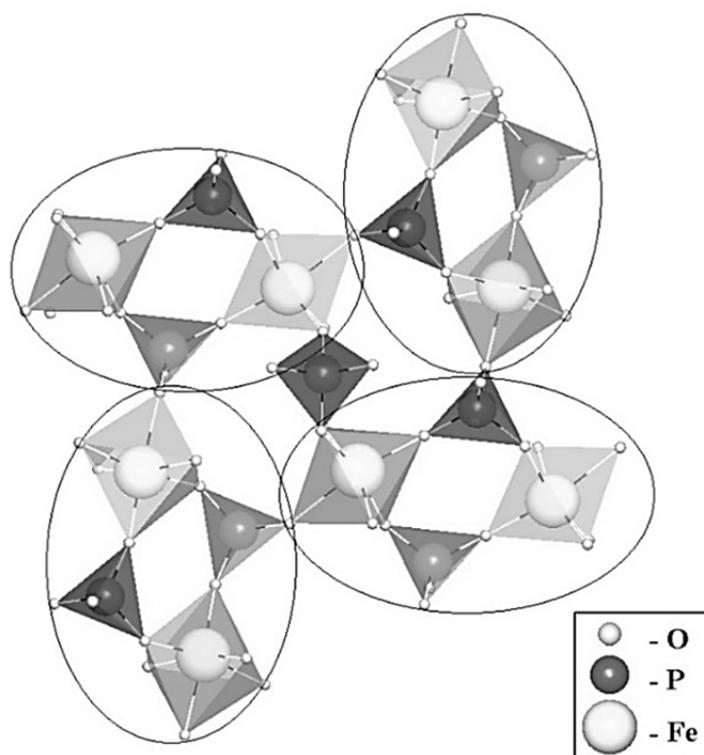


Рис. 2. Фрагмент каркаса в структуре $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)$ [62629], образованный четырехядерными группировками (обведены в овалы)

располагаться и перемещаться внутри каркаса, компенсируя его отрицательный заряд [6].

Начиная с середины 60-х гг. проводятся интенсивные исследования электролитических свойств уже известных и вновь создаваемых материалов. Многие экспериментальные работы выполняются без предварительных структурных исследований, путем модификации уже известных твердых электролитов за счет введения новых добавок. Однако, данные работы мало эффективны и не позволяют обнаружить новые перспективные каркасы твердых электролитов [4].

1.1.2. Кристаллическое строение и проводящие свойства моноалюмината калия

Число твердых электролитов, обладающих высокой калий-катионной проводимостью, значительно меньше, чем литиевых и натриевых электролитов [7]. Среди основных групп калийпроводящих соединений выделяют: семейства К-β-глинозема, К-β-галлатов и К-β-ферритов, соединения

со структурой голландита ($K_{2x}(B_yTi_{8-y})O_{16}$, где $B = Al, Mg, Ga, Zn, Ni, Fe$), соединения типа KMO_2 ($M = Al, Ga, Fe$), силикаты, сульфаты, фосфаты и вольфраматы. Моноалюминат калия $KAlO_2$ является одним из наиболее перспективных твердых электролитов с калий-катионной проводимостью известных к настоящему времени [7]. При комнатной температуре его электропроводность довольно низкая $\sim 10^{-6}-10^{-7}$ См/см, но с повышением температуры она быстро возрастает и достигает довольно высокого значения $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 540°C , увеличиваясь на 4 порядка. Высокотемпературные исследования показали [14], что до указанной температуры симметрия решетки и тип кристаллической структуры не изменяются. Подробный анализ структурных особенностей низкотемпературной модификации $KAlO_2$ в [14] не был проведен, поэтому не установлено, какие изменения в решетке приводят к такому колоссальному росту проводимости.

Высокотемпературная γ -модификация $KAlO_2$, которая образуется в результате фазового перехода при 540°C , характеризуется ГЦК-структурой типа β -кристобаллита. Низкотемпературная β -модификация описывается в рамках примитивной кубической решетки с удвоенным (по сравнению с γ -фазой) параметром. Считается, что в результате β - γ -фазовых трансформаций происходит разупорядочение катионной подрешетки [6].

1.1.3. Структурные особенности строения цеолитов

Кристаллическая структура природного цеолита, представляет собой каркас из соединенных через вершины тетраэдров состава $(Al,Si)O_4$, внутри которого располагаются катионы или молекулы. В состав природных цеолитов входят катионы натрия, калия, магния, кальция, стронция, бария. Редкоземельные катионы можно легко ввести в цеолиты катионным обменом. Состав природных цеолитов соответствует следующей эмпирической формуле: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где x обычно равен или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_4 ; n - валентность катиона.

Цеолитные каркасы характеризуются широкими (диаметром до 20Å) порами и каналами, в которых находятся катионы или молекулы воды. Для некоторых цеолитов воду и катионы можно постепенно и обратимо удалить из полостей. Однако, существуют цеолиты (как природные, так и синтетические), для которых катионный обмен или дегидратация сопровождаются структурными изменениями каркаса. Некоторые синтетические цеолиты содержат аммониевые или алкиламмониевые катионы, например, NH_4^+ , CH_3NH_3^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$. Кроме того, при синтезе цеолитов возможна замена алюминия на галлий, а кремния – на германий или фосфор. Образующиеся соединения называются цеолито-подобными материалами [15].

Цеолиты и цеолитоподобные материалы с их трехмерными 4-связными неорганическими структурами послужили основой для создания номенклатуры микро- и мезопористых материалов [16]. Опубликованная в 2003 г. номенклатура [17] охватывала все известные микро- и мезопористые материалы, включая минералы с нецеолитным химическим составом, материалы со слоистыми структурами и др. Главным параметром для определения принадлежности к классу микро- и мезопористых веществ, является размер пор. В соответствии с рекомендацией ИЮПАК [17], поры со свободным диаметром меньше чем 2 нм называют микропорами, а поры со свободными диаметрами, лежащими в диапазоне 2-50 нм – мезопорами. Материал, который содержит в своей структуре поры, называют хозяином, а вещество, молекулы которого размещаются в этих порах – гостем. В формулах, составленных согласно ИЮПАК, содержатся данные о химическом составе, структуре, симметрии хозяина и гостя, поэтому формулы являются достаточно громоздкими.

В Атласе структурных типов цеолитов опубликованном Международной цеолитной ассоциацией IZA [18] каждому типу каркаса присвоен трехбуквенный код (например, FAU для каркаса фожазита). Коды, как правило, происходят от названия типа материалов и не включают цифры. Эти мнемонические коды не следует путать или отождествлять с фактическими

материалами. Они только описывают и определяют сетку тетракоординированных атомов каркаса. Таким образом, обозначения, такие как Na-FAU некорректны [17].

Главным признаком, по которому идентифицируют структуру цеолита, является топология алюмосиликатного каркаса. Теоретически возможно неограниченное число различных цеолитных каркасов, однако в настоящее время экспериментально обнаружено только 225. При описании топологии каркаса цеолита атомная модель упрощается до идеализированной сетки (рис. 3). Вершинами такой сетки являются центры тетраэдров (Al,Si)O₄. Соединение тетраэдров (через вершины) соответствует ребру идеализированной сетки. Таким образом, каркас цеолита имеет вид трехмерной сетки, в каждом узле которой соединяются четыре ребра. Атомы кислорода лежат вблизи середины каждой такой линии, но не совпадают с ней [19].

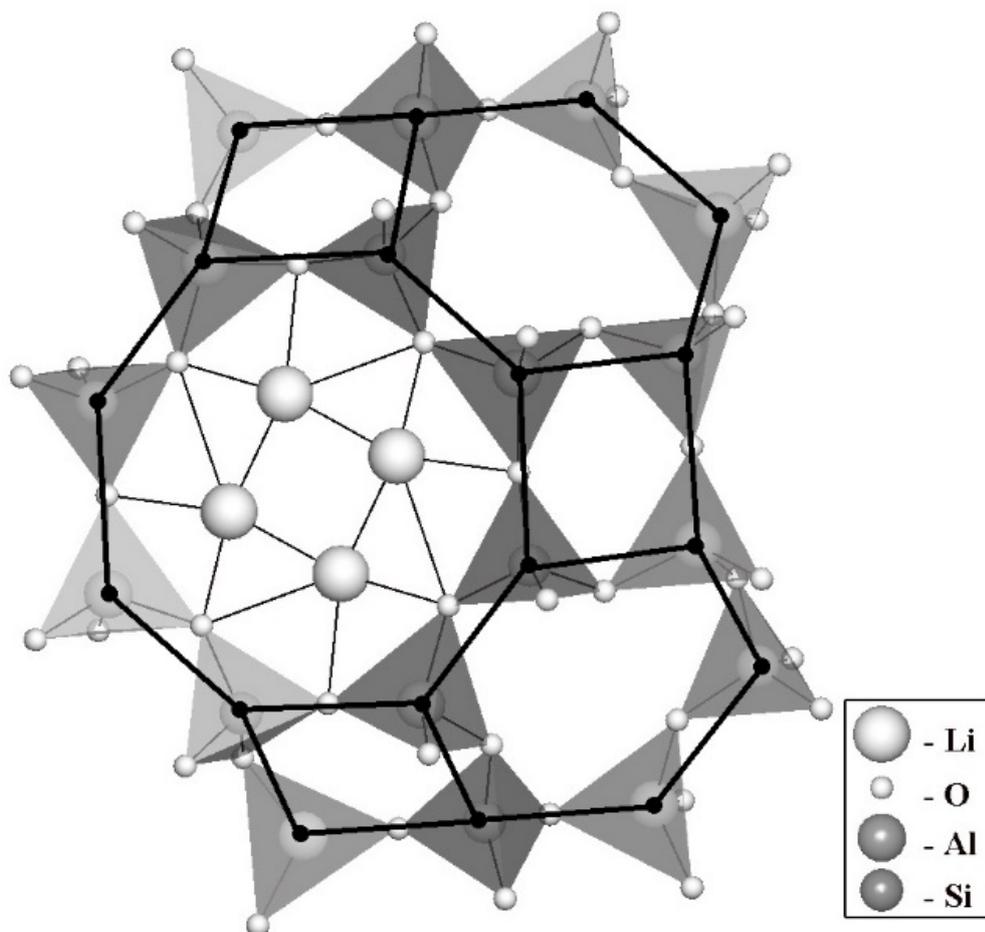


Рис. 3. Фрагмент структуры цеолита Li₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄ [86634] (тип каркаса – LTA) и соответствующий ей фрагмент идеализированной сетки, характеризующий топологию данного каркаса

1.1.3.1. Классификация цеолитов

Первая классификация цеолитов была составлена на основе возможности адсорбции ими тех или иных газов. Одним из результатов исследования адсорбции цеолитов являлись данные о размере каналов и окон в цеолитах, которые определяли по размеру наибольшей возможной адсорбируемой молекулой. В работе [15] обобщен большой материал по структурам и свойствам природных и синтетических цеолитов, собраны данные по размерам окон и каналов всех известных к тому времени цеолитов.

Применение цеолитов в качестве адсорбентов основано на их способности сорбировать молекулы различных газов, размеры которых не превышают размеры "входных окон" во внутрикристаллические полости. Особенности кристаллической структуры цеолитов, а именно регулярное расположение полостей и окон, дающих к ним доступ, позволяют назвать их молекулярными ситами [15]. В работе Брека [15] все цеолиты разделены на 7 групп, в каждую из которых входят структуры с одинаковым характером сочленения тетраэдров $(Al,Si)O_4$ в структурные элементы. Распределение Si-Al при этом не принимается во внимание. Примером двух простейших структурных элементов служат кольца из 4 и 6 тетраэдров, характерные для многих каркасных алюмосиликатов. Такие элементы структуры Мейер [20, 21] назвал вторичными структурными единицами. Первичными структурными единицами, являются AlO_4 и SiO_4 тетраэдры [15] (рис. 4).

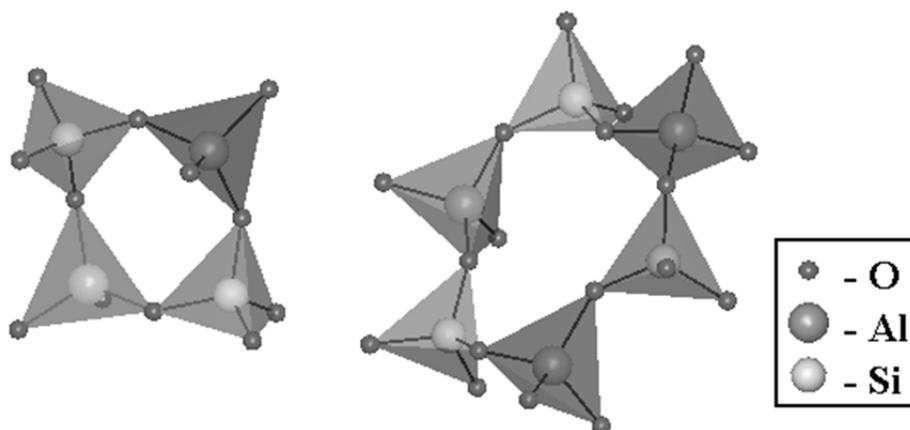


Рис. 4. Кольца из 4-х и 6-ти тетраэдров $(Al,Si)O_4$

Кроме вторичных структурных единиц, предложенных Мейером [20], для исследования каркасов цеолитов используются и другие строительные единицы. В работах Смита [22, 23] был составлен подробный перечень полиэдрических единиц (polyhedral units, PU), не только для цеолитных структур, но и для гипотетических трехмерных 4-связных сеток. Было установлено более 400 полиэдрических единиц, при помощи которых можно описать все известные каркасы цеолитов. Вершины этих единиц могут быть 2-х или 3-х связными. Многие полиэдрические единицы можно объединить в более крупные блоки. Например, структуру цеолита АРС можно всю построить либо из полиэдрических единиц *kdm* либо из единиц *apc* (являющихся суммой двух единиц *kdm*) (рис. 5).

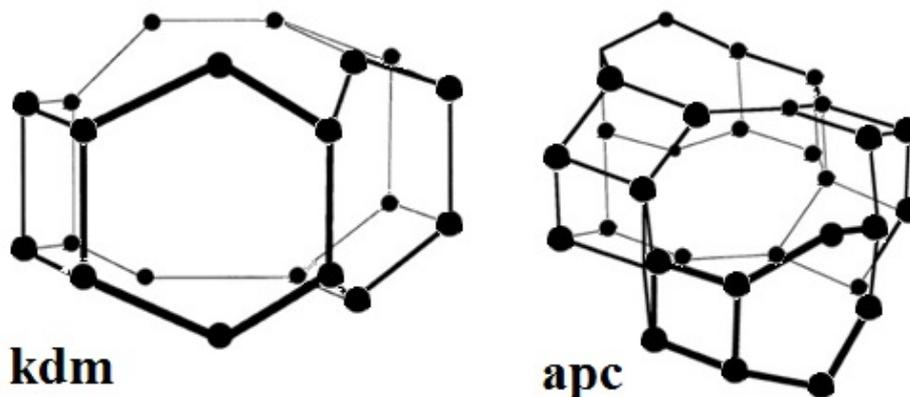


Рис. 5. Полиэдрические единицы *kdm* и *apc* для цеолитного каркаса АРС [22]

Некоторые полиэдрические единицы не соответствуют каким-либо реальным полостям в структуре. Это так называемые открытые единицы, которые можно охарактеризовать как «связки» для более крупных единиц (рис. 6).

Систематизация и классификация вторичных структурных единиц проводились и других работах [17, 24–26]. В работе Кенингсвелда [27], для описания каркасов были предложены периодические структурные единицы (PerBU, Periodic building unit) (рис. 7). Периодические структурные единицы построены из более мелких полиэдрических единиц путем действия на них операций симметрии (операций трансляции и вращения).

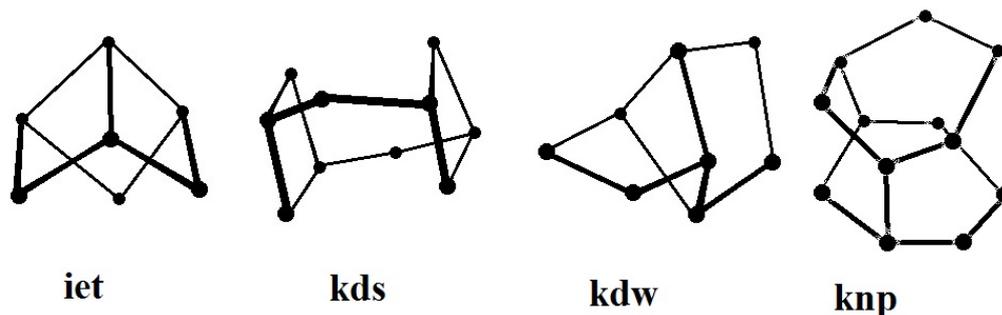


Рис. 6. Некоторые открытые полиэдрические единицы, описанные в работе Смита [22]

Периодические единицы разделены на бесконечные (цепи, трубки, слои) и конечные (сдвоенные 4-членные и 6-членные кольца, полости). Среди бесконечных PerBU выделены три типа: зигзагообразные (*zig-zag chains, ZZ*), пилообразные (*saw chains, SAW*) и цепи типа коленчатого вала (*crankshaft chain, CRSHFT*) (рис. 7).

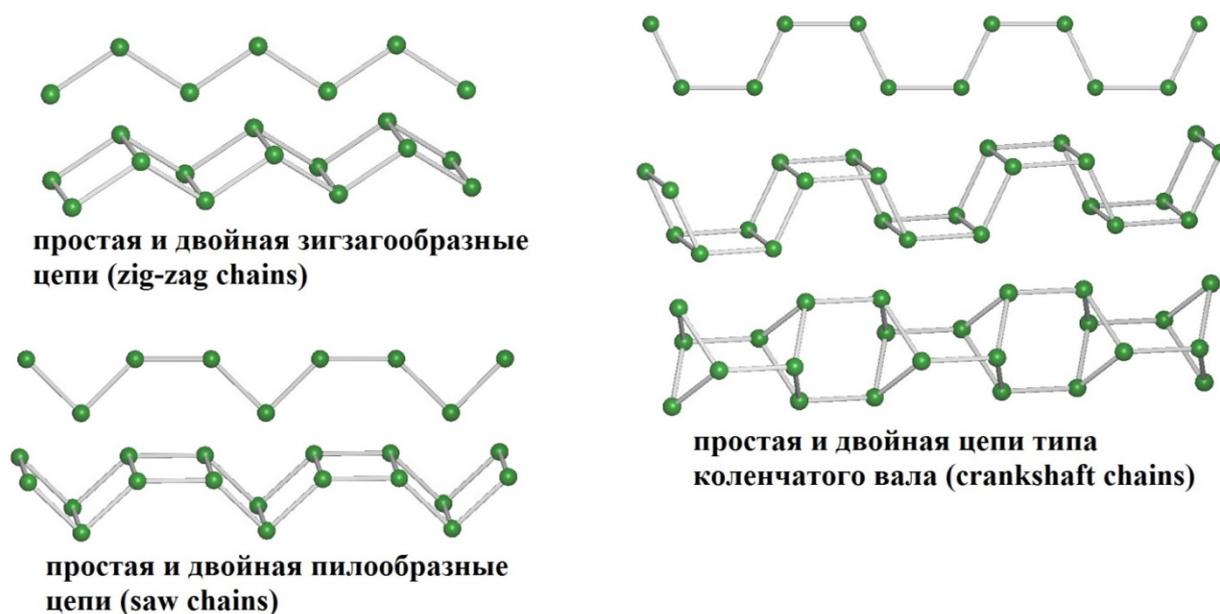


Рис. 7. Примеры цепочечных PerBU в каркасах цеолитов [27]

1.1.3.2. Гипотетические цеолиты

Первые работы по прогнозированию цеолитных каркасов осуществлялись еще в 60-х годах прошлого столетия [28]. Большинство этих пионерских исследований были выполнены вручную. Развитие компьютерной техники, новых алгоритмов позволило производить генерацию миллионов

гипотетических структур цеолитов [29, 30]. В настоящее время существует два основных направления по прогнозированию цеолитных каркасов. Одно из направлений основывается на создании гипотетических цеолитов с заданными структурными особенностями. Данные гипотетические каркасы имеют большое значение для функционально-ориентированного синтеза [31, 32]. Другим направлением прогнозирования цеолитных каркасов является создание как можно большего числа гипотетических структур, и перечисление всех возможных трехмерных сеток при определенных топологических и геометрических ограничениях [33–35]. Так, в работах [35, 36], с целью перечисления всех возможных четырехсвязных сеток с заданным количеством уникальных Т-атомов для всех пространственных групп, была проведена генерация гипотетических структур, состоящая из следующих основных процедур:

1. Кристаллографически уникальные Т-атомы последовательно помещались в различные позиции (частные и общие) элементарной ячейки и при помощи операций симметрии генерировались на всю ячейку.

2. Из всех возможных распределений Т-атомов по ячейке отбирались те, которые допускают тетраэдрическую координацию атомов.

3. При варьировании параметров элементарной ячейки проводилась оптимизация до получения приемлемых значений для расстояний Т-Т и углов Т-Т-Т.

На последнем шаге, атомы кислорода добавлялись между связанными атомами Т, и вся ячейка оптимизировалась. В результате было получено несколько миллионов гипотетических четырехсвязных каркасов цеолитов с количеством уникальных Т-атомов ≤ 7 , которые сейчас представлены в онлайн-базе данных [37].

Часть 1.2. Методы кристаллохимического анализа свободного пространства в структуре кристалла

В кристаллических структурах «свободное пространство» или «пространство проводимости» подразделяют на пустоты, в которых мигрирующие ионы или молекулы локализуются на достаточно долгое время, и каналы миграции, соединяющие эти пустоты. В данной работе под «свободным пространством» понимается совокупность областей внутри кристалла, находящихся на максимальном удалении от атомов исходной структуры, в которых возможно размещение атомов или молекул без разрушения исходной структуры кристалла. Таким образом, свободное пространство в кристалле представляет собой систему полостей и каналов, которая в существенной степени определяет важнейшие физико-химические свойства кристаллического вещества.

Первоначально, расчет геометрических характеристик свободного пространства, таких как, размер наиболее узких мест («бутылочных горлышек») при миграции катионов в твердых электролитах [38] или диаметры входных окон полостей в структурах цеолитов [15] проводился на основе кристаллоструктурных данных «вручную». В настоящее время существует ряд компьютерных приложений специализирующихся на оценке размеров полостей и каналов для определенных классов неорганических соединений. Так, в работе [39] при помощи веб-приложения ZEOMICS [40] была проведена оценка доступности пор в 194 типах цеолитов для 61 типа молекул.

Существует, также, ряд работ по оценке размеров и формы «свободного пространства» при помощи «grid-методов». В основе расчетов таких методов лежит принцип «наложения» на кристаллическую структуру сетки (упорядоченной совокупности точек) и определение принадлежности точек атомам или свободному пространству. В работе [41] описан метод оценки объема и формы полостей и каналов в кристаллических структурах при помощи программы SOLV принадлежащей пакету PLATON. Данный пакет

представляет собой большой комплекс программ для структурного анализа и широко используется в современной кристаллохимии и кристаллографии. Процедура SOLV первоначально была разработана для поиска пор в органических материалах, которые могут включать в себя воду или другие молекулы сольвата [42]. В работе [41] показано что, варьируя один из параметров расчета при помощи SOLV можно проводить исследование объема и формы полостей и каналов в микропористых соединениях, в частности в цеолитах.

В соответствии с [41] в кристаллических структурах свободное пространство состоит из пустот (voids) и выступов (cusps). Пустоты могут быть изолированными (interstitial voids) или являться порами (pores). Пора определяется как «пустота, в которой может разместиться молекула «гостя» заданного размера и формы». На рис. 8 на примере гипотетической двумерной структуры показана маленькая изолированная пустота, заключенная между четырьмя атомами и большая полость, способная вместить молекулу «гостя». В зависимости от того какие размеры будут определены для молекулы «гостя», в пористой структуре будут выделены те или иные поры.

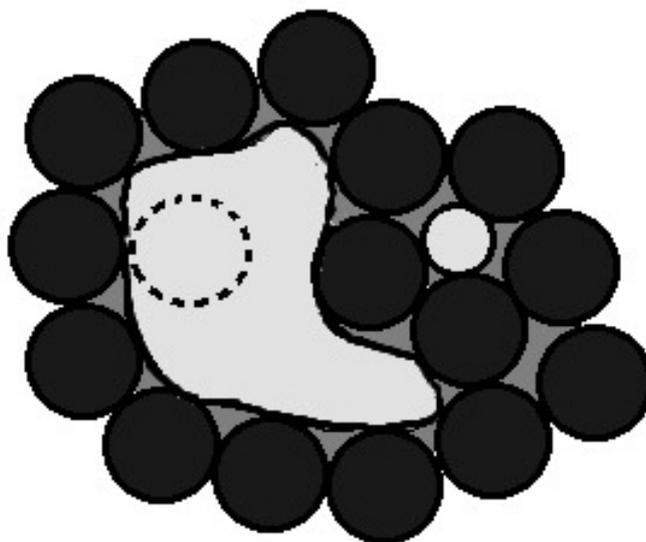


Рис. 8. Схематическое представление пустот и выступов в гипотетической двумерной структуре. Атомы отмечены черным цветом, свободное пространство – светлым цветом, впадинки – серым цветом, пунктирной линией отмечена молекула гостя [41]

На первом этапе расчетов устанавливаются следующие параметры: радиус атомов r_i , «радиус зонда» Δr_i , и радиус «расширенной сферы» равный $(r_i + \Delta r)$. На втором этапе на элементарную ячейку накладывается сетка узловых точек, причем расстояние между точками значительно меньше параметров элементарной ячейки. Шаг сетки (расстояние между соседними точками) является основным параметром, определяющим длительность вычислений. Приемлемая точность при расчете объема и формы пустоты достигается при выборе достаточно маленького шага, однако соответственно возрастает время расчетов. И таким образом, для некоторых сложных структур данный метод имеет существенные ограничения.

После наложения сетки точек составляется «облако точек сетки» не принадлежащих ни одной из «расширенных сфер». Это, так называемые, центральные области полостей. Далее для каждой точки «облака» строится сфера радиусом Δr и точки этой сферы добавляются к «облаку», в случае если они не принадлежат ни одному из атомов. Получив полную совокупность точек свободного пространства, можно рассчитать объем и оценить форму каналов и полостей в структуре.

В дальнейших работах [43] при помощи grid-вычислений, были проанализированы объемы пор для 165 экспериментально обнаруженных цеолитов и для более 250 000 гипотетических цеолитных структур.

Недавно (в 2012 г.) появились работы [44] по исследованию геометрико-топологических характеристик свободного пространства при помощи программы Zeo++ [45], основанной на разбиении Вороного. Главным образом, данная программа ориентирована на определение объема свободного пространства в микропористых соединениях и, к настоящему времени, не описана возможность использования данной программы для исследования путей миграции катионов в неорганических соединениях. Кроме того, при использовании программы Zeo++, мигрирующая молекула представлена как жесткая сфера и не учитывается гибкость и несферичность некоторых адсорбируемых молекул.

В целом, описанные подходы к изучению системы полостей и каналов, можно охарактеризовать как инструменты для оценки возможности размещения в полостях структуры тех или иных молекул и визуализации пор в микропористых соединениях.

Существуют работы [46, 47] по исследованию каналов миграции катионов, основанные на методе валентных усилий [48–50] при помощи программы *3DBVSMAPPER* [51]. Программа *3DBVSMAPPER* генерирует пространственное распределение значений валентных усилий, рассчитанных для данного тестового иона, располагающегося последовательно во всех точках трехмерной сетки, охватывающей элементарную ячейку. Таким образом, это определенная модификация grid-методов. Программа реализует два варианта суммы валентных усилий (BVS, Bond Valence Sum). Первый из них основан на карте BVS, вычисленной для мигрирующего иона и его ближайшего окружения [52]. Согласно второму способу, реализованному в *3DBVSMAPPER*, к сумме валентных усилий добавляется энергетическая составляющая и строится энергетический ландшафт (BVEL), методы расчета которого были разработаны в [53]. Одним из недостатков метода является то, что метод валентных усилий подходит только для исследования материалов, которые могут быть адекватно описаны при помощи «классической химической модели локализованных связей» [52]. Кроме того, расчет для одной структуры может занимать до нескольких часов, что исключает возможность анализировать большие классы соединений.

Значительный вклад в исследование каналов миграции в неорганических соединениях вносят работы по квантово-механическому моделированию ионной проводимости в твердых электролитах и ионообменных процессов и процессов адсорбции в цеолитах [54, 55]. Однако при использовании квантово-механических расчетов, определение путей миграции катионов для одного соединения может занимать от нескольких часов до нескольких месяцев и требует большой мощности компьютера или кластера, а также специализированного программного обеспечения.

Часть 1.3. Теория разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле

Проблема определения границы между сильными и слабыми межатомными взаимодействиями существует в теоретической химии достаточно давно, и, с увеличением числа структурно-изученных соединений, появилась необходимость описания кристаллической структуры вещества, учитывающего все межатомные взаимодействия независимо от их силы [56]. Важную роль в становлении кристаллохимии сыграла модель, при которой атомы представляются как жесткие (недеформируемые) сферы [57]. Однако, при образовании химической связи, происходит своего рода «взаимопроникновение» атомов друг в друга [58]. В отличие от классического подхода, при котором структура кристалла трактуется как трехмерно-периодическая упаковка жестких сфер определенного радиуса, модель Бэйдера [59] представляет кристалл как разбиение на атомные домены. В подходе Р. Бэйдера атомный домен определяется при помощи функции распределения электронной плотности $\rho(x,y,z)$, являющейся одной из фундаментальных характеристик, экспериментально измеряемых при определении структуры кристаллов. Определение положения максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности (критические точки) позволяет установить расположение ядер атомов друг относительно друга и наличие между ними химической связи. Однако, точная оценка функции $\rho(x,y,z)$ требует проведения трудоемких квантово-механических расчетов или прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, что существенно ограничивает область его применимости [57].

С кристаллохимической точки зрения, атомные домены описываются стереоэдрами - выпуклыми полиэдрами, полностью заполняющими трехмерное пространство и связанными друг с другом операциями пространственной симметрии [56]. Кристаллохимический анализ при помощи частного случая стереоэдров – полиэдров Вороного-Дирихле был впервые предложен еще в

работах Ниггли [60], а затем лег в основу стереоатомной модели строения неорганических и координационных соединений [61]. Было установлено [61], что ряд геометрических характеристик полиэдров Вороного Дирихле соответствует критическим точкам распределения функции $\rho(x,y,z)$.

Таблица 1

Взаимосвязь характеристик ПВД, особенностей функций электронной плотности и топологических элементов структуры кристалла [56]

Параметр ПВД	Свойства функции $\rho(x,y,z)$	Топологический элемент структуры
Центральная точка	Глобальный максимум	Атом
Грань	Седловая точка	Точка, соответствующая середине химической связи
Ребро	Седловая точка	Центр канала
Вершина	Локальный минимум	Центр пустоты

Полиэдром Вороного-Дирихле (ПВД) атома называют область кристаллического пространства, которая ограничена плоскостями, проведенными через середины отрезков, соединяющих центральный атом с атомами ближайшего окружения (рис. 9а). Каждому кристаллографическому сорту атомов в структуре соединения соответствует определенный ПВД. Структуру кристалла в целом можно рассматривать как совокупность ПВД полностью заполняющих пространство кристалла, так как любая точка кристаллического пространства принадлежит хотя бы одному ПВД (рис. 9б) [61].

Важнейшими характеристиками ПВД являются [61]:

1. Объем ПВД атома $V_{пвд}$, соответствующий размеру данного атома в конкретном кристаллическом поле.
2. Радиус сферического домена R_{sd} . Рассчитывается как радиус сферы, объем которой равен объему ПВД.
3. Форма ПВД. Оценивается при помощи безразмерного второго момента инерции полиэдра Вороного-Дирихле G_3 , вычисляемого по формуле:

$$G_3 = \frac{1}{3} \frac{\int_{\text{ПВД}} R^2 dV_{\text{ПВД}}}{V_{\text{ПВД}}^{\frac{5}{3}}},$$

где R – расстояние от центра атома до некоторой точки ПВД. Величина G_3 используется для оценки степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле (минимальное значение $G_3 = 0.07697$ в трехмерном пространстве реализуется для сферы).

4. Телесный угол грани полиэдра Вороного-Дирихле Ω , характеризующий силу межатомного взаимодействия, определяется как площадь сегмента сферы единичного радиуса, высекаемого пирамидой, основанием которой является грань полиэдра Вороного-Дирихле, а вершиной – атом, для которого построен полиэдр Вороного-Дирихле (рис. 9а, в). При помощи параметра Ω можно характеризовать относительную силу межатомных контактов, так как в отличие от площади грани, величина Ω , выраженная в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан, не зависит от преобразований подобия [61].

При разбиении кристаллической структуры на ПВД атомов, вершины ПВД соответствуют области кристаллического пространства, наиболее удаленной от всех атомов структуры, т.е. центрам пустот. Совокупность вершин и ребер ПВД атомов образует граф сетки пустот (рис. 10) [62].

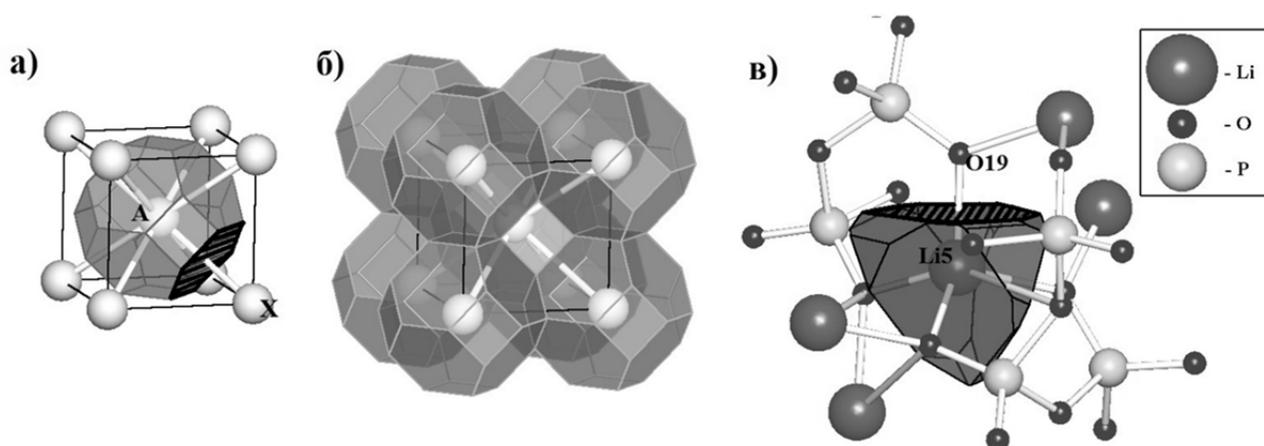


Рис. 9. ПВД атома А, построенный с учетом всех атомов в ОЦК-структуре, заштрихованная грань соответствует телесному углу, характеризующему контакт А-Х (а); разбиение пространства полиэдрами ВД для ОЦК структуры (б); ПВД для атома Li5 ($V_{\text{пвд}}=11.4\text{\AA}^3$, $R_{\text{sd}}=1.4\text{\AA}$, $G_3=0.0935$, $\Omega(\text{Li5-O19}) = 22.7\%$) (в) в структуре LiPO_3 [638]

Принципиальная возможность изучения свободного пространства в кристаллических структурах при помощи разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле упоминалась еще работах Уэллса [63]. В работе [38] описывается граф Дирихле, вершинами которого являются центры всех ПВД, построенных для, так называемых, каркасных атомов, не участвующих в ионной миграции.

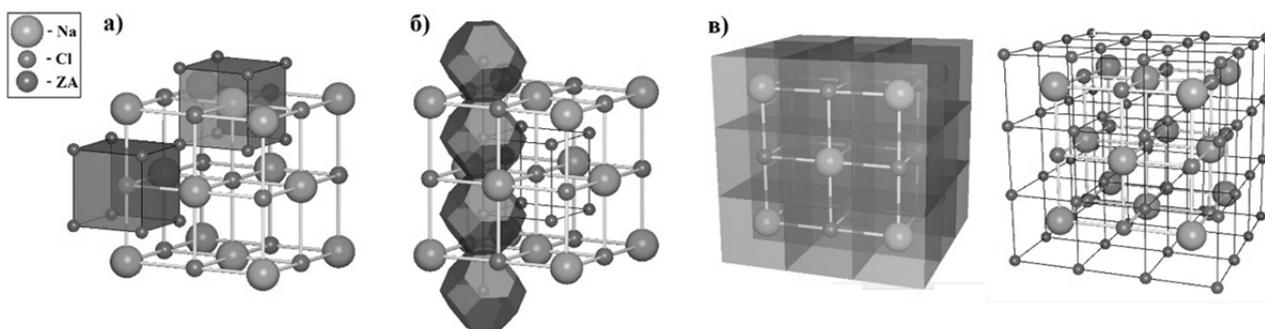


Рис. 10. Разбиение кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле в структуре NaCl: ПВД, построенные для одного атома Na и одного атома хлора, вершинами ПВД являются центры пустот ZA (а); фрагмент свободного пространства (совокупность полиэдров), описанный при помощи пустот ZA (б); разбиение и полученный в результате разбиения граф сетки пустот (в)

Вершины и ребра данного графа формируют миграционную карту, которая описывает возможные пути перемещения мобильного иона. Также, в работе [38] показано, что полный граф Дирихле соответствует геометрической и физической карте проводимости в структуре α -AgI.

Процедуры построения графового и полиэдрического представлений пространства пустот в рамках теории разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле были реализованы в комплексе программ TOPOS [64]. Программа Dirichlet, входящая в комплекс TOPOS, выполняет построение разбиения кристаллического пространства Вороного-Дирихле с учетом всех атомов кристаллической структуры. Однако, в рамках конкретной кристаллохимической задачи, можно исследовать любое подмножество атомов исходной кристаллической структуры. Например, при исследовании интеркалатов, для изучения полостей в которых размещаются

атомы «гостя», необходимо провести построение полиэдров Вороного-Дирихле для атомов «хозяина» [62].

Пространство пустот отличается от атомного пространства, двумя важными свойствами, которые необходимо учитывать для его корректного описания:

- расстояния между центрами пустот может быть сколь угодно малым;
- пустоты не дифференцированы по типу, в то время как атомы различаются химической природой [62].

В случаях, когда пустоты образуют конгломерат (совокупность пустот, центра которых расположены на близком расстоянии), можно говорить о наличии в структуре достаточно большой полости (более 2\AA), центром которой, является центр тяжести данного конгломерата (рис. 11).

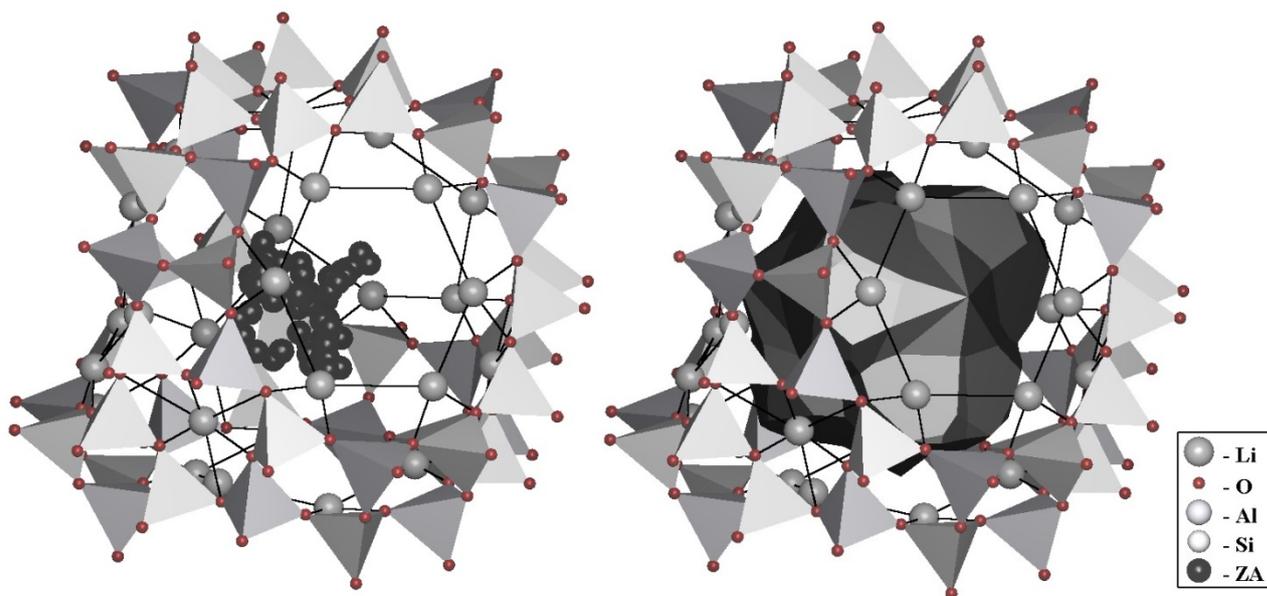


Рис. 11. Полость в структуре цеолита в виде конгломерата пустот (слева) и в виде ПВД, построенных для центров пустот с учетом атомов Li, Al, Si, O (справа) в структуре цеолита $\text{Li}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$ (FAU) [85614]

Был проведен ряд исследований по изучению полостей при помощи теории разбиения кристаллического пространства Вороного-Дирихле в некоторых супрамолекулярных комплексах [65] и микропористых минеральных фазах [66], однако, систематического исследования систем полостей и каналов в отдельных классах неорганических соединений ранее не проводилось.

Часть 1.4. Исследование топологии системы полостей и каналов в кристаллических структурах при помощи теории тайлингов

В современной кристаллохимии одним из важных направлений является изучение топологии кристаллических структур при помощи атомных сеток. основополагающими работами по теории кристаллических сеток являются работы Уэллса [67, 68]. За последние годы опубликовано много работ по систематике периодических сеток [35, 36, 69–71] и по исследованию тайлингов [72–75]. Под термином «сетка», широко используемом в кристаллохимии как неорганических, так и органических соединений, в общем случае понимают граф, описывающий связность атомов или группировок атомов друг с другом в кристаллической структуре. Рассмотрим основные понятия и определения, используемые при исследовании топологии кристаллических неорганических структур в рамках теории тайлингов.

Согласно теории графов, совокупность точек (вершин) i, j, \dots и ребер, связывающих попарно эти вершины (i, j) называют *графом* [76]. Если пара (i, j) отличается от пары (j, i) , то ребро и весь граф является направленным. Кроме того, для одной пары (i, j) может существовать несколько ребер. Простыми ребрами называются ребра, которые являются единственными для какой-либо пары (i, j) . Также, граф может содержать петли – это специальный тип ребер, для которых начало и конец совпадают, т.е. ребра (i, i) . Простым графом называют граф, состоящий из ненаправленных простых ребер и не имеющий петель [77].

Одним из свойств графа является связность. Граф G связан тогда и только тогда, когда для любого разбиения множества V на два подмножества V_1 и V_2 существует ребро графа G , соединяющее некоторую вершину из подмножества V_1 с некоторой вершиной из подмножества V_2 [78]. Маршрутом в графе называется чередующаяся последовательность вершин и ребер $i_0, (i_0, i_1), i_1, (i_1, i_2), i_2, (i_2, i_3), i_3, \dots, (i_n, j), j$, где $i_0, i_1, i_2, i_3, \dots, i_n, j$ – множество вершин графа, а $(i_0, i_1), (i_1, i_2), (i_2, i_3), \dots, (i_n, j)$ – множество ребер графа.

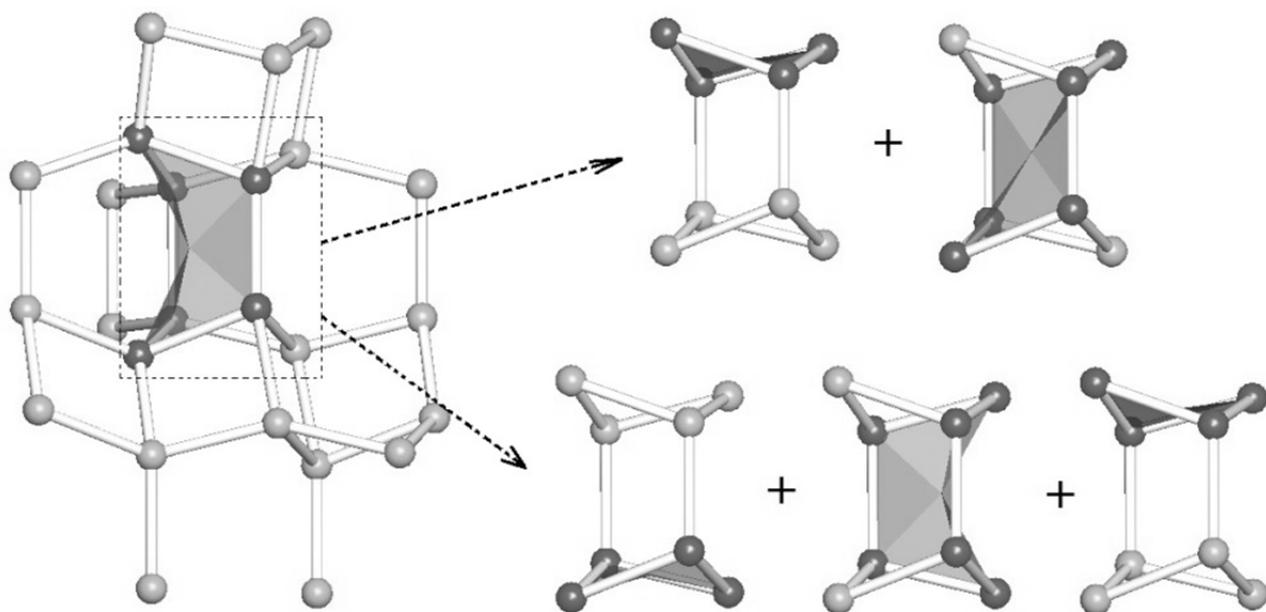


Рис. 12. *Сильное* 6-членное кольцо (отмечено темно-серым цветом) (слева) как сумма 4-членного и 6-членного циклов (справа вверху) и сумма двух 4-членных и одного 6-членного циклов (справа внизу) в сетке цеолита USI

Маршрут является замкнутым, если начальная и конечная вершины в этой последовательности совпадают, т.е. $i_0=j$. Замкнутый маршрут называется *простым циклом* (далее «цикл»), если все его n вершин различны и $n \geq 3$ [79].

Суммой нескольких циклов является цикл, состоящий из совокупности ребер, которые встречаются нечетное число раз в полном перечне ребер всех исходных циклов. *Кольцом* называется цикл, которые невозможно представить в виде суммы двух меньших по размеру циклов. На рис. 12, 13 изображенные слева шестичленные циклы (атомы которых отмечены темно-серым цветом), могут быть представлены как сумма 4-членного цикла и 6-членного цикла (размер которого не меньше, чем размер исходного цикла) и, следовательно, являются кольцами [79].

Сильными кольцами называются циклы, которые не являются суммой нескольких меньших по размеру циклов, в противном случае кольца называются *слабыми кольцами* (рис. 12, 13) [79, 80].

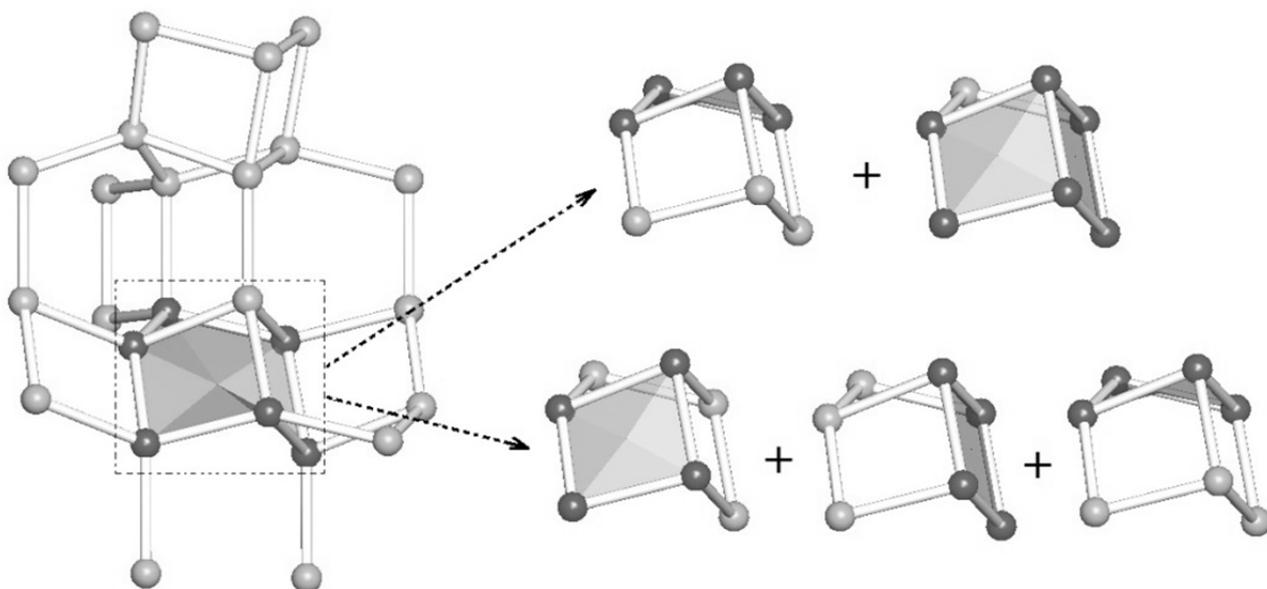


Рис. 13. Слабое 6-членное кольцо (отмечено темно-серым цветом) (слева) как сумма 4-членного и 6-членного циклов (справа сверху) и сумма трех 4-членных циклов (справа внизу) в сетке цеолита USI

Сетка представляет собой особый вид бесконечного графа, являющегося простым и связным (любая пара вершин в таком графе соединена цепью ребер). Две сетки являются изоморфными, если существует взаимно однозначное соответствие между множествами их узлов и ребер. Симметрию сетки описывает ее группа автоморфизмов, которая перечисляет все возможные перестановки узлов, при которых получаются изоморфные сетки. Сетка является периодической, если ее группа автоморфизмов содержит подгруппу, изоморфную группе трансляций. Вложение сетки есть определенный способ размещения ее узлов в пространстве. Вложение сетки содержит коллизии, если в нем есть совпадающие вершины и/или пересекающиеся ребра (рис. 14) [80].

Понятие тайлинга было заимствовано кристаллохимиками из работ математиков [71, 72, 81-83]. После работ О'Киффа [73-75, 84-87] теория тайлингов стала активно применяться для исследования кристаллических структур.

Тайлом называется обобщенный полиэдр, в котором вершина может быть инцидентна не только трем и более вершинам (как в обычном полиэдре), но и двум вершинам (рис. 15а). Тайлы не обязательно выпуклы, могут иметь криволинейные грани, и важнейшим их свойством является способность

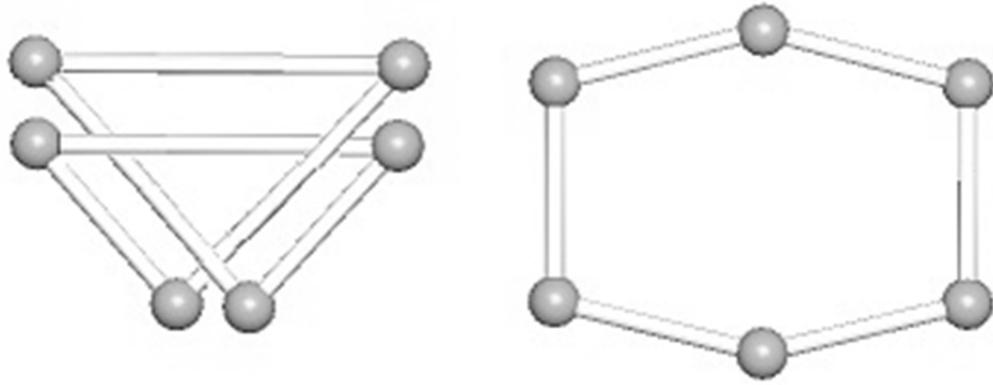


Рис. 14. Два вложения для одного и того же графа (т.е. два представленных графа являются изоморфными). Первое вложение (слева) содержит коллизии заполнять пространство, образуя нормальное (грань к грани) разбиение – *тайлинг* (рис. 15б) [84].

Для характеристики тайлов используют формулу (face-symbols) $[M_0^{m_0}, M_1^{m_1} \dots M_n^{m_n}]$, где $m_0, m_1 \dots m_n$ – соответствующее количество граней $M_0, M_1 \dots M_n$. Условно принято, что $M_0 < M_1 < \dots < M_n$. Для тайлинга также принято обозначение в виде формулы (signature), например, $2[3^4] + [3^8]$ – это тайлинг, состоящий из тетраэдров $[3^4]$ и октаэдров $[3^8]$ и их соотношение в структуре составляет 2:1 [87].

Простой тайлинг (simple tiling) – это тайлинг для которого в каждой вершине сходятся четыре тайла, в каждом ребре – три тайла, в каждой грани – два тайла. Примером простого тайлинга является пена (тайлинг из пузырей) [87].

Тайлинг является *правильным* (proper tiling), если его группа автоморфизмов тождественна группе автоморфизмов соответствующего ему графа (сетки). Кристаллографические сетки имеют группу автоморфизмов изоморфную пространственной группе симметрии соответствующей кристаллической структуры. Однако, в некоторых случаях, существуют низкосимметричные вложения сеток [87].

Для одной сетки существует несколько способов разбиения ее на тайлы, т.е. одна сетка может нести несколько тайлингов. Однако одному тайлингу соответствует только одна сетка.

Каждому тайлингу соответствует *дуальный тайлинг*, и несущая его *дуальная сетка*. Дуальный тайлинг строится следующим образом: в центре каждого исходного тайла ставятся вершины дуальной сетки и соединяются ребрами дуальной сетки, проходящими сквозь грани исходного тайла.

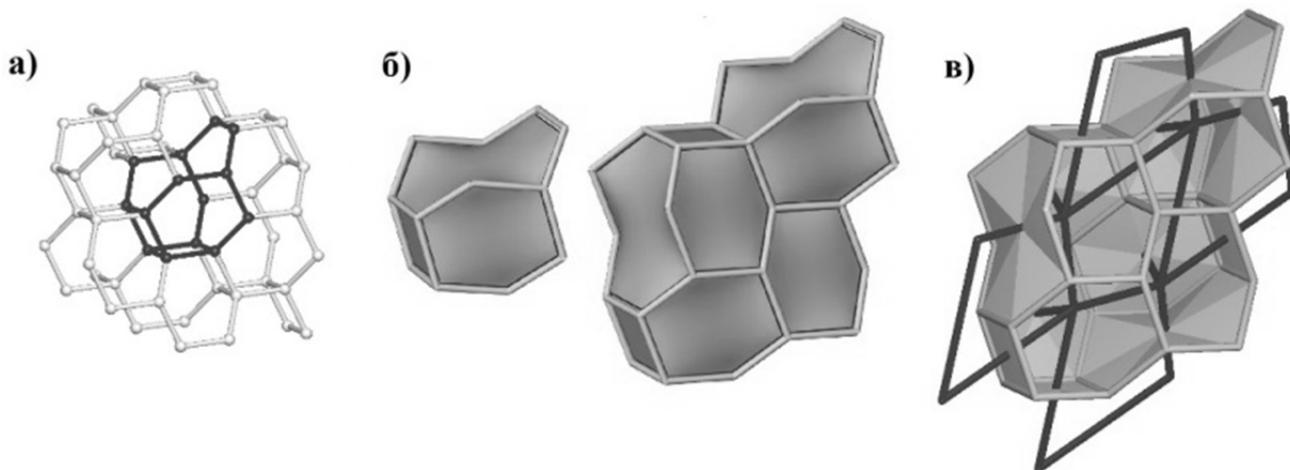


Рис. 15. Тайлинг, построенный для цеолитного каркаса АВW: сетка из атомов кремния и алюминия (светло-серые шары) (а), черным цветом отмечен фрагмент сетки, соответствующий тайлу $[4^2.6^2.8^2]$; тайл и фрагмент тайлинга, построенные для сетки (б); дуальная сетка для фрагмента тайлинга (в)

В итоге, в дуальном тайлинге каждый тайл включает одну исходную вершину и каждый исходный тайл включает одну вершину дуальной сетки (рис. 15в). Как упоминалось выше, сетка может нести бесконечное число тайлингов, соответственно для исходной сетки может существовать бесконечное число дуальных тайлингов и дуальных сеток [77].

Для тайлинга с p типов вершин, q типов ребер, r типов колец и s типов тайлов *транзитивность* (transitivity) будет записываться как $pqrs$. Дуальный тайлинг имеет транзитивность $srqp$. Тайлинг с одним типом тайлов называют *изоэдрическим* (isohedral), для него транзитивность будет иметь вид $pqr1$ [77].

Для исследования кристаллических структур была разработана концепция *натурального тайлинга* [84, 87], которая направлена на изучение структурных единиц, представляющих полости в неорганических каркасах. Натуральный тайлинг представляет собой тайлинг, в котором тайлы описывают наименьшие (имеется ввиду «топологический» размер, т.е. количество и размер

граней тайла должны быть наименьшими) полости в каркасе, которыми может быть замощено все кристаллическое пространство.

Для определения натурального тайлинга в работе [87] разработаны следующие правила:

(a) симметрия тайлинга должна быть такой же, как симметрия сетки, т.е. тайлинг должен быть правильным (*proper tiling*);

(b) количество наибольших граней (имеющих наибольшее количество ребер) в тайле должно быть больше одного. Если все грани тайла удовлетворяют этому условию, то их называют локально-сильными кольцами (*locally strong rings*). Если наибольшая грань представлена в единственном числе, то ее называют локально-слабым кольцом (*locally weak ring*). Для натурального тайла все грани должны быть локально-сильными кольцами.

(c) если тайл имеет сильное кольцо, не являющееся гранью, т.е. внутреннее сильное кольцо (*non-face strong ring*), и если это кольцо не пересекается в данном тайле с другими внутренними сильными кольцами, то тайл расщепляют на более мелкие тайлы так, что внутреннее сильное кольцо становится гранью для этих тайлов.

(d) если в тайле имеются пересекающиеся внутренние сильные кольца, то тайл расщепляют на более мелкие тайлы так, что гранью этих тайлов становится наименьшее из пересекающихся внутренних сильных колец. Если пересекающиеся внутренние сильные кольца равны между собой, то тайл не расщепляют;

(e) в случаях, когда натуральный тайлинг состоит из тайлов, для которых вложение представляет собой вогнутый многогранник, (тайлов с «перешейками»), правило (b) переопределяется и тайл с «перешейком» расщепляется по «перешейку», т.е. по локально-слабому кольцу. В результате получается несколько тайлов, являющихся натуральными, но имеющими в качестве одной из граней локально-слабое кольцо.

В настоящее время расчет натурального тайлинга реализован в программе ADS комплекса TOPOS [64], и состоит из следующих основных этапов:

1. Определение всех колец в сетке. Определив достаточно большой максимальный размер кольца (как правило, не более 24-26), можно почти всегда определить все кольца структуры.

2. Для каждого кольца определяется, является ли оно суммой нескольких меньших по размеру колец (проверка проводится до заданной величины n_{\max}). Слабые кольца исключаются из дальнейшего построения.

3. Полученные сильные кольца анализируются. Если имеются сцепленные кольца или кольца, пересекающиеся с другими кольцами такого же типа, то при дальнейшем построении эти кольца не рассматриваются в качестве возможных граней.

4. Оставшиеся кольца располагаются в наборы таким образом, что в одном наборе нет пары колец, пересекающихся друг с другом (пересекающиеся кольца не могут оба быть гранями одного тайла).

5. Формирование натурального тайлинга из получившихся наборов колец.

В работе [87] отмечены следующие преимущества использования натурального тайлинга для кристаллохимического анализа:

1. Натуральный тайлинг обеспечивает естественное разбиение кристаллического пространства посредством сетки и позволяет установить размер и расположение полостей в кристаллической структуре. Натуральные тайлы соответствуют наименьшим полостям кристаллической структуры и содержат информацию о входных окнах в данные полости. Таким образом, при помощи натурального тайлинга можно получить данные о топологии свободного пространства в кристаллической структуре в виде карты полостей и каналов.

2. Анализ натуральных тайлингов позволяет выявить топологически одинаковые полости в различных каркасах (отличающиеся геометрической формой, но имеющие одинаковые входные окна) и, следовательно, установить ряд закономерностей в формировании каркасов микропористых соединений;

3. Ряд натуральных тайлов играет роль строительных блоков при синтезе микропористых соединений, что позволяет использовать их для теоретического дизайна новых каркасов.

4. Транзитивность натурального тайлинга является важным элементом при создании таксономии сетей [88].

5. Анализ дуальных сеток позволяет изучать топологию пустот. Узлы дуальных сеток соответствуют центрам полостей структуре, а различные способы соединения этих узлов показывают все возможные пути миграции катионов и молекул из полости в полость, т.е. по каналам.

Для визуализации тайлинга используют программу 3dt [89]. В данной программе при помощи данных о координатах вершин для каждого типа грани и данных о пространственной группе формируются симметрично-связанные грани. Далее рассчитываются символы Делоне-Дресса [71], характеризующие способ соединения тайлов друг с другом в тайлинге, и затем определяются максимальная симметрия, транзитивность и формула тайлинга. Эти параметры приводятся в соответствие с правилами определения натурального тайлинга (b) и (c), упомянутыми выше. В результате программа определяет подходящее вложение для иллюстрации тайлинга.

В работе [90] проводилось исследование упаковок натуральных тайлов в природных цеолитах. Упаковкой называют взаимное пространственное размещение тел, при котором у этих тел отсутствуют внутренние точки [91]. В [90] указано, что в ряде экспериментов установлено наличие в реакционной смеси кластеров состава $\text{Na}_2(\text{Si,Al})_{12}\text{O}_{30}$ имеющих структуру гексагональной призмы. Катион натрия в данных синтезах выступает в роли темплата, координирующего вокруг себя тетраэдры $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ (рис. 16a). Согласно [90], каркасы 51 экспериментально полученного цеолита можно представить в виде упаковки тайлов в соответствии со следующими правилами: (а) каждая из вершин каркаса, принадлежит как минимум одному из тайлов; (б) тайлы не имеют общих вершин и ребер; (в) тайлы содержат темплатный катион (выполняется для 16 из 51 цеолитов). Наиболее часто (для 10 из 51 цеолитов)

встречается упаковка гексагональных призм, причем окружение каждой гексагональной призмы может быть двух типов: тригонального типа (узлы соответствующей тайлам базовой сетки¹ образуют тригональную призму) и октаэдрического типа (узлы базовой сетки образуют октаэдр, рис. 16б).

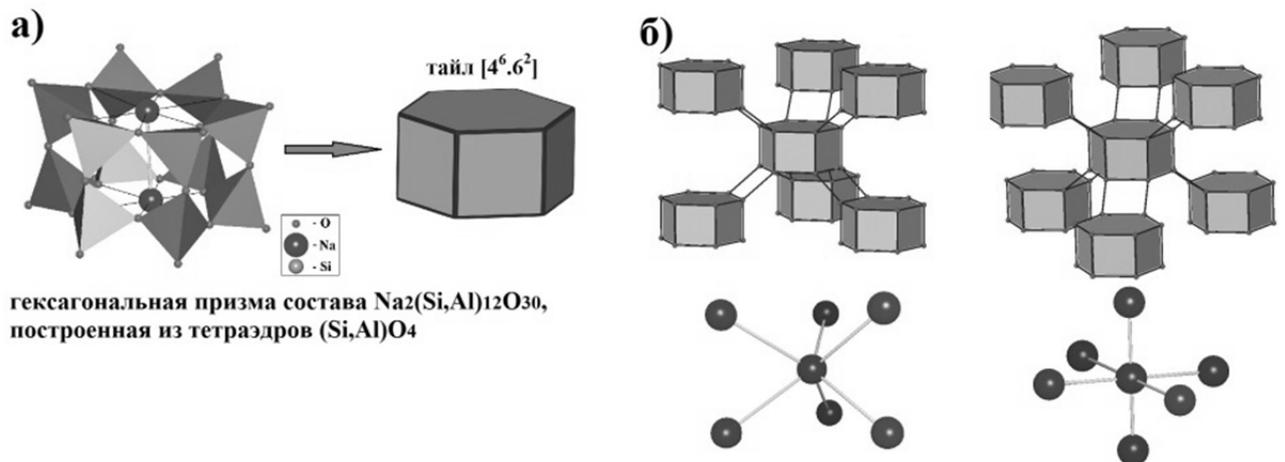


Рис. 16. Гексагональная призма, сформированная вокруг двух темплатных катионов натрия (а); тригональное (слева) и октаэдрическое (справа) окружение гексагональной призмы (б) и соответствующие им фрагменты базовых сеток (внизу) в структурах некоторых природных цеолитов

Несмотря на то, что строгих механизмов роста кристалла цеолита еще не установлено, предложенная в [90] модель упаковки тайлов, вследствие своей гибкости, позволяет изучить основные способы сборки цеолитных каркасов. Кроме того, с помощью реализованных в комплексе TOPOS, алгоритмов расчетов натурального тайлинга и базовых сеток, а также ряда вспомогательных расчетных процедур, исследование упаковок тайлов можно проводить в автоматическом режиме и для большого количества соединений.

¹ Базовая сетка - сетка центров тяжелых структурных единиц.

Глава 2. Экспериментальная часть

Часть 2.1. Объекты исследования

При помощи комплекса структурно-топологических программ TOPOS [64] из Банка данных неорганических структур (БДНС, выпуск 2014/1 [5]) был проведен отбор кристаллографических данных о 1125 соединениях состава $Li_aX_bO_z$ и 2005 соединениях состава $Li_aX1_bX2_cO_z$, где в качестве X, X1 и X2 рассматривался любой химический элемент, исключая водород. Соединения, содержащие статистически разупорядоченные атомы кислорода, не исследовались.

Среди калий-кислородсодержащих соединений из Банка данных неорганических структур [5] были отобраны 42 соединения, для которых имеются экспериментальные данные о калий-ионной проводимости [6].

Кристаллоструктурная база данных по идеализированным сеткам цеолитов, содержащая 225 топологических типов цеолитных каркасов, была сформирована на основе кристаллографических данных Атласа структурных типов цеолитов, опубликованного Международной цеолитной ассоциацией IZA [18].

При помощи комплекса TOPOS была сформирована кристаллоструктурная база по гипотетическим цеолитам, содержащая 260 структур, каркасы которых могут быть представлены в виде упаковок гексагональных призм. Отбор производился из базы кристаллографических данных по гипотетическим цеолитам [37], содержащей 274611 структур.

Часть 2.2. Кристаллохимический анализ системы полостей и каналов в неорганических соединениях при помощи теории ПВД

Как было упомянуто выше, многие параметры атомных многогранников Вороного-Дирихле имеют четкий физический смысл [61] и теория разбиения Вороного-Дирихле позволяет, на основе анализа геометрико-топологических характеристик атомных доменов, исследовать различные закономерности в строении кристаллических веществ. В рамках теории разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле, нами был разработан метод [92], условно названный нами «геометрическим подходом», позволяющий на основе анализа геометрико-топологических характеристик свободного пространства в структуре кристалла изучать катионпроводящие свойства неорганических соединений.

2.2.1. Терминология и общие принципы анализа

Геометрический подход базируется на следующих основных понятиях: *элементарная пустота, элементарный канал, форма и радиус элементарной пустоты, значимая элементарная пустота, значимый элементарный канал.*

Элементарная пустота - область кристаллического пространства, центром которой является одна из *вершин* ПВД одного из атомов. Соответственно, *атомами, формирующими элементарную пустоту*, называются атомы, ПВД которых сходятся в центре данной элементарной пустоты (рис. 17а).

Форму элементарной пустоты определяет ПВД, построенный для центра пустоты с учетом всех атомов структуры и пустот, симметрично эквивалентных данной пустоте. Количественной характеристикой формы элементарной пустоты является второй момент инерции ПВД (G_3). Мы принимаем, что пустота существенно искажена если $G_3 > 0.10$ (рис. 17б). Такая пустота труднодоступна для размещения частиц, даже если она обладает достаточно большим радиусом.

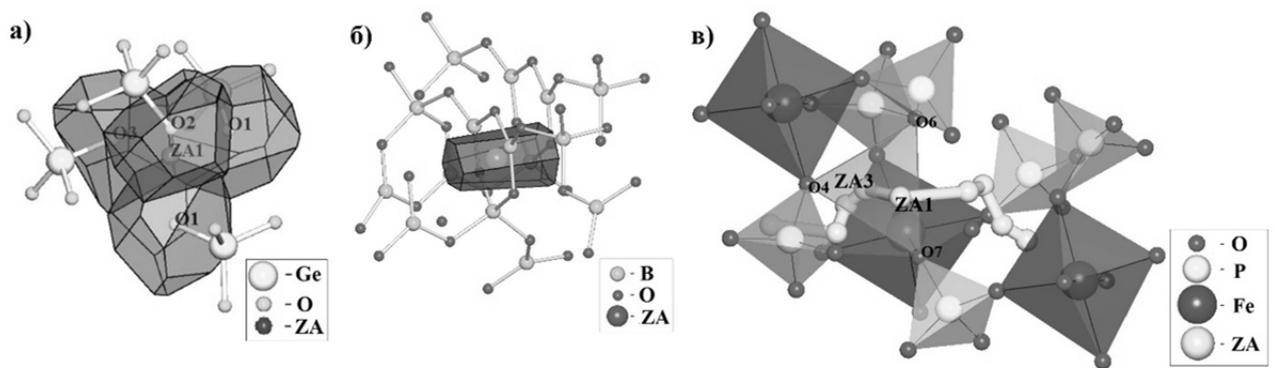


Рис. 17. ПВД четырех атомов кислорода O1, O1, O2, O3, сходящиеся в центре элементарной пустоты ZA1 ($R_{sd}=1.36\text{\AA}$, $G_3=0.084$) в структуре LISICON $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ [100169] (а); фрагмент каркаса в структуре LiB_3O_5 [415200] (б), ПВД элементарной пустоты ZA3 ($R_{sd}=1.41\text{\AA}$, $G_3=0.089$) имеет вытянутую форму; элементарный канал ZA3-ZA1 и три атома кислорода O4, O6, O7, формирующие этот канал в структуре LiFeP_2O_7 [95751] (в), сечение элементарного канала ZA3-ZA1 ($\text{Rad}=1.87\text{\AA}$) имеет форму треугольника

Радиус элементарной пустоты (R_{sd})- радиус сферы, объем которой равен объему ПВД элементарной пустоты. Физически радиус элементарной пустоты соответствует радиусу атома, который может быть помещен в пустоту.

*Элементарный канал - канал, соединяющий две элементарные пустоты; он соответствует ребру ПВД любого из атомов, формирующих обе рассматриваемые пустоты. Такое ребро называется *линией* элементарного канала. *Атомами, формирующими элементарный канал*, называются атомы, ПВД которых имеют общее ребро, совпадающее с линией элементарного канала. Многоугольник, вершинами которого являются эти атомы, называется *сечением* элементарного канала (рис. 17в). *Радиус сечения элементарного канала (Rad)* вычисляется как среднее арифметическое от расстояний между центром тяжести сечения элементарного канала и атомами, формирующими элементарный канал. Элементарные каналы делятся на *основные* (их линии пересекают сечение канала) и *неосновные* (не пересекающие свое сечение). Неосновные каналы моделируют изгибы путей миграции катионов или связывают элементарные пустоты, формирующие одну большую полость (рис. 18). Физически, радиус сечения основного элементарного канала соответствует усредненному расстоянию от атомов, формирующих элементарный канал, до мигрирующего иона. Подвижный ион может свободно*

пройти через основной элементарный канал, если сумма его радиуса и усредненного радиуса атомов, формирующих канал, не превышает радиус сечения канала. К неосновным каналам понятие радиуса неприменимо; размеры их определяются размерами пустот, которые эти каналы связывают. Таким образом, неосновной канал считается доступным для миграции ионов, если элементарные пустоты, которые он связывает, являются доступными для мигрирующих ионов.

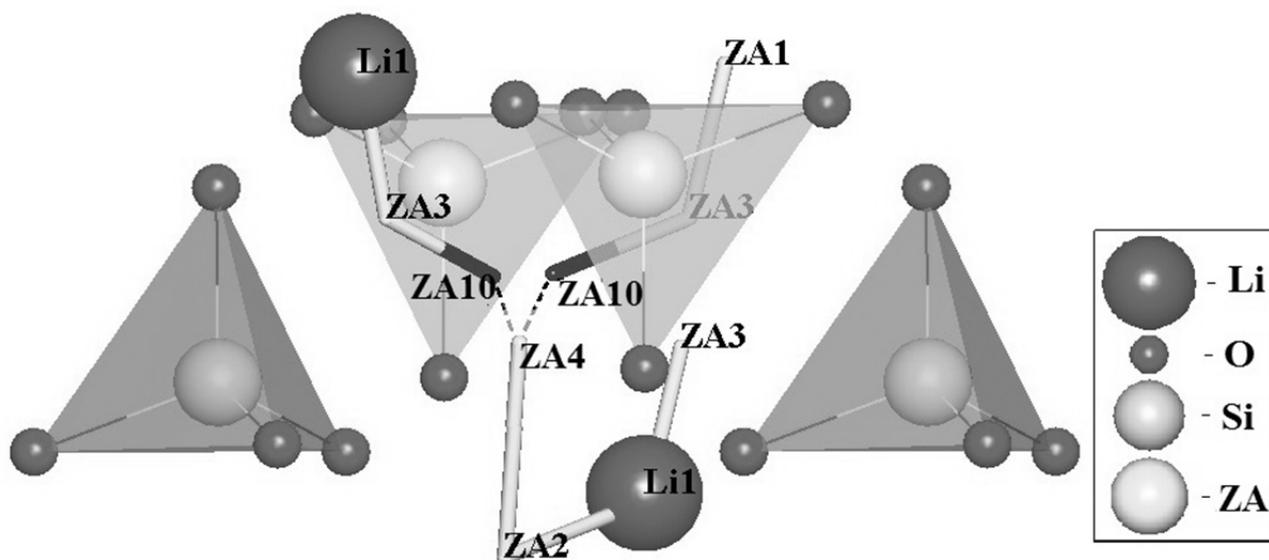


Рис. 18. Фрагмент системы каналов в структуре Li_4SiO_4 [35196]. При миграции катиона лития из одной позиции Li1 в соседнюю позицию Li1, катион проходит по трем основным каналам и одному неосновному (ZC1-ZA4 - обозначен пунктирной линией)

Значимая элементарная пустота и *значимый* элементарный канал - пустота и канал, доступные для частиц, рассматриваемых в рамках конкретной кристаллохимической задачи. В нашей работе в качестве значимых рассматриваются элементарные пустоты и каналы, доступные для миграции катионов.

Значимую элементарную пустоту и значимый элементарный канал будем называть *вероятностными*, если перемещение частиц по ним затруднено вследствие тех или иных причин. Критерии для определения вероятностных элементарных пустот и каналов также зависят от особенностей рассматриваемой задачи.

Канал миграции - совокупность значимых элементарных пустот и связывающих их значимых элементарных каналов (рис. 19а). Именно по каналам миграции в твердых электролитах способны перемещаться носители заряда. Если в канале миграции присутствуют *вероятностные* элементарные пустоты и каналы, миграция будет затруднена (возможно, будет инициирована при высокой температуре).

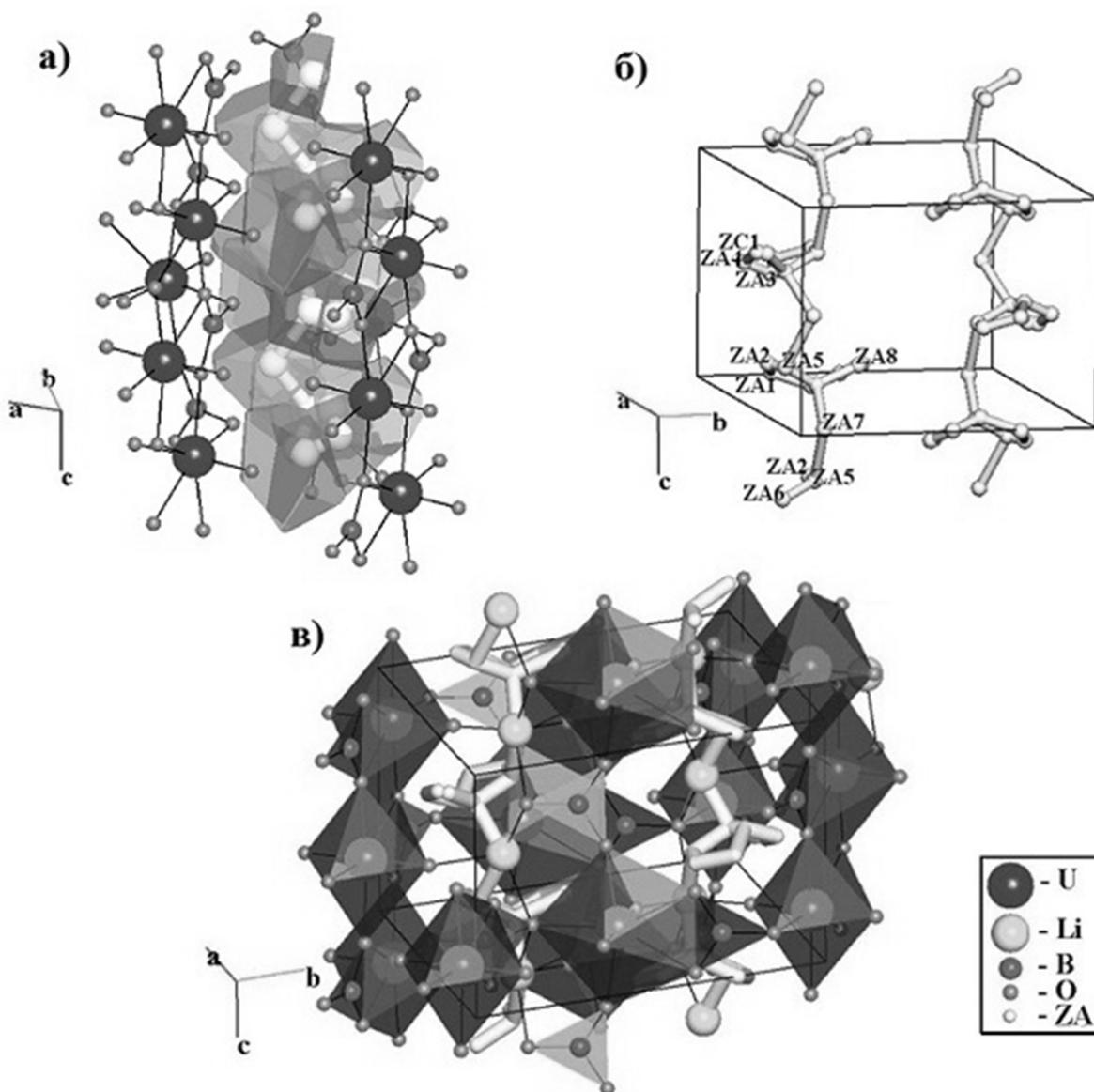


Рис. 19. Канал миграции (а), пути миграции (б) и карта миграции (в) в структуре LiBUO_5 [67114]

Путь миграции - совокупность центров элементарных пустот и линий связывающих их элементарных каналов, определяющих канал миграции. Таким образом, путь миграции однозначно соответствует каналу миграции и представляет собой граф, вершины и ребра которого соответствуют центрам

элементарных пустот и линиям элементарных каналов (рис. 19б). Путь миграции может быть бесконечным (вдоль одномерного 1D-канала, двумерной 2D- или трехмерной 3D-сетки каналов); в противном случае ионы проводимости будут локализованы в 0D-клетках. При анализе твердых электролитов интерес представляют именно бесконечные пути миграции, в формировании которых должны участвовать элементарные пустоты, в которых сходятся не менее двух каналов.

Карта миграции [38] формируется из путей миграции и определяет наличие анизотропии проводимости в случае, если ее размерность 1D или 2D, а также указывает на отсутствие проводимости, если размерность 0D, т.е. если пути миграции образуют замкнутые фрагменты. Так, например, миграционная карта LiBUO_5 (рис. 19в) показывает, что в структуре имеется одномерная система каналов проводимости. Это позволяет сделать вывод о повышенной катионной проводимости вдоль направления [001].

Исследование каналов миграции катионов в неорганических соединениях при помощи геометрического подхода состоит из следующих основных этапов:

1. Построение разбиения кристаллического пространства полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД строятся для всех атомов, исключая атомы, участвующие в ионном транспорте). В результате получаем совокупность центров элементарных пустот и линий элементарных каналов в структуре в виде сложной сетки, содержащей до нескольких сотен вершин и ребер (рис. 20).

2. Применение критериев значимости для отбора из всей совокупности элементарных пустот и элементарных каналов только тех, которые являются доступными для миграции катионов. На основе анализа экспериментальных данных по катионной проводимости в ряде известных твердых электролитах [6] нами были разработаны критерии для отбора значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, которые по геометрическим и физическим (учитывается возможность электростатического отталкивания одноименно заряженных ионов) параметрам доступны для миграции подвижных катионов:

– значимая элементарная пустота (а) формируется только анионами, (б) имеет радиус больше соответствующего усредненного радиуса катиона, рассчитанного с помощью ПВД (R_{sd} пустоты должен быть больше R_{sd} мигрирующего катиона), (в) не имеет катионов в ближайшем окружении (телесный угол Ω для катионов не должен превышать установленного в рамках конкретной задачи значения), и (г) имеет форму, близкую к сферической ($G_3 < 0.1$).

– значимый элементарный канал (а) формируется только анионами и (б) имеет радиус (R_{ad}) больший, чем расстояние (R_{ca}) катион-анион; $R_{ad} > \gamma R_{ca}$, где $\gamma \leq 1$ [93] - коэффициент деформации, учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении их через канал. Величина γ зависит от природы подвижных катионов и анионов каркаса: чем больше их взаимная деформация, тем меньше γ . Типичные значения $\gamma = 0.9-0.85$.

3. Построение миграционных карт из совокупности значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов. Расчет размерности миграционной карты и отбор соединений, имеющих одно-, двух- или трехмерную карту проводимости.

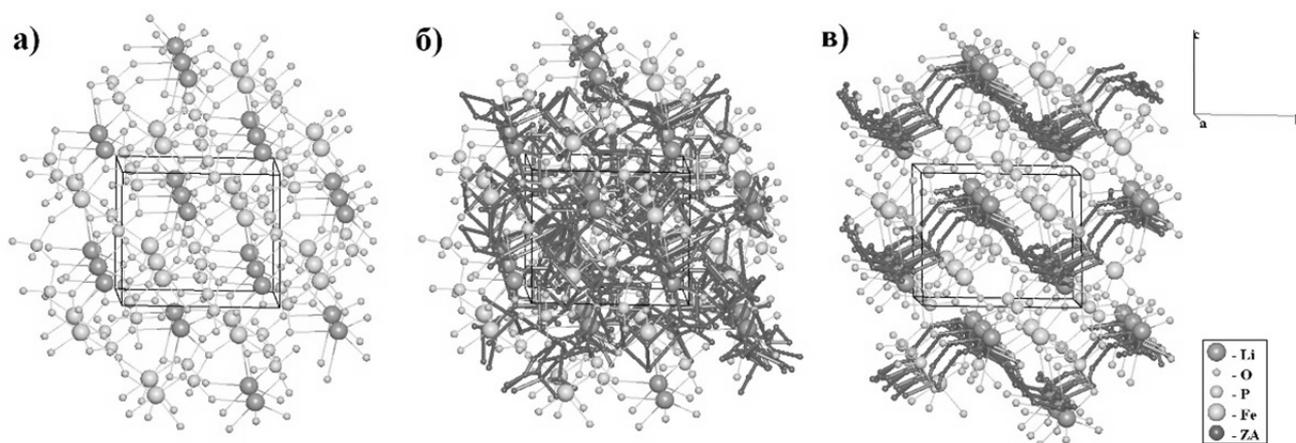


Рис. 20. Определение карты миграции в структуре LiFeP_2O_7 [95751]: структура LiFeP_2O_7 (а), сложная сетка (отмечена темно-серым цветом), состоящая из вершин 75 элементарных пустот и линий 156 элементарных каналов (б); упрощенная в соответствии с разработанными критериями сетка пустот и каналов, представляющая собой 2D-карту миграции (слой (110)) (в)

Алгоритм исследования каналов миграции катионов в неорганических соединениях при помощи геометрического подхода реализован в комплексе структурно-топологических программ TOPOS [64]. Визуализация и подробный анализ карты миграции для отдельных соединений проводится при помощи программы IsoCryst входящей в комплекс TOPOS.

2.2.2. Карты миграции в литий-проводящих кислородсодержащих неорганических соединениях

Расчеты миграционных карт для литий-кислородсодержащих неорганических соединений проводились в соответствии с описанным выше алгоритмом. Для определения значимых элементарных пустот и каналов, формирующих пути миграции катионов лития, были установлены следующие критерии:

- 1) атомами, формирующими пустоту должны быть атомы кислорода.
- 2) значения радиуса пустоты должно быть больше усредненного радиуса катиона лития $R_{sd} = 1.3 \text{ \AA}$ [94].
- 3) в ближайшем окружении элементарной пустоты нет катионов, которым отвечают большие значения телесных углов ПВД пустоты ($\Omega > 5\%$).
- 4) элементарный канал формируется только атомами кислорода;
- 5) радиус элементарного канала должен быть больше типичного расстояния литий-кислород $R_{ca}(\text{Li-O})$. Для литий-кислородсодержащих твердых электролитов $\gamma_{\text{LiO}} = 0.9$ (что соответствует 10%-ной деформации катионов и анионов) [93]. Значение $R_{ca}(\text{Li-O})$ с учетом коэффициента деформации составляет $\sim 1.8 \text{ \AA}$. Указанное значение γ_{LiO} было выбрано на основе калибровки по известным структурам твердых электролитов, чтобы обеспечить корректное описание проводимости в них при помощи рассматриваемого подхода.

Рассмотрим исследование каналов проводимости на примере ионного проводника β -эвкриптита LiAlSiO_4 . Трехмерный каркас β -эвкриптита отвечает структуре β -кварца, в которой половина атомов кремния замещена атомами алюминия. Измерения электропроводности монокристаллов LiAlSiO_4

указывают на сильную анизотропию: при 500°C величина σ , измеренная вдоль оси c , на 3 порядка превосходит σ , измеренную в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, и составляет примерно $8.9 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [95].

Построение карты проводимости катионов лития в LiAlSiO_4 было выполнено в соответствии с описанным выше алгоритмом:

1. Построено разбиение кристаллического пространства Вороного-Дирихле и найдено 59 элементарных пустот и 120 элементарных каналов.

2. Проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов в соответствии с разработанными критериями. Установлено 9 значимых элементарных пустот (минимальный радиус равен 1.50 \AA , максимальный – 1.52 \AA) и 7 значимых элементарных каналов (минимальный радиус канала равен 1.9 \AA , максимальный – 2.2 \AA).

3. Проведен расчет размерности миграционной карты. Установлено что система каналов миграции в структуре β -эвкриптита является одномерной (рис. 21) и представляет собой цепи, распространяющиеся вдоль направления $[001]$, что соответствует экспериментально обнаруженной анизотропии электропроводности.

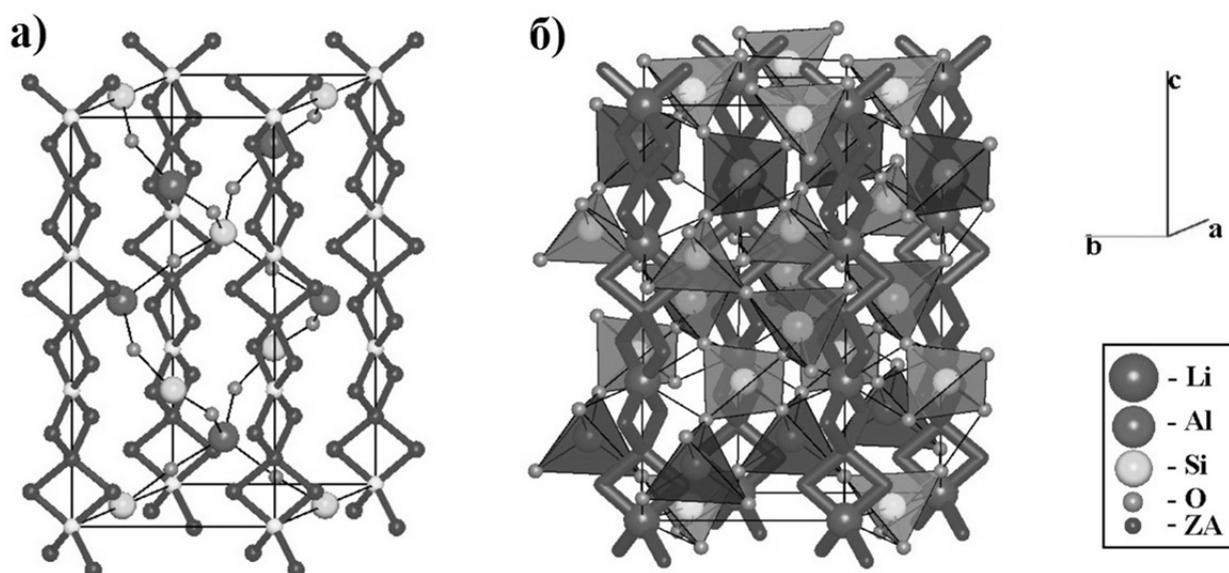


Рис. 21. Одномерные пути миграции (а) и миграционная карта (б) в структуре β -эвкриптита LiAlSiO_4 [22014]

Нами было проведено построение миграционных карт для всех структурно-изученных к настоящему времени тернарных и кватернарных литий кислородсодержащих неорганических соединений [96–98]. Для 1125 соединений состава $\text{Li}_a\text{X}_b\text{O}_z$ и 2005 соединений состава $\text{Li}_a\text{X}_1\text{X}_2\text{O}_z$ построено разбиение Вороного-Дирихле, установлены все элементарные пустоты и элементарные каналы в структурах. Далее, проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов и расчет размерности карты миграции. Соединения, в которых имеется 1D-, 2D- или 3D-карта миграции катионов лития, сведены в табл. П. 1,2. В последних столбцах табл. П. 1,2 для каждого соединения указаны минимальные и максимальные значения радиусов значимых элементарных пустот и радиусов значимых элементарных каналов.

В результате проведенного анализа найдено 381 соединение (263 структурных типа), обладающее бесконечной 1D-, 2D- или 3D-системой каналов миграции. 368 соединений из этой выборки описаны ранее в литературе [6] как твердые электролиты, остальные 13 соединений можно считать потенциальными ионными проводниками.

Позиции центров элементарных пустот соответствуют наиболее вероятным местам локализации катионов лития Li^+ . Для 330 из 381 соединений обнаружено соответствие (с точностью до 0.5 \AA) теоретически рассчитанных значений координат атомов лития (позиции центров элементарных пустот) в структурах и экспериментальных данных (кристаллографических данных), полученных при установлении структуры соединения. Для оставшегося 51 соединения, места локализации катионов лития также соответствуют элементарным пустотам. Эти пустоты, однако, не являются «значимыми» вследствие заниженного размера, что обусловлено, как правило, низкой точностью определения позиций атомов лития в структурном эксперименте. Вместе с тем, даже для таких структур карта проводимости построена корректно, если с удовлетворительной точностью определены позиции атомов каркаса.

2.2.3. Карты миграции в калий-проводящих сложных оксидах

При использовании геометрического подхода для построения карт миграции в калийсодержащих сложных оксидах, прежде всего, была определена величина $\gamma_{\text{КО}}$. С этой целью были рассмотрены структуры всех калиевых твердых электролитов, данные о проводимости которых содержатся в монографии [6] и в Банке данных неорганических структур [5]. Коэффициент деформации подбирался таким образом, чтобы воспроизвести имеющиеся данные по электропроводности (в том числе по ее размерности). Полученное значение составило $\gamma_{\text{КО}} = 0.85$, т.е. деформация пары К–О больше, чем пары Li–О, что согласуется с большей поляризуемостью ионов K^+ по сравнению с ионами Li^+ [93].

Нами была подробно изучена карта миграции катионов калия в структуре KAlO_2 [93]. На неэквивалентность позиций атомов калия в данной структуре указывает большая разница средних межатомных расстояний К–О. Их средние длины связи значительно превышают теоретические, поэтому можно говорить о слабости химической связи К–О в структуре.

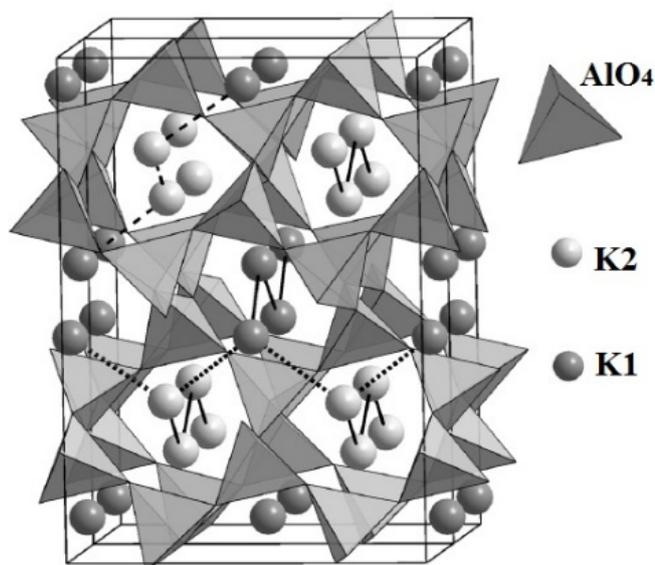


Рис. 22. Кристаллическая структура KAlO_2 , линиями и пунктиром показаны возможные траектории перемещения ионов калия

Вторым существенным фактором для проводимости по калию является наличие сквозных каналов в структуре KAlO_2 (рис. 22). Для выявления направлений в расположении этих каналов мы построили проекции решетки на

плоскости (рис. 23). Видно, что в решетке существуют, по крайней мере, 6 сквозных каналов для движения катионов калия (рис. 23а-г).

Таким образом, в низкотемпературной фазе с орторомбической решеткой существует один канал параллельно оси *a*: К1–К1–К1–К1–К1–К1 или К2–К2–К2–К2–К2–К2, один параллельно оси *b*: К1–К2–К1–К2–К1 и остальные четыре, не лежащие в плоскости *ab*: К1–К2–К2–К2–К1–К2.

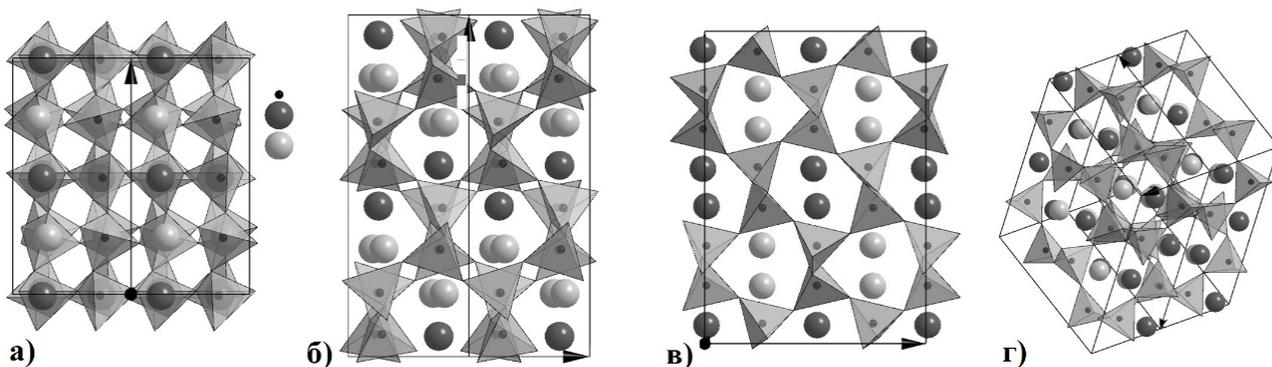


Рис. 23. Проекция решетки на плоскости (001) (а), (010) (б), (100) (в), (111) (г)

Отметим, что расстояние между ионами калия вдоль одной цепи (К1–К1–К1 или К2–К2–К2) составляет порядка 5.4\AA , тогда как между одноименными катионами в соседних слоях это расстояние короче почти на 60%.

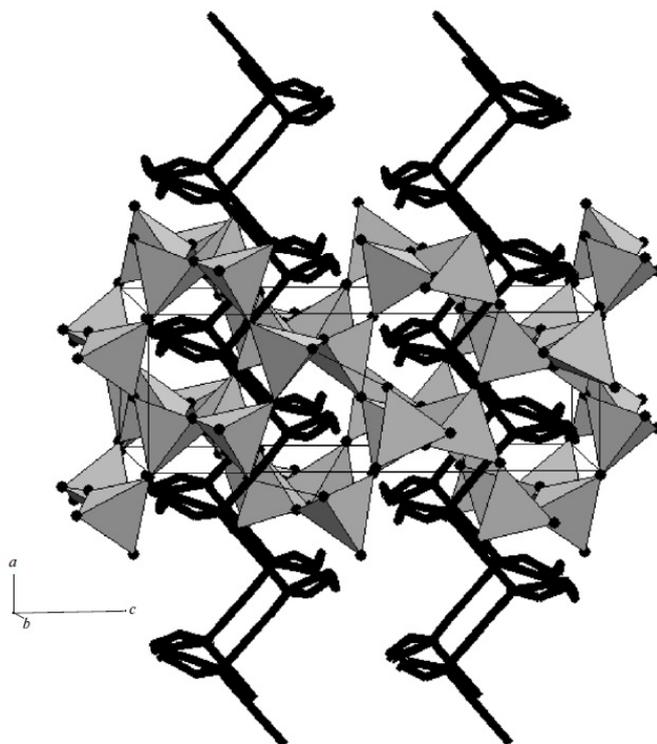


Рис. 24. Карта проводимости низкотемпературной фазы KAlO_2 , черными линиями показаны две цепочки каналов, распространяющиеся вдоль $[100]$

Для моноалюмината калия нами было проведено построение разбиения кристаллического пространства Вороного-Дирихле и отобраны значимые элементарные пустоты и значимые элементарные каналы по следующим критериям:

1) атомами, формирующими элементарную пустоту, должны быть атомы кислорода;

2) значения радиуса элементарной пустоты должно быть больше усредненного радиуса катиона калия $R_{sd} = 1.7\text{\AA}$ [94];

3) элементарный канал формируется только атомами кислорода;

4) радиус элементарного канала должен быть не больше типичного расстояния калий-кислород $R_{ca}(K-O)$. Для калий-кислородсодержащих твердых электролитов $\gamma_{KO} = 0.85$ (что соответствует 15%-ной деформации катионов и анионов) [93]. Значение $R_{ca}(K-O)$ с учетом коэффициента деформации составляет $\sim 2.3\text{\AA}$. Карта миграции, построенная из значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, является одномерной (рис. 24).

Часть 2.3. Анализ топологии системы полостей и каналов в структурах неорганических соединений при помощи теории тайлингов

Топологический анализ свободного пространства в неорганических литийпроводящих соединениях ранее не проводился. В нашей работе впервые осуществлено исследование топологии системы полостей и каналов в неорганических литий-кислородсодержащих соединениях в рамках теории тайлингов. Разработанный нами алгоритм исследования условно назван «топологическим подходом». Кроме того, при помощи теории тайлингов, нами проведена классификация структурных единиц, отвечающих полостям в структурах для всех известных к настоящему времени цеолитов.

2.3.1. Анализ топологии системы полостей и каналов в неорганических твердых электролитах

Анализ топологии системы полостей и каналов в структуре начинается с определения сетки каркаса. В зависимости от строения и состава исследуемых соединений, необходимо установить атомы и связи, которые будут соответствовать вершинам и ребрам этой сетки. Мы проводили анализ каналов миграции катионов в неорганических соединениях с помощью топологического подхода в соответствии со следующими основными стадиями [99]:

1) Определение трехмерной сетки, соответствующей каркасу. Для построения разбиения Вороного Дирихле информация о топологии структуры не является необходимой, в то время как при топологическом подходе основой является определение сильных колец (граней тайлов) в структуре для построения натурального тайлинга. Суперионные проводники зачастую не имеют трехмерную сетку валентных связей и могут состоять из молекулярных ионов, слоев или цепей. Так, для 131 тернарных ионных проводников, определенных при использовании геометрического подхода (табл. П. 1), только 28 имеют трехпериодичную сетку валентных связей [99].

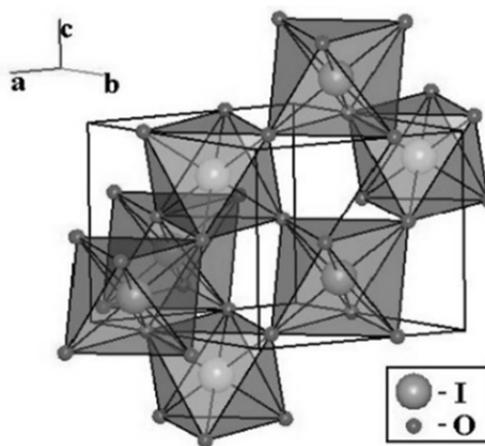


Рис. 25. 3D-каркас в структуре α -LiIO₃ [20012]

Например, в структуре α -LiIO₃ октаэдры IO₆, соединенные через вершины, образуют трехмерный каркас. Таким образом, мы можем выделить трехпериодическую сетку из атомов кислорода и йода (рис. 25).

Если трехпериодическая сетка не может быть построена на основе валентных связей, то необходимо добавить слабые контакты кислород-кислород (или, в общем случае, анион-анион) в качестве ребер сетки. При этом выбор различных типов контактов будет приводить к различным натуральным тайлингам.

2) Построение натурального тайлинга и дуальной сетки для каркаса в соответствии с правилами [87].

Например, рассмотрим, как изменяется натуральный тайлинг в зависимости от выбора тех или иных слабых контактов кислород-кислород в качестве ребер сетки в структуре β -Li₂SO₄. Если мы удалим литий, то структура будет построена из [SO₄]²⁻ изолированных тетраэдров. Для получения трехпериодической сетки необходимо связать их с помощью невалентных контактов. Мы построили четыре сетки, учитывая соответственно контакты R(O-O) ≤ 3.2Å, 3.3Å, 3.4Å и 3.5Å. Для всех сеток были построены натуральные тайлинги и дуальные сетки. Проведем сравнение результатов, полученных для первой и второй сетки [R(O-O) ≤ 3.2Å и R(O-O) ≤ 3.3Å] (рис. 26). Для первой сетки натуральный тайлинг состоит из семи видов тайлов: 2[4.5²]+8[3⁴]+2[3².4²]+2[3².5²]+2[3.5.7²]+2[3.5³.6²]+[4².7⁴].

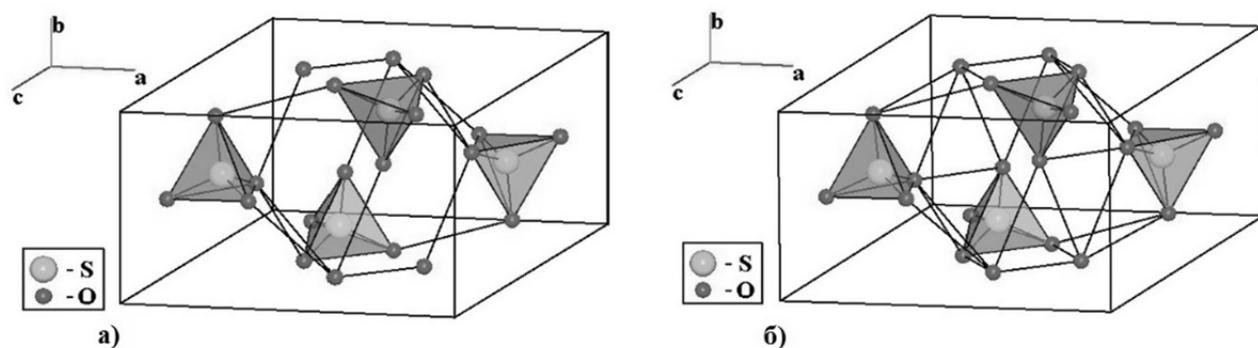


Рис. 26. Сетки в кристаллической структуре β - Li_2SO_4 [58], построенные при помощи невалентных контактов $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.2 \text{ \AA}$ (а) и $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.3 \text{ \AA}$ (б)

Один из них соответствует расположению атома лития Li1 (расстояние между центрами пустот ZA1 и атома лития составляет 0.61 \AA , рис. 27). Для второй сетки натуральный тайлинг состоит из пяти типов тайлов: $4[4.5^2] + 10[3^4] + 8[3^2.5^2] + [3^2.5^6] + [3^{10}.4^2.5^2]$. Число ребер и колец во второй сетке больше чем в первой вследствие добавления дополнительного контакта кислород-кислород. Один из натуральных тайлов $[4.5^2]$ первой сетки при добавлении новых контактов разделяется на три меньших полиэдра: тайл $[3^4]$ и два фрагмента $[3^2.4]$, принадлежащих другим тайлам (рис. 27б). Расстояние между центрами тайла $[3^4]$ и атома лития Li1 составляет 0.07 \AA ; таким образом, натуральный тайл $[3^4]$ второй сетки лучше описывает полость, в которой располагается катион лития. Дальнейшее сравнение сеток $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.4 \text{ \AA}$ и $R(\text{O}-\text{O}) \leq 3.5 \text{ \AA}$ дает еще более подробное описание пустот (табл. 1).

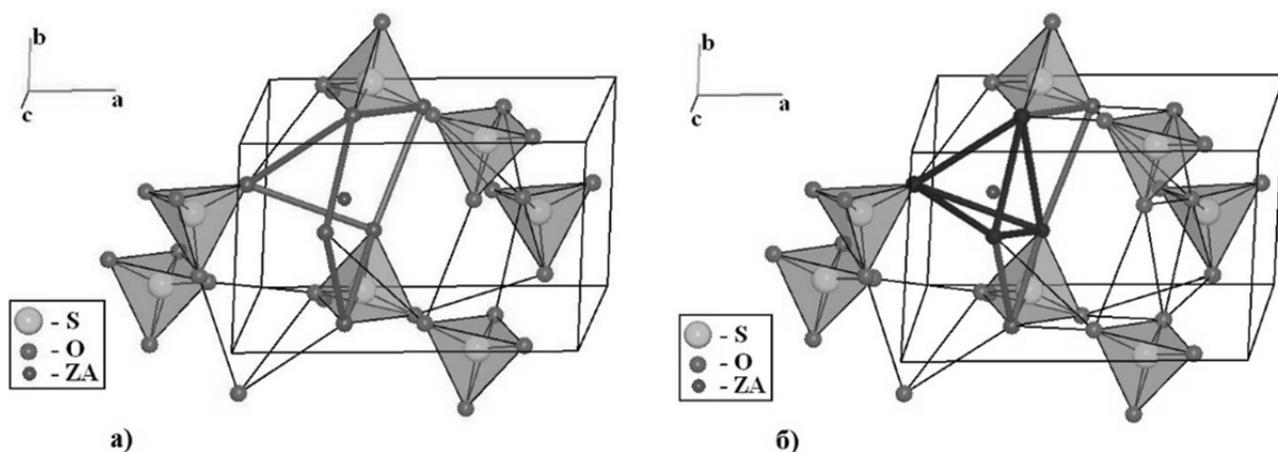


Рис. 27. Тайл $[4.5^2]$ (а) и тайл $[3^4]$ (б) для сетки, показанной на рис. 26 (а) и (б) соответственно. Шарики ZA соответствуют центрам тайлов

Таким образом, при добавлении новых ребер в исходную сетку связей большие полости структуры дробятся на более мелкие и система каналов, становится более подробной. Если сетка валентных контактов является трехпериодичной, но тайлинг невозможно построить в силу тех или иных причин, то добавление некоторых невалентных контактов может помочь решить эту проблему.

Так, например, в $[B_3O_5]^-$ каркас в структуре LiB_3O_5 является трехмерным [6]. Каналы [001] моделируются бесконечными спиралевидными цепями (рис. 28). В этой сетке валентных связей невозможно выделить кольца, способные сформировать натуральный тайлинг. Добавление слабых контактов с $R(O-O) < 3.0 \text{ \AA}$ позволяет представить каналы в виде последовательности дискообразных тайлов. Соответствующий тайлинг является изоэдрическим (все тайлы в нем одного типа $[5^2.6^4.13^2.15^2]$, где 13-ти и 15-членные кольца соответствуют «окнам» канала, рис. 28б).

Таблица 1

Кратчайшее расстояние между атомами лития и узлами ZA дуальной сетки в кристаллической структуре β - Li_2SO_4

Атомы лития	Кратчайшее расстояние Li-ZA (\AA) в сетке при:			
	$R(O-O) \leq 3.2 \text{ \AA}$	$R(O-O) \leq 3.3 \text{ \AA}$	$R(O-O) \leq 3.4 \text{ \AA}$	$R(O-O) \leq 3.5 \text{ \AA}$
Li1	0.61	0.07	0.07	0.07
Li2	1.49	0.95	0.95	0.13

Подчеркнем, что разделение конечных полостей (тайлов) в данном случае является относительным: в структуре полости (каналы) бесконечны, и разделение их на конечные части является лишь методом визуализации.

3) Упрощение дуальной сетки путем удаления полостей (узлов) и каналов (ребер), которые не могут обеспечить транспортировку катионов лития в связи с геометрическими ограничениями. Мы применили один из критериев, описанный в работе [97]: удалили каналы с радиусом меньше 1.80 \AA . Полученная подсетка дуальной сетки представляет собой миграционную карту.

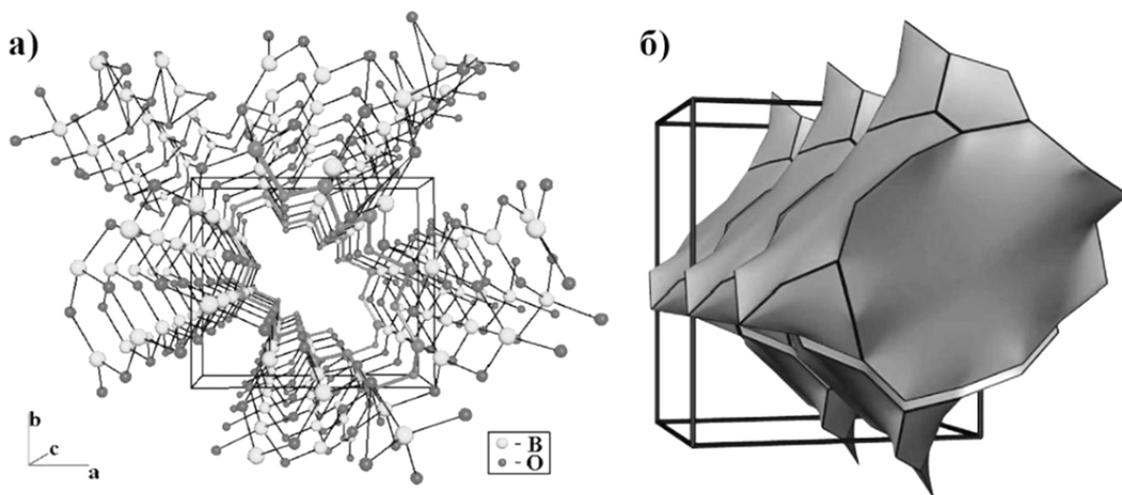


Рис. 28. Трехмерный каркас $[B_3O_5]^-$ (а) и упаковка тайлов, соответствующая каналу $[001]$ (б) в кристаллической структуре LiB_3O_5 [415200]

Таким образом, после упрощения четырех дуальных сеток в структуре $\beta-Li_2SO_4$, мы установили, что добавление различных контактов $R(O-O)$ приводит к увеличению детализации карты миграции.

Таким образом, чтобы получить информацию о размерности карты миграции, можно построить тайлинг для простой трехпериодической сетки связей, используя только валентные контакты. В случаях, когда натуральный тайлинг для сетки валентных связей невозможно построить, необходимо в качестве ребер сетки добавить невалентные контакты кислород-кислород. Тайлинг, полученный для более сложной сетки, является наиболее детализированным описанием системы пустот и каналов и дает возможность описать места локализации катионов в структуре (рис. 29).

Нами был проведен анализ топологии свободного пространства для 105 тернарных кристаллических структур $Li_aX_bO_z$, содержащих одно-, двух- или трех- периодические карты миграции. Подчеркнем, что для "плотных" структур, где при помощи геометрического подхода установлено отсутствие карты проводимости, топологический подход также указывает на то, что все каналы в структуре являются недоступными для миграции катионов лития. Для подтверждения этого утверждения была проведена проверка 35 структур, выбранных случайным образом из непроводящих тернарных соединений.

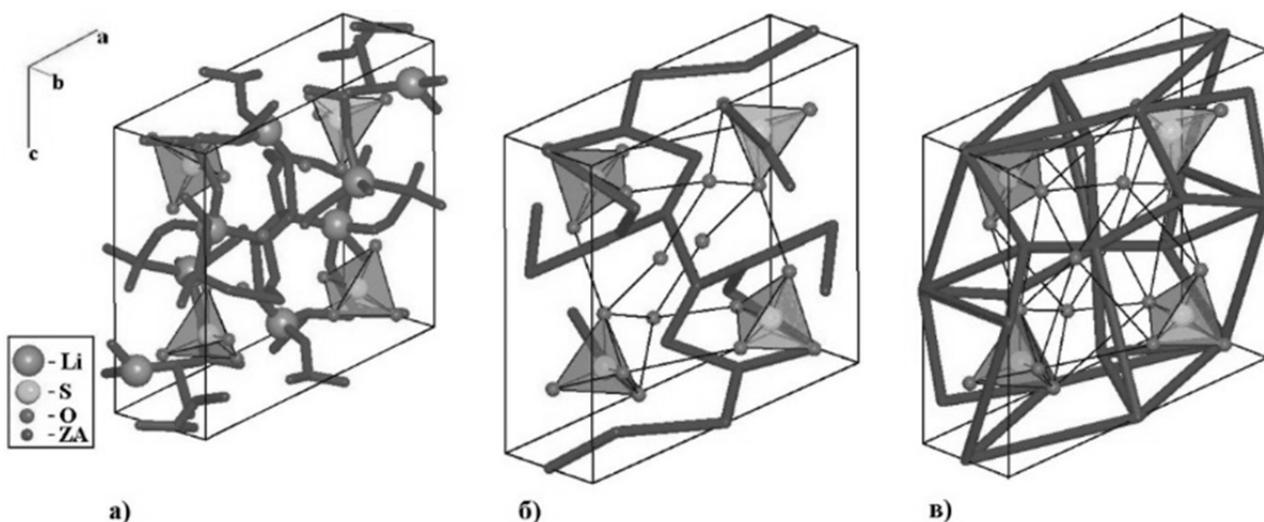


Рис. 29. Миграционная карта в структуре $\beta\text{-Li}_2\text{SO}_4$, полученная при помощи геометрического подхода (а), дуальная сетка для трехпериодической сетки, построенной с добавлением невалентных контактов $R(\text{O-O}) \leq 3.2\text{\AA}$ (б) и $R(\text{O-O}) \leq 3.5\text{\AA}$ (в)

В случаях, когда структура не имеет трехпериодической сетки валентных связей, мы добавили самые короткие невалентные контакты O-O для формирования трехпериодической сетки. Натуральные тайлинги были построены для 90 структур. В оставшихся 15 случаях натуральные тайлинги не могут быть построены вследствие большой длительности расчетов. После упрощения дуальной сетки было проведено сравнение размерностей карт миграции, полученных при использовании геометрического и топологического подходов. Установлено, что два подхода дают одинаковый результат о размерности системы каналов во всех случаях, кроме двух, и в обоих исключениях дуальная сетка имеет более высокую размерность, чем сетка каналов, полученная при использовании геометрического подхода (табл. 2).

Таблица 2

Две кристаллические структуры литийпроводящих суперионников, для которых карты миграции, определенные при помощи геометрического и топологического подходов, различны

Соединение	Размерность карты миграции		Collection code ICSD
	Геометрический подход	Топологический подход	
$\alpha\text{-LiB}_3\text{O}_5$	1D	3D	39106
$\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$	1D	2D	1897

2.3.2. Исследование системы полостей и каналов в структурах цеолитов

Натуральные тайлинги в структурах цеолитов строятся для идеализированных сеток (см. выше). Для классификации тайлов натуральных тайлингов цеолитов была создана база по топологическим типам тайлов и введена специальная система обозначений. В названии тайла после приставки «t-» следует трехбуквенный символ, соответствующий обозначениям полиэдрических единиц, предложенным в работе Смита [23]. Например, тайл **t-grc** топологически эквивалентен полиэдрической единице *grc* [23] (рис. 30). При отсутствии соответствующей полиэдрической единицы, тайлу присваивается обозначение по названию цеолита. Если в цеолитном каркасе обнаружено несколько новых тайлов, то к имени добавляется нумерация (рис. П. 1).

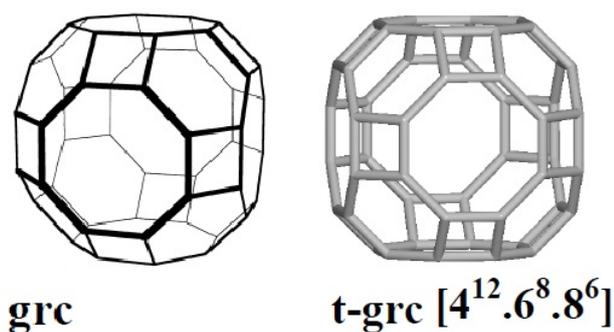


Рис. 30. Топологически эквивалентные полиэдрическая единица *grc* [23] и тайл **t-grc**

Построение тайлингов для цеолитных каркасов рассмотрим на примере цеолитного каркаса USI (рис. 31). На первом шаге TOPOS находит 26 типов неэквивалентных колец путем перебора всех колец с размером до 20: четыре 4-членных кольца, восемь 6-членных колец, одно 10-членное кольцо, шесть 12-членных колец и шесть 16-членных колец.

На шаге (2), используя различные наборы этих колец и применяя только правило (а), мы находим, что сетка допускает 752 различных тайлинга. На шаге (3) TOPOS определяет, что имеются кольца, пересекающиеся с другими кольцами такого же типа: одно 6-членное кольцо (6f), три 12-членных (12a, 12b, 12c) и все 16-членные кольца (16a, 16b, 16c, 16d, 16e, 16f).

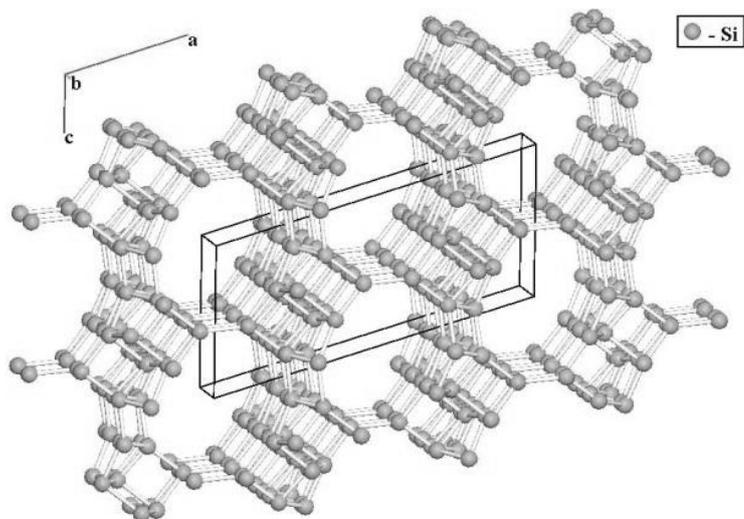


Рис. 31. Фрагмент сетки Т-атомов в структуре цеолита USI

Они отмечаются как *несущественные* и исключаются из дальнейшего построения. После построения натурального тайлинга видно, что эти несущественные кольца являются внутренними кольцами тайлов **t-lov**, **t-fft**, **t-usi-2** (рис. 32).

Кольца $12e$ и $12f$ также пересекаются друг с другом, и поэтому не могут принадлежать к одному набору существенных (essential) колец. Таким образом, к шагу (4) образуется два набора существенных колец, которые формируют два тайлинга в соответствии с правилами (a)-(c).

Эти тайлинги подобны и имеют одинаковую формулу $4[6^3] + 2[4^2.6^2] + [4^2.6^4.10^2] + 2[4^6.6.12^2] + [4^8.6^2.10^2.12^2]$, но тайл $[4^6.6.12^2]$ в этих тайлингах имеет разные 12-членные кольца: $12e$ и $12f$. В соответствии с правилом (d) оба кольца $12e$ и $12f$ не могут рассматриваться как грани тайлов. Таким образом один тайл $[4^6.6.12^2]$ объединяется с другим тайлом $[4^6.6.12^2]$ и образуется тайл $[4^{12}.6^2.12^2]$, в котором имеется два пересекающихся внутренних сильных 12-членных кольца.

На последнем шаге (4) TOPOS использует все 4-членные кольца, шесть 6-членных колец (исключая одно слабое и одно несущественное), одно 10-членное кольцо и одно 12-членное кольцо ($12d$) для построения единственного

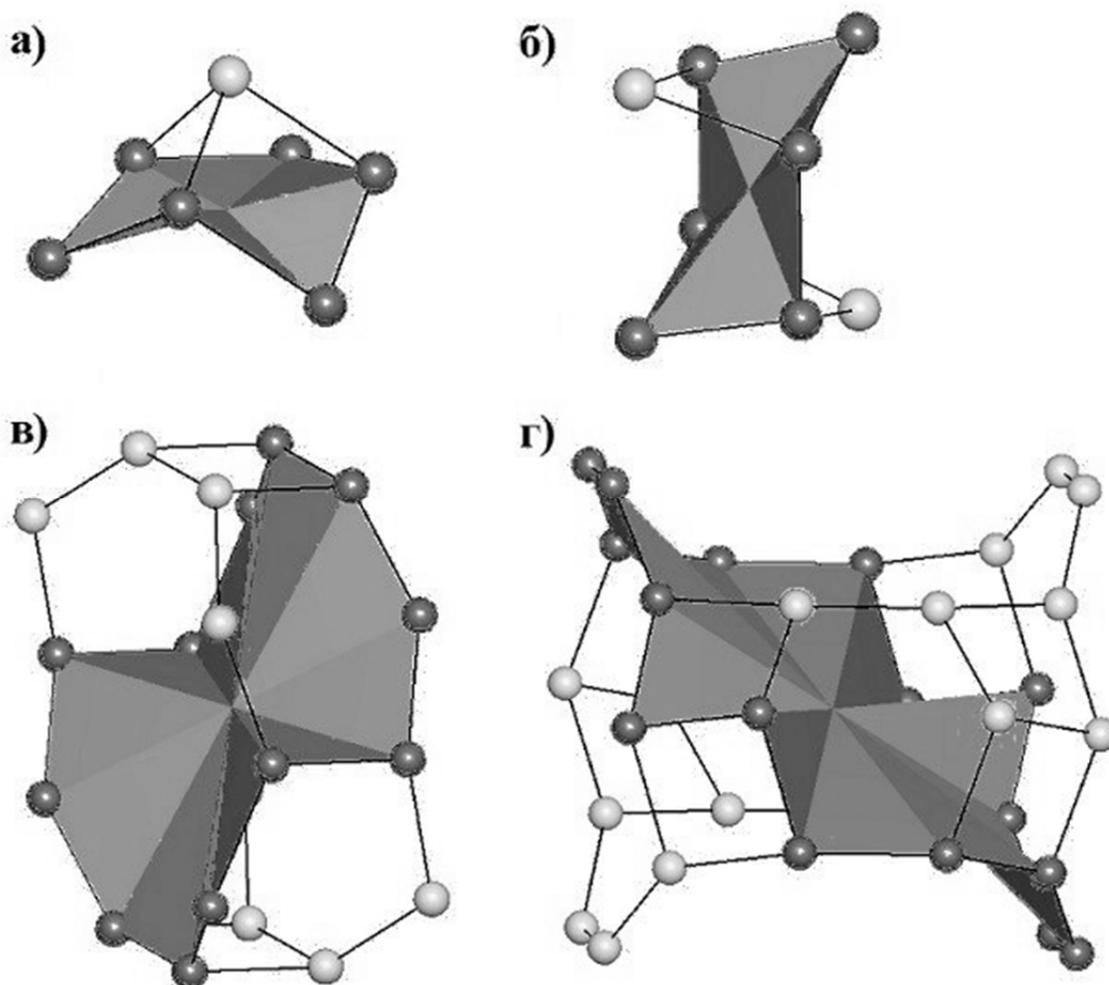


Рис. 32. Тайл $[4^3.6]$, атомы, принадлежащие *слабому* кольцу *ба*, отмечены темно-серым цветом (а); *несущественные* 6-членные, 12-членные и 16-членные кольца соответственно (отмечены темно-серым цветом) (б)-(г)

натурального тайлинга с формулой $4[6^3]+2[4^2.6^2]+[4^2.6^4.10^2]+[4^8.6^2.10^2.12^2]+[4^{12}.6^2.12^2]$. Транзитивность тайлинга - $[5\ 12\ 13\ 6]$.

Нами была проведена топологическая классификация для идеализированных сеток цеолитов и результаты занесены в базу топологических типов Topos&RCSR.ttd комплекса TOPOS. Далее, для 225 сеток были построены натуральные тайлинги. Подробная кристаллографическая и топологическая информация о натуральных тайлах цеолитов, а также графическое изображение всех натуральных тайлингов (для визуализации тайлинга использовалась программа 3dt [89]), были сведены в Атлас тайлингов цеолитных каркасов и опубликованы Международной цеолитной ассоциацией IZA на вебсайте Базы данных по цеолитным каркасам [18] (рис. П. 1).

2.3.5. Применение топологического подхода для исследования гипотетических цеолитов

Для каждой из 260 гипотетических цеолитных структур, сетки которых могут быть представлены в виде упаковки гексагональных призм (рис. 33), был определен тип окружения призмы. Установлено, что в 16 структурах призмы имеют тригональный или октаэдрический тип окружения (рис. 16). Для данных 16 структур были построены натуральные тайлинги и проведена классификация полостей (табл. П. 4).

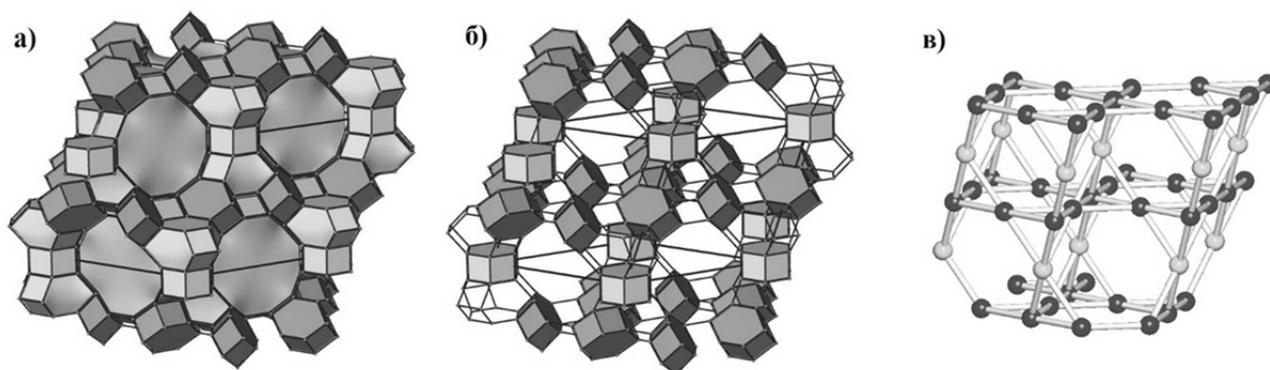


Рис. 33. Тайлинг (а), представление сетки структуры в виде упаковки гексагональных призм (б) и базовая сетка (в) для каркаса гипотетического цеолита 166_4_734588

В табл. П. 4, в третьем столбце, для каждого из 16 каркасов в правом верхнем углу курсивом указана транзитивность, на следующей строке – формула тайлинга, и под формулой - наименование тайлов и графическое изображение тайлинга. Упаковочное решение изображено в двух последних столбцах: описано окружение призм и фрагмент базовой сетки, соответствующий этому окружению.

Глава 3. Обсуждение результатов

Часть 3.1. Исследование свободного пространства в неорганических соединениях при помощи геометрического подхода

3.1.1. Исследование каналов миграции катионов лития в кислородсодержащих неорганических соединениях

Было проведено сравнение полученных результатов с литературными данными о проводимости [6]. В 90% случаев рассчитанные нами миграционные карты согласуются с данными о наличии проводимости [6]. В оставшихся 10% случаях миграционная карта не получена по следующим причинам:

- соединения имеют смешанную проводимость, т.е. проводящими являются не только катионы лития, но и другие катионы (Na^+ , K^+ , Ag^+ и др.). Для этих соединений расчет нуждается в специальных поправках.

- проводимость соединений достаточно низкая, и для получения миграционной карты необходимо корректировать параметры расчетов.

- отсутствие кристаллоструктурных данных по некоторым соединениям в Банке данных неорганических структур [5].

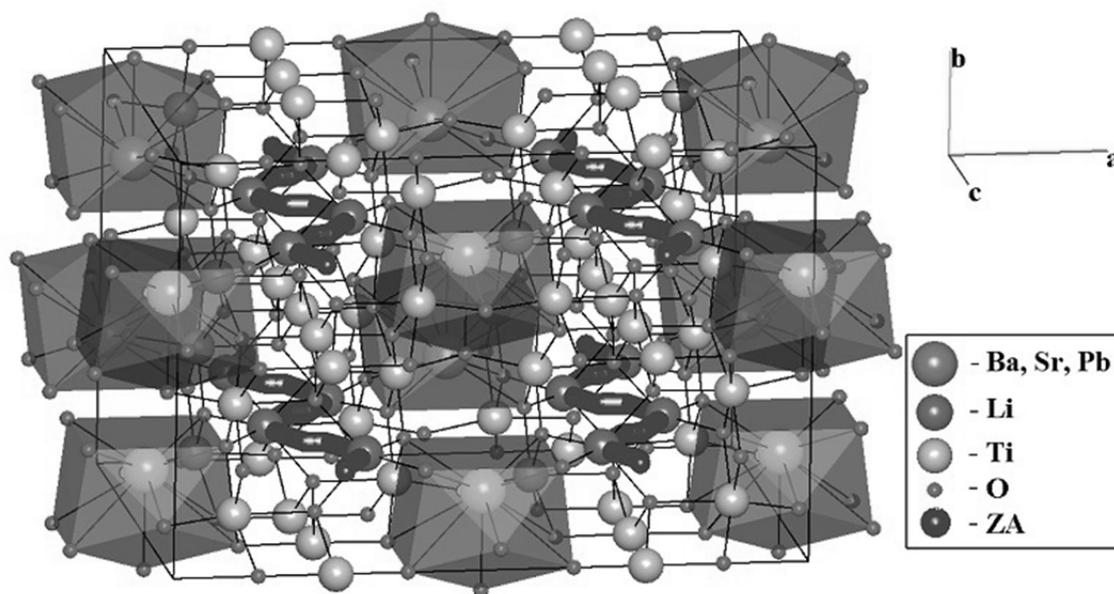


Рис. 34. 1D-карта миграции в структурах $[\text{M}(\text{Ti}_3\text{O}_7)_2]^{2-}$, где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$

В настоящее время для ряда литийпроводящих соединений существуют данные об анизотропии проводимости. Геометрический подход позволяет установить наличие анизотропии транспортных свойств. Результаты определения анизотропии хорошо согласуются с литературными данными:

а) в титанате лития $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ обнаружена анизотропия проводимости $[100-102]$ вдоль направления $[001]$. Согласно нашим расчетам, миграционная карта в соединении $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (табл. П. 1) и соединениях $[\text{M}(\text{Ti}_3\text{O}_7)_2]^{2-}$, где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ (табл. П. 2) также является одномерной (рис. 34);

б) согласно [103] α -модификация иодата лития LiIO_3 является одномерным ионным проводником. Рассчитанная миграционная карта также имеет размерность 1D (табл. П. 1);

в) измерения электропроводности монокристаллов LiAlSiO_4 указывают на сильную анизотропию: при 500°C величина σ , измеренная вдоль c , на 3 порядка превосходит σ , измеренную в направлении, перпендикулярном гексагональной оси $[6, 95]$. Рассчитанная миграционная карта имеет размерность 1D (рис. 21, табл. П. 2);

г) согласно [104] проводимость LiB_3O_5 имеет одномерный характер. Группы $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ объединены в спиральные цепочки, расположенные вдоль оси c (рис. 35). Спирали соединены друг с другом посредством мостиковых связей O-B-O и формируют трехмерный каркас.

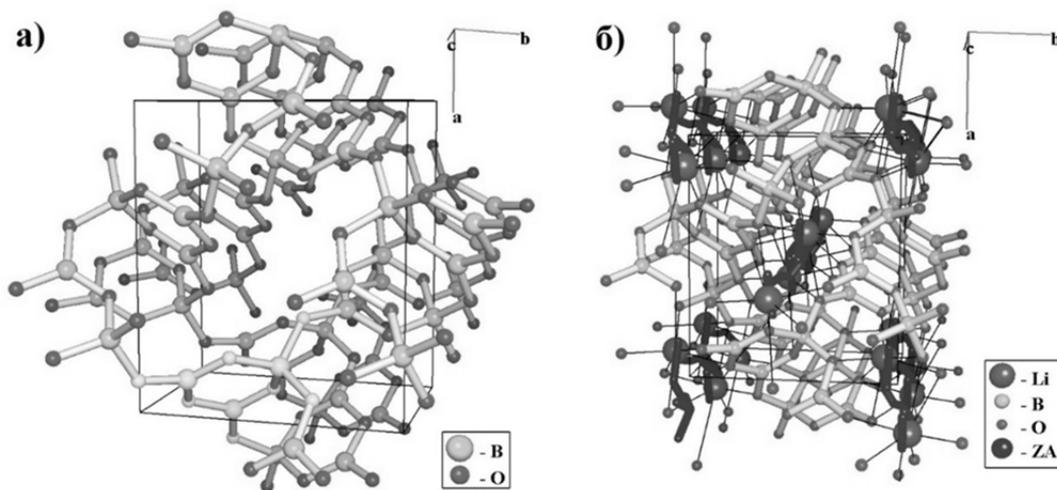


Рис. 35. Каркас (а) и карта миграции катионов лития (б) в структуре LiB_3O_5

В структуре имеются каналы, расположенные вдоль оси c , в которых размещаются катионы Li^+ . Рассчитанная миграционная карта имеет размерность 1D (рис. 35б, табл. П. 1);

Разработанный алгоритм поиска неорганических соединений, обладающих картой проводимости, доступной для миграции катиона, допускает варьирование критериев отбора значимых пустот и каналов, что позволяет проводить анализ различных классов неорганических соединений с любой проводящей компонентой. Одним из ключевых параметров при анализе путей миграции катионов в структуре является радиус канала. В данной работе при анализе литийпроводящих соединений нами введен коэффициент деформации $\gamma = 0.9$. Однако при детальном анализе отдельных групп соединений, необходимо анализировать карты миграции, полученные при нескольких значениях коэффициентов деформации. Рассмотрим пример анализа путей миграции в метафосфате лития. В соответствии с [105] структура LiPO_3 состоит из бесконечных полифосфатных цепей вдоль направления [101] (рис. 36а). Банк данных неорганических структур [5] содержит данные по двум структурам метафосфата лития (Collection Code = 638 [105], 51630 [106]), имеющим различные пространственные группы (Pn и $P2/n$ соответственно) и, строго говоря, эти соединения относятся к разным структурным типам. Однако, в работе [106] отмечено, что после уточнения структуры, в частности межатомных расстояний, наиболее вероятной пространственной группой для метафосфата лития является группа $P2/n$, а не Pn . Согласно нашему исследованию, LiPO_3 [638] является одномерным проводником с каналами проводимости вдоль направления [010], а LiPO_3 [51630] – двумерным проводником с плоскостью проводимости [101]. Карты проводимости в этих соединениях схожи.

Для соединения LiPO_3 [638] карта проводимости без применения к ней критериев отбора значимых пустот и каналов является трехмерной (рис. 36б) и «пронизывает» все позиции атомов лития. После анализа матрицы смежности и отбора значимых элементарных пустот и каналов, карта проводимости

трансформируется в одномерную карту (рис. 36в). Полученная карта адекватно описывает возможные пути перемещения атомов лития из одной позиции в другую. Однако, затруднительным местом при миграции лития является переход из позиции Li2 в Li3, и из позиции Li7 в позицию Li8.

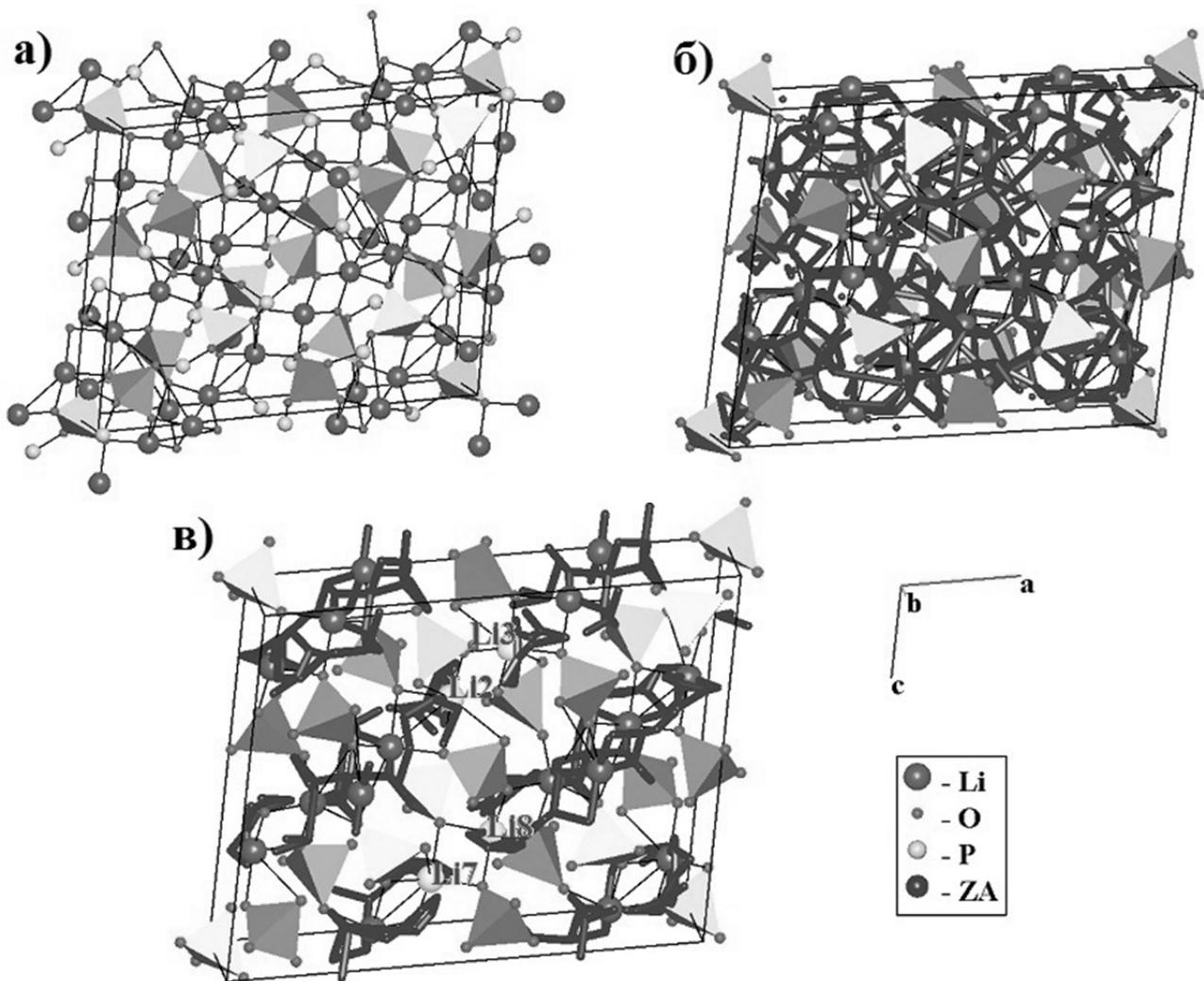


Рис. 36. Структура метафосфата лития LiPO_3 [638] (а); совокупность элементарных пустот и элементарных каналов, полученных для структуры LiPO_3 , в результате разбиения Вороного-Дирихле (б); пустоты и каналы в структуре LiPO_3 , доступные для миграции катионов лития (в); между позициями Li2 и Li3, Li7 и Li8 нет канала проводимости

При более подробном изучении карты миграции можно увидеть, что катиону Li^+ для перемещения из позиции Li2 в позицию Li3 необходимо пройти по каналам ZA109-ZA20, ZA20-ZA15, ZA15-ZA120 (рис. 37). Пустоты ZA15, ZA20, ZA109, ZA120 являются значимыми. Пустоты ZA109 и ZA120

соответствуют позициям Li2 и Li3 соответственно (с точностью 0.05Å). Каналы ZA109-ZA20, ZA20-ZA15 являются значимыми, а канал ZA15-ZA120 – вероятностным (Rad = 1.78Å).

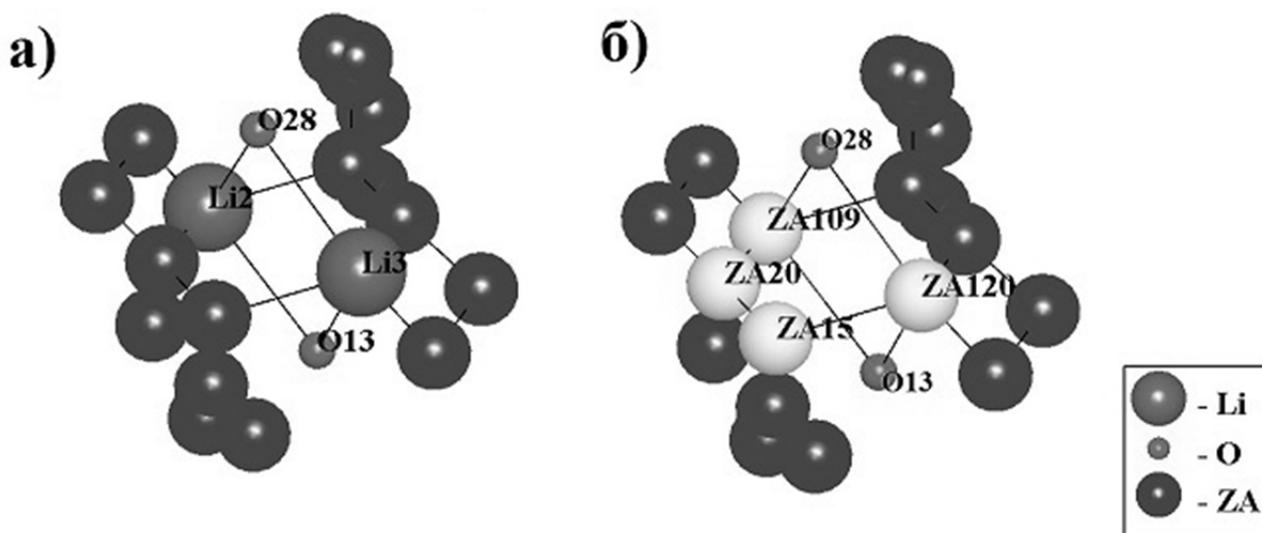


Рис. 37. Фрагмент структуры и карты миграции с изображенными позициями лития Li2 и Li3 (а) и вероятным путем перемещения (цепь элементарных пустот отмеченных светлым цветом) катиона лития из позиции Li2 в позицию Li3 (б) в структуре LiPO_3 [638]

Таким образом, при незначительном изменении критериев отбора значимых пустот и каналов размерность карты миграции может измениться с 1D на 2D. Данный пример показывает, что даже незначительные изменения в структурных данных могут отразиться на размерности карты проводимости (это особенно характерно для соединений, имеющих отдельные анионные группировки, а не каркасную структуру). Учитывая этот факт, при анализе системы пустот и каналов для некоторых критериев отбора значимых пустот и каналов, необходимо установить диапазон значений (величиной порядка 1Å), соответствующий заниженному и завышенному значению критерия (например, параметра γ). Далее, изменяя данный критерий в установленном диапазоне, необходимо оценить систему полостей и каналов при различных значениях критерия. Такой подход позволяет выявить *вероятностные* пустоты и каналы, которые имеют малые размеры по сравнению с основным значением критерия, но размеры которых могут увеличиться при повышении температуры, и,

следовательно, такие пустоты и каналы могут играть важную роль для ионной проводимости данного соединения при температурах выше 25°C.

Важным результатом исследования тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих неорганических соединений является кристаллоструктурная база, содержащая 13 соединений (табл. 3), являющихся потенциальными твердыми электролитами, которые могут послужить основой для синтеза новых суперионных материалов.

Таблица 3

Потенциальные твердые электролиты

№	Формула	Пр.гр.	CC*	Размерность миграционной карты	Диапазон радиусов элементарных пустот R_{sd} , Å	Диапазон радиусов элементарных каналов R_{ad} , Å
1	Li_3AuO_3	$P4_2/mnm$	15113	1D	1.38 - 1.40	1.86 - 1.86
2	Li_3BiO_3	$P\bar{1}$	40245	1D	1.41 - 1.50	1.84 - 2.16
3	$LiReO_4$	$P\bar{1}$	37118	1D	1.32 - 1.63	1.80 - 2.53
4	Li_2TeO_3	$C2/c$	4317	1D	1.37 - 1.43	1.84 - 2.12
5	Li_4TeO_5	$P\bar{1}$	2403	1D	1.33 - 1.39	1.80 - 2.09
6	Li_4UO_5	$I4/m$	20452	1D	1.36 - 1.42	1.85 - 2.15
7	$Li_{0.88}U_3O_8$	$C2mm$	69846	2D	1.39 - 1.52	1.92 - 2.49
8	Li_6UO_6	$R\bar{3}$	48209	3D	1.42 - 1.71	2.01 - 3.06
9	$LiUO_3$	$R\bar{3}m$	22310	3D	1.57 - 1.57	2.02 - 2.73
10	$LiBUO_5$	$P2_1/c$	67114	1D	1.37 - 1.46	1.84 - 2.12
11	$Li_3(Er(NO_3)_5)(NO_3)$	$P2_1/n$	401554	1D	1.36 - 1.46	1.83 - 2.13
12	$LiFe(SeO_3)_2$	$I\bar{4}2d$	75554	1D	1.41 - 1.62	1.91 - 2.51
13	$Li_{10}Si_2PbO_{10}$	$C2/m$	78326	3D	1.38 - 1.45	1.81 - 2.25

Прим. * указан Collection Code структуры в Банке данных неорганических структур БДНС [5].

Исследование каналов миграции катионов в неорганических соединениях при помощи геометрического подхода имеет следующие важные преимущества:

- все расчеты в комплексе программ TOPOS проходят достаточно быстро (например, среднее время расчета размерности карт миграции для ~ 2000 соединений составляет несколько минут);
- для работы требуются только первичные кристаллоструктурные данные;
- варьируя критерии отбора значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, можно проводить отбор из всех экспериментально

установленных к настоящему времени соединений, тех, которые необходимы для решения конкретной кристаллохимической задачи. Так, в нашей работе, проанализированы все экспериментально установленные литий-кислородсодержащие неорганические соединения и найдены соединения, обладающие доступной для миграции катионов лития системой каналов.

Таким образом, построение системы каналов проводимости при помощи геометрического подхода является важным элементом кристаллохимического анализа неорганических соединений, позволяющим не только визуализировать пути перемещения мигрирующих катионов в структуре, но и оценить, наличие каких атомов в структуре затрудняет или способствует миграции, определить места локализации катионов. Разработанный алгоритм поиска неорганических соединений, обладающих картой проводимости, доступной для миграции катиона, допускает варьирование критериев отбора значимых пустот и каналов, что позволяет проводить анализ различных классов неорганических соединений с любой проводящей компонентой.

3.1.2. Исследование каналов миграции в KAlO_2

Проведенное детальное исследование каналов миграции катионов калия для моноалюмината калия KAlO_2 позволило установить, что размер канала 2.3\AA является критическим для движения катионов калия и проводимость в низкотемпературной фазе KAlO_2 осуществляется только в одном независимом направлении. Это согласуется с низкой проводимостью KAlO_2 при комнатной температуре.

Пример исследования каналов проводимости в моноалюминате калия подтверждает, что разработанный геометрический подход исследования свободного пространства в неорганических твердых электролитах является универсальным, применимым для исследования каналов миграции в любых катион-проводящих твердых электролитах, а также дает информацию о всех возможных путях перемещения катиона в структуре. На первом этапе проводится определение параметров для отбора (в частности, одним из важных

параметров является коэффициент деформации γ) на основе имеющихся литературных данных о проводимости. Затем, полученный параметр применяется для определения карты миграции в отдельных соединениях или группах соединений.

Часть 3.2. Топологический подход к исследованию свободного пространства в неорганических структурах

3.2.1. Топологический анализ каналов проводимости в литий-кислородсодержащих неорганических соединениях. Сравнение с геометрическим подходом

Проведем сравнение геометрического и топологического подходов на примере анализа каналов миграции в кристаллической структуре α -LiIO₃, который обладает весьма высокой ионной проводимостью [6]. Было экспериментально установлено [107], что проводимость для данной структуры имеет анизотропный характер. Согласно [103] в структуре имеются каналы, проходящие вдоль направления [001] (рис. 38а). Карта миграции, полученная при помощи геометрического подхода [99], состоит из цепей [001] (рис. 38б), что согласуется с экспериментальными данными о проводимости. Как отмечалось выше, каркас в структуре формируется соединенными через вершины октаэдрами IO₆ и добавление невалентных контактов при построении сетки не требуется.

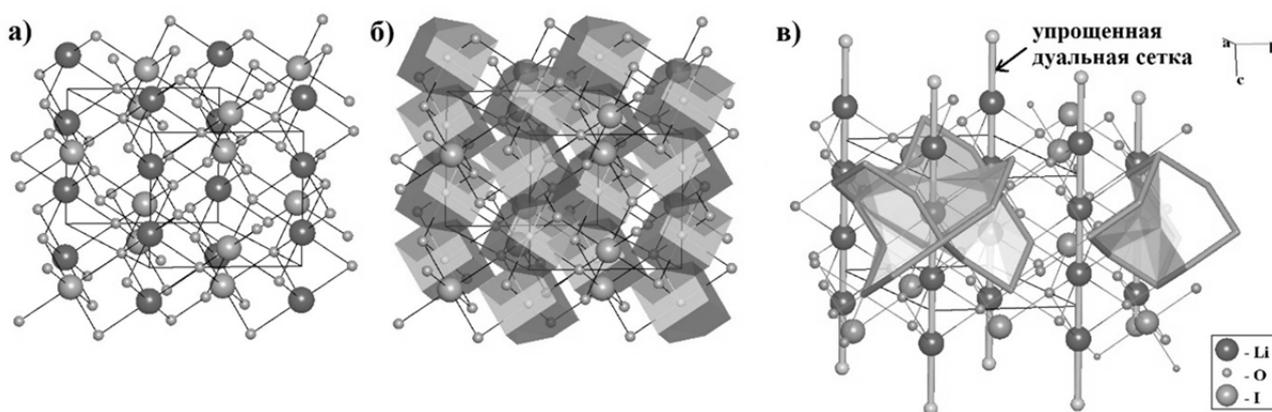


Рис. 38. Исследование путей миграции в α -LiIO₃ [20012]: Кристаллическая структура иодата лития (а); карта миграции, полученная при помощи геометрического подхода (б), ПВД элементарных пустот обозначены серыми полиэдрами; два тайла $[8^3 \cdot 12^2]$ и $[8^3]$, являющиеся составной частью натурального тайлинга для сетки из атомов кислорода и иода (в); центры тайлов $[8^3 \cdot 12^2]$ совпадают с позициями катионов лития

Натуральный тайлинг состоит из двух типов тайлов $[8^3]+[8^3.12^2]$ и, следовательно, дуальная сетка является бинодальной. После упрощения дуальная сетка становится одномерной и соответствует каналам, распространяющимся вдоль направления $[001]$ (рис. 38в). Таким образом, результаты о размерности системы каналов миграции катионов лития для структуры $\alpha\text{-LiIO}_3$, полученные при помощи геометрического и топологического подходов, совпадают.

Для кристаллической структуры $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ при помощи топологического подхода получена 2D-карта миграции (100), состоящая из различных одномерных цепей, соединенных между собой длинными (7.1\AA) каналами $[010]$ (рис. 39а) с эффективным радиусом 1.91\AA . При геометрическом подходе каналы (7.1\AA) разделены на два элементарных канала меньшего радиуса – 1.69\AA (рис. 39б). Таким образом, в данном соединении вероятно наличие анизотропии транспортных свойств, так как, согласно нашим результатам, проводимость вдоль $[010]$ и $[001]$ отличается на значительную величину.

Суммируя основные преимущества и ограничения геометрического и топологического подходов, отметим следующее:

(а) Несмотря на различные алгоритмы, оба подхода описывают свободное пространство в структуре и, следовательно, имеют общие черты. В частности, число пустот, полученных с помощью топологического подхода, ни в одном из случаев не превышает число элементарных пустот, полученных с помощью геометрического подхода. Это объясняется тем, что большие и/или сильно искаженные полости могут быть представлены в виде конгломерата вершин полиэдров Вороного-Дирихле. В то время как при использовании тайлингов любая полость содержит один узел дуальной сетки. Полное совпадение миграционных карт, полученных обоими подходами, происходит достаточно редко (мы нашли семь таких случаев в группе соединений Li_8MO_6 , табл. П. 3).

(б) Как правило, топологический подход дает более простую карту миграции, которую легче интерпретировать, в то время как геометрический

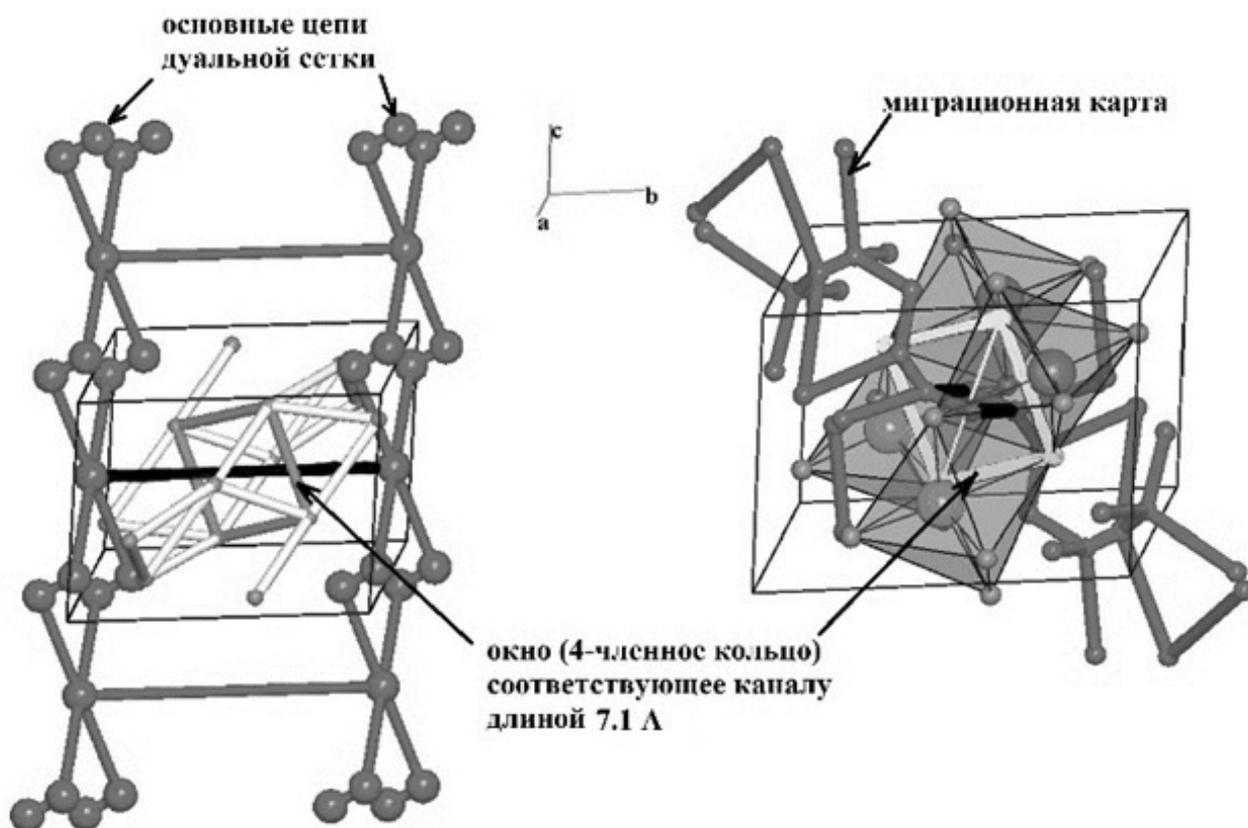


Рис. 39. Фрагмент дуальной сетки натурального тайлинга (справа) и карты миграции, полученной при помощи геометрического подхода (слева) в структуре $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ [1897]. Линия одного из каналов (длиной 7.1Å), соединяющего цепи $[001]$, отмечена черным. На рисунке справа прямоугольному окну соответствует два элементарных канала (отмечены черным цветом) и, следовательно, оно разбивается на два треугольных окна

подход лучше определяет наиболее вероятные позиции подвижных катионов и описывает изогнутые каналы более подробно. Так, например, в структуре Li_3PO_4 граф Вороного-Дирихле точно определяет позиции катионов лития и пути их миграции, в то время как дуальная сетка описывает систему каналов более упрощенно (рис. 40).

(в) В случаях, когда сетка структуры является достаточно сложной, для расчета тайлинга может потребоваться большое количество времени; кроме того, для некоторых сеток построение тайлинга вообще невозможно, в то время как построение разбиения Вороного-Дирихле может быть проведено для структур любой сложности.

(г) При работе с микропористыми структурами, содержащими большие полости, граф Вороного-Дирихле состоит из конгломератов вершин в центрах

полости. Эти конгломераты требуют особого рассмотрения [62]. Топологический подход в таких структурах дает более адекватную картину, так как в центре каждой полости располагается только одна вершина дуальной сетки.

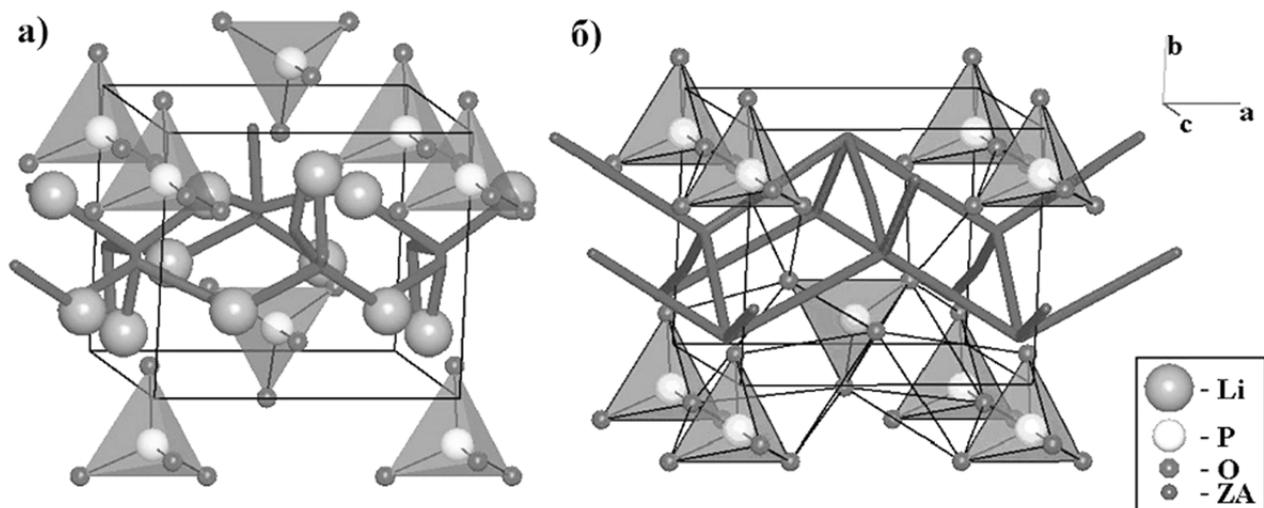


Рис. 40. Структура $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ [77095]: миграционная карта, полученная при помощи геометрического подхода (а) и дуальная сетка, построенная для трехпериодичной сетки, состоящей из PO_4 тетраэдров, соединенных невалентными контактами $R(\text{O-O}) \geq 3.2\text{\AA}$ (б)

Таким образом, геометрический подход позволяет проводить расчет пустот для больших групп соединений и анализировать целые классы неорганических структур в автоматическом режиме. В то же время, топологический подход может быть успешно использован для изучения микропористых веществ, если нет необходимости в подробной детализации каналов, а нужны только данные о размерности карты проводимости.

3.2.2. Топологический подход к исследованию структур цеолитов

В результате проведенного топологического анализа 225-ти цеолитных каркасов установлено [108], что общее число кристаллографически независимых натуральных тайлов равно 974, и они относятся к 369 комбинаторно различным типам.

Нами было установлено 8 цеолитных каркасов (DDR, IFW, IRN, IRY, LTN, RUT, SVV, UFI), для которых при расчете натурального тайлинга необходимо применять правило (е). В результате, для цеолитных каркасов

существует ряд натуральных тайлов (**t-det**, **t-ifw-1**, **t-irn-2**, **t-ltn**, **t-rob**, **t-ufi**), гранью которых является локально-слабое кольцо (рис. 41).

Большинство тайлингов цеолитов (48%) построено из двух или трех комбинаторно-различных натуральных тайлов. Число изоэдрических тайлингов (построенных из одного типа тайла) мало - только десять (табл. П.5).

Максимальное количество топологически различных натуральных тайлов в тайлинге равно 16 (табл. П.5, рис. 42). Некоторые тайлы могут принадлежать к одному топологическому типу, но отличаться своей геометрией. Число топологически различных натуральных тайлов меньше, чем общее число симметрично неэквивалентных тайлов (значение s в формуле транзитивности). Например, тайл **t-cub** реализуется в двух кристаллографически различных формах в цеолите CLO (рис. П. 1), имеющих различные позиции Уайкоффа: $12i$ и $12j$. Соответственно, для цеолита CLO значение s в формуле транзитивности больше на единицу, чем число топологически различных натуральных тайлов.

Общее число геометрически различных типов тайлов равно 536; тайлы описываются 29 точечными группами и не встречаются тайлы, принадлежащие к точечным группам 6, 622, 23 (рис. 43).

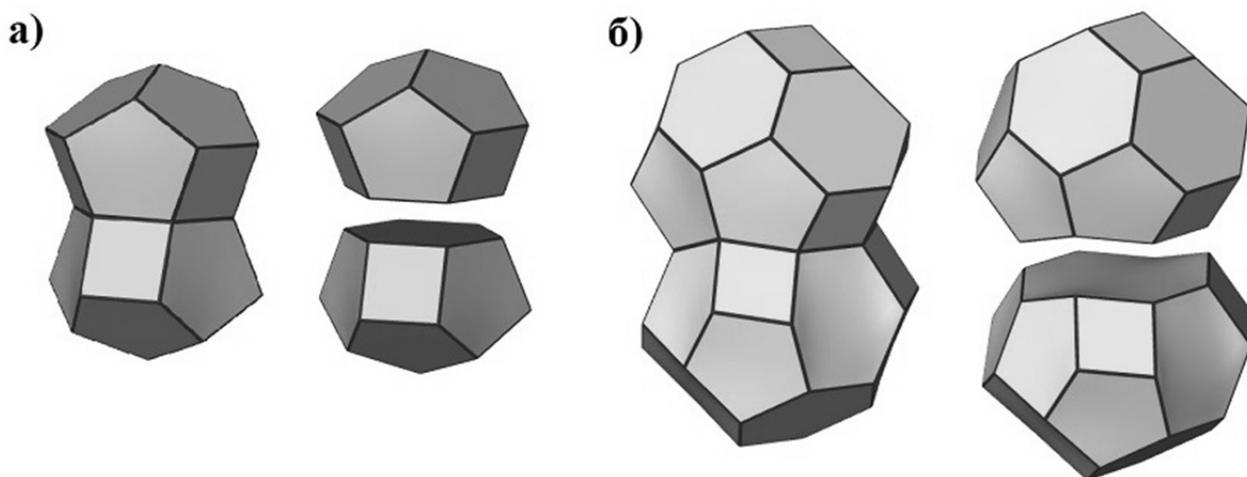


Рис. 41. Тайлы для сеток цеолитов DDR (а) и RUT (б). Слева изображены тайлы, не имеющие локально-слабых колец в качестве граней. Справа изображено разделение этих тайлов по локально-слабому кольцу (6-членное и 8-членное соответственно). В цеолите DDR тайл $[4^6 \cdot 5^{12}]$ разделяется на два тайла **t-det** $[4^3 \cdot 5^6 \cdot 6]$, в цеолите RUT тайл $[4^8 \cdot 5^{12} \cdot 6^{10}]$ разделяется на два тайла **t-rob** $[4^4 \cdot 5^6 \cdot 6^5 \cdot 8]$

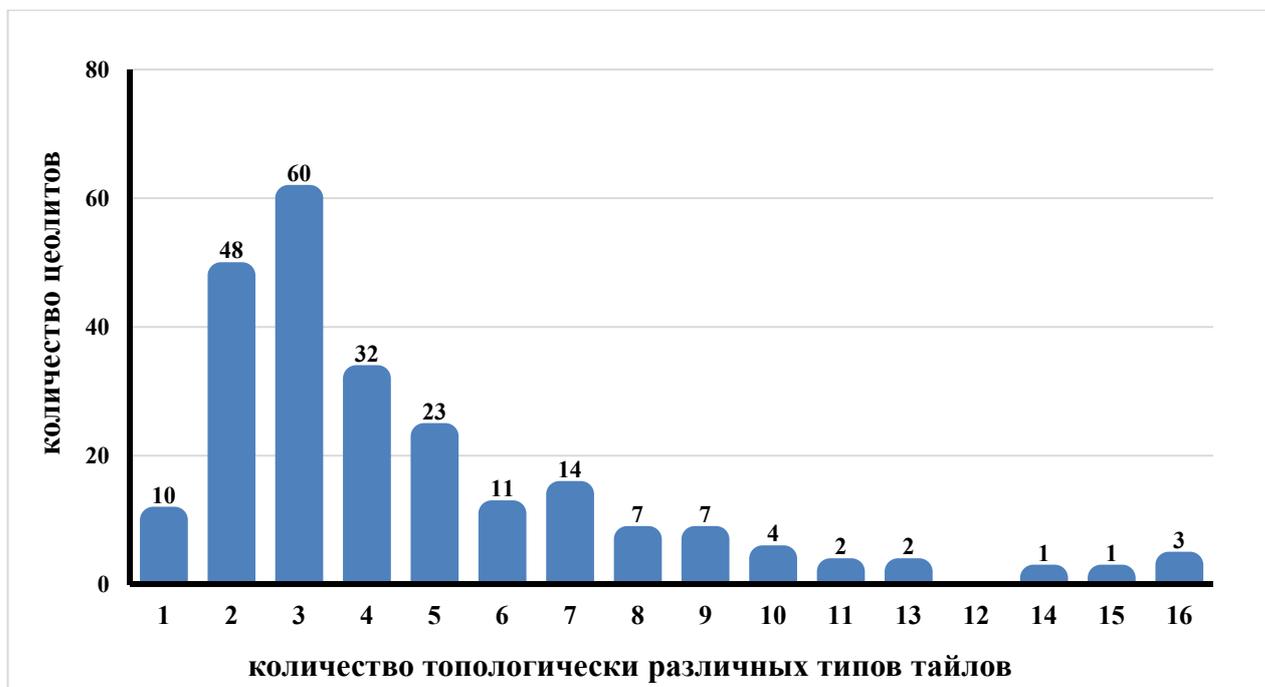


Рис. 42. Распределение 225 типов цеолитов по количеству топологически различных типов тайлов

В большинстве случаев (163 цеолита, 72%) каждый комбинаторный тип имеет одну геометрическую форму (табл. П. 6). Из табл. П. 7 и рис. 44 видно, что натуральные тайлы достаточно часто ограничены 4-членными и 6-членными кольцами. Грани тайлов с нечетным количеством вершин встречаются значительно реже, чем с четным количеством вершин.

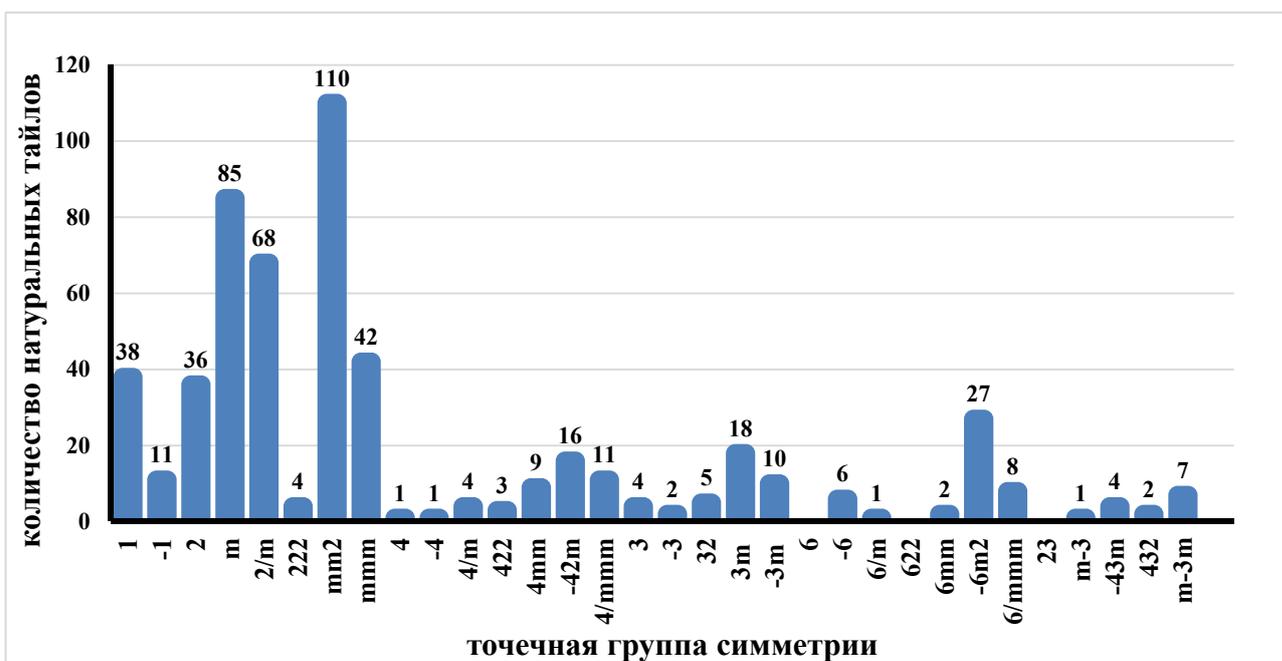


Рис. 43. Распределение 536 натуральных тайлов по точечным группам симметрии

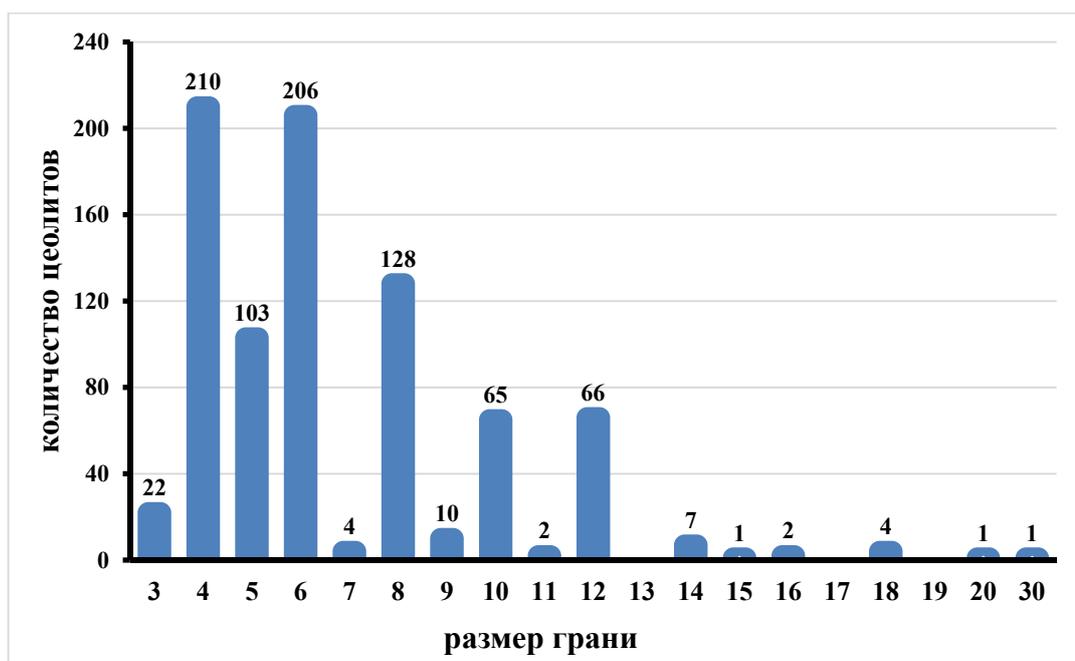


Рис. 44. Грани в натуральных тайлингах цеолитов

В табл. П. 8 и на рис. 45 указаны 19 наиболее часто встречающихся тайлов (имеющихся как минимум в 10 цеолитах). Для этих тайлов были выделены следующие особенности:

- данные тайлы имеют от 3 до 6 граней (эта закономерность наблюдается для 13 тайлов);
- тайлы могут быть построены только из 4-х, 5-ти или 6-членных колец (для 15 тайлов);
- тайлы имеют малое количество граней различного типа (16 тайлов сформированы только одним или двумя типами граней);
- тайлы имеют большое количество геометрических форм с различной точечной симметрией (18 тайлов представлены, как минимум, тремя видами точечной симметрии).

Нами установлены натуральные тайлы (251 тайл), являющиеся составной частью натурального тайлинга только для одного цеолита. Данные тайлы характеризуют уникальные полости цеолитов. Так, одна из самых больших цеолитных полостей, описываемая при помощи тайла **t-clo-2**, содержится только в цеолите CLO и является характерной особенностью данного цеолитного каркаса (рис. 46).

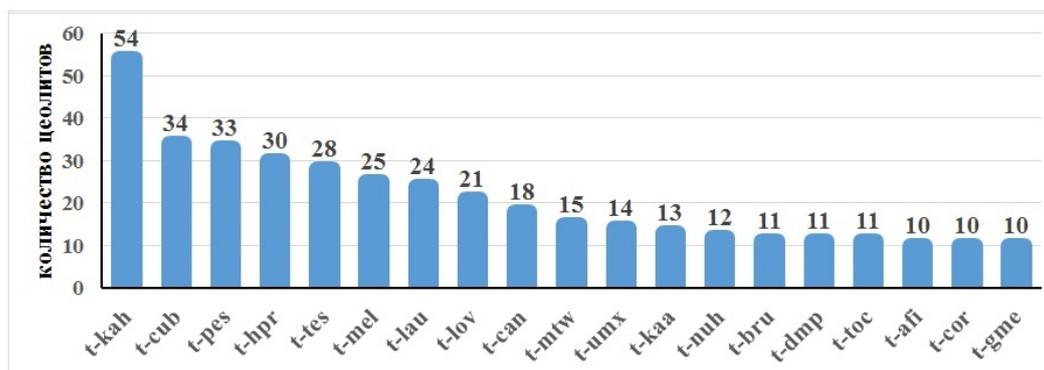
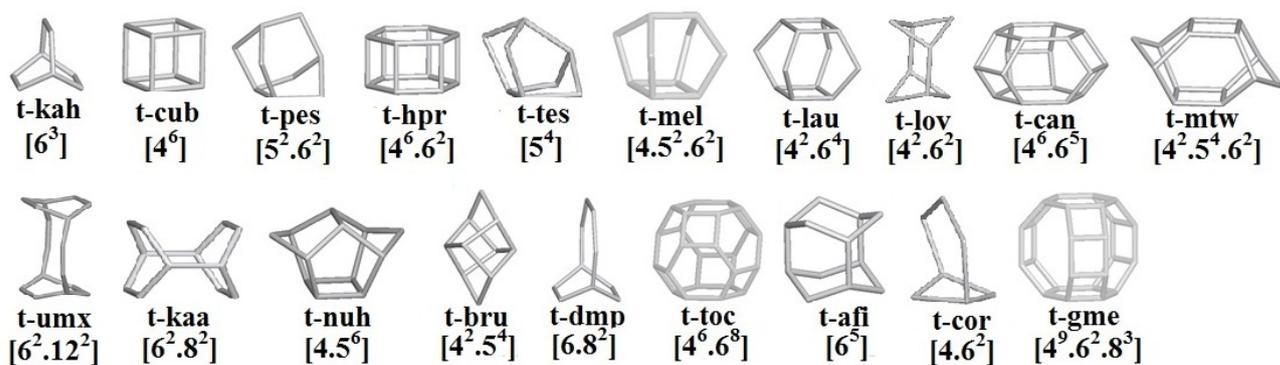


Рис. 45. 14 наиболее распространенных тайлов, являющихся составной частью натурального тайлинга для нескольких цеолитов. Максимальную распространенность имеет тайл **t-kah** - он является частью натурального тайлинга для 54 цеолитов

На рис. 46 также представлены уникальные натуральные тайлы цеолитов CHI, WEI, STT, образованные пятью различными гранями. Для 156 цеолитов натуральные тайлинги имеют уникальные натуральные тайлы (табл. П. 9).

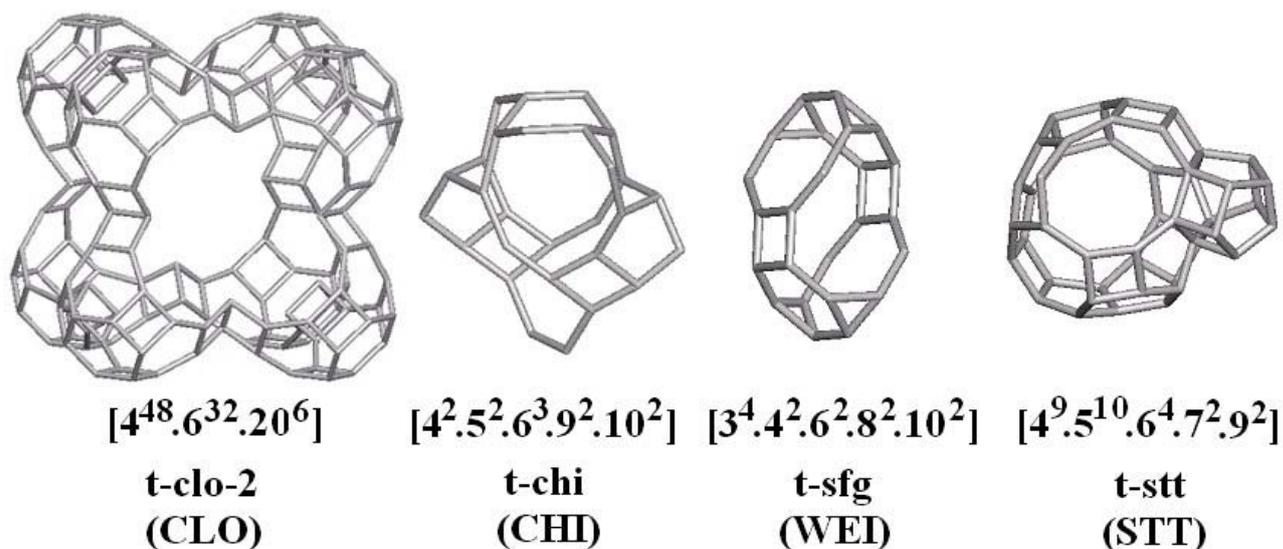


Рис. 46. Наибольший тайл **t-clo-2** (-CLO) и три тайла с наибольшим числом типов граней (по пять различных колец)

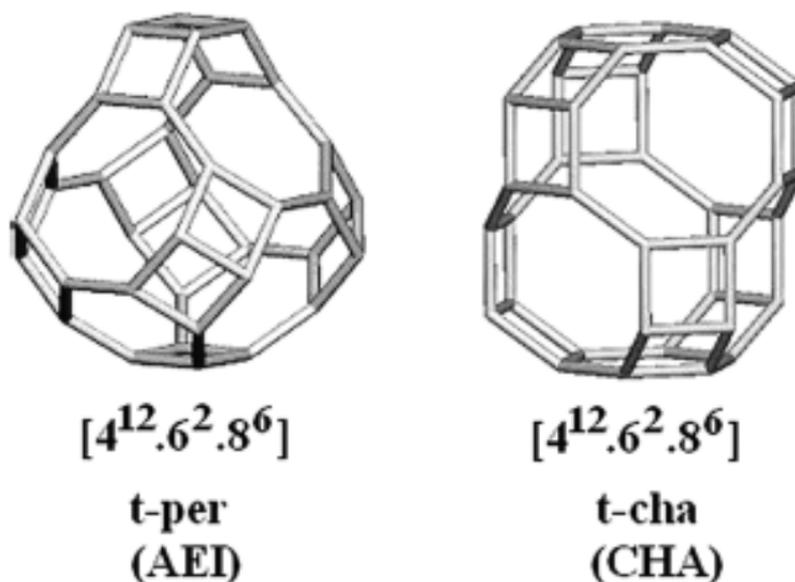


Рис. 47. Изомерия тайлов **t-per** и **t-cha** в цеолитах AEI и CHA соответственно

В остальных 69 цеолитных каркасах индивидуальность натурального тайлинга обеспечивается уникальной комбинацией тайлов, или определенным способом «склеивания» тайлов.

Мы нашли девять пар цеолитов, имеющих одинаковые формулы тайлингов. В пяти парах (табл. 4) формулы тайлингов цеолитов равны вследствие изомерии тайлов, которые имеют одинаковое количество вершин, ребер и граней, но различаются топологически (рис. 47).

Таблица 4

Пары цеолитов, в которых имеется изомерия тайлов

Пара цеолитов с указанной транзитивностью	Формула тайлинга	Изомерные тайлы с указанием формулы тайла
AEI [3872] – CHA [1442]	$[4^6.6^2](\mathbf{t-hpr})^* + [4^{12}.6^2.8^6]$	t-per, t-cha $[4^{12}.6^2.8^6]$
AFR [4(10)(10)3] – SFO [4(10)(10)3]	$2[4^4.6^2](\mathbf{t-ohc}) + [4^4.6^2.8^2] + [4^{10}.6^6.8^2.12^2]$	t-tti, t-xvi $[4^4.6^2.8^2]$ t-afr, t-sfo $[4^{10}.6^6.8^2.12^2]$
AFS [3763] – BPH [3763]	$2[4^6.6^3](\mathbf{t-af}) + [4^{12}.6^6.12^2](\mathbf{t-bph}) + [4^{18}.8^6.12^2]$	t-afe, t-bpa $[4^{18}.8^6.12^2]$
EDI [2343] – THO [3565]	$2[4^3](\mathbf{t-kzd}) + [4^2.8^2](\mathbf{t-kdt}) + [4^2.8^2] + [8^6]$	t-kds, t-kdt $[4^2.8^2]$ t-krr, t-krq $[8^6]$
SFF [5(10)93] – STF[8(17)(14)3]	$2[5^2.6^2](\mathbf{t-pes}) + 2[4.5^6](\mathbf{t-nuh}) + [4^4.5^8.6^6.10^2]$	t-sff, t-wan $[4^4.5^8.6^6.10^2]$

*Прим. ** - в скобках написаны тайлы, одинаковые для обоих цеолитов.

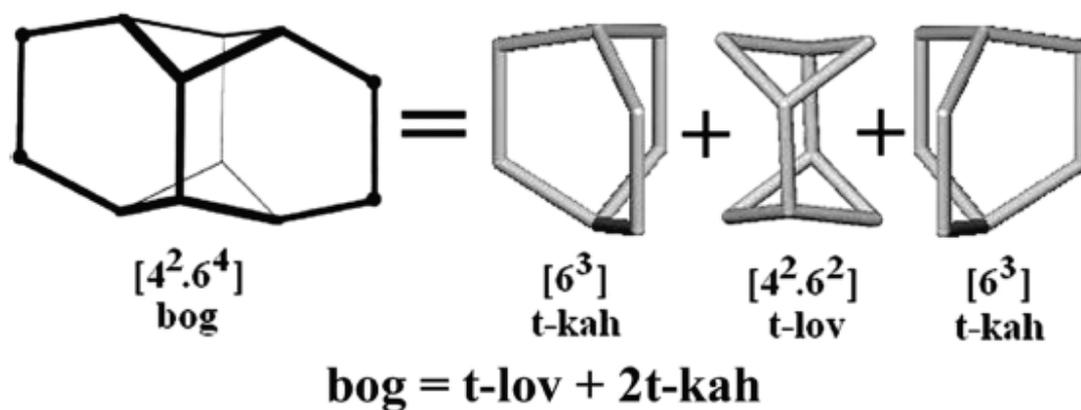


Рис. 48. Взаимосвязь между PBU *bog* и NBU единицами **t-lov** и **t-kah** в цеолите BOG

В четырех случаях одинаковые тайлы склеены в тайлинге различным образом, вследствие чего, дуальные сетки, соответствующие тайлингам (системы полостей и каналов), не изоморфны. Еще в двух парах цеолитов, AFI-SAF и FAR-MAR, натуральные тайлы одинаковы, но их соотношение в формуле тайлинга немного меняется (табл. 5).

В табл. П. 10 представлены цеолиты со сходными тайлингами, отличающиеся только одним тайлом. Например, тройка тайлов **t-kah**, **t-lov** и **t-afi** может быть скомбинирована с одним из тайлов из *второй* колонки табл. П. 10 (**t-odp**, **t-etn**, **t-apf**, **t-oor**, **t-apf**, **t-kup**) и, соответственно, может быть получен один из каркасов: AEL, AET, AFI, ATV, SAF, или VFI.

Таблица 5

Пары цеолитов, построенные из одинаковых типов натуральных тайлов

Пара цеолитов с указанной транзитивностью	Формула тайлинга	Одинаковые тайлы
Одинаковые формулы тайлинга и одинаковые тайлы		
ITE [4(10)82] – RTH[4(10)82]	$2[4^4.5^4]+[4^6.5^8.6^4.8^4]$	t-cle, t-rth
BIK [2432] – NSI [3652]	$[5^2.6^2]+[5^2.6^2.8^2]$	t-pes, t-bik
AEL [38(11)7] – AFO [49(12)8]	$5[6^3]+2[4^2.6^2]+2[6^5]+[6^5.10^2]$	t-kah, t-lov, t-afi, t-odp
LIO [4(11)(11)5] – TOL [7(18)(20)6]	$4[4^6.6^5]+[4^6.6^{11}]+[4^6.6^{17}]$	t-can, t-los, t-lio
Только одинаковые тайлы		
AFI [1464] – SAF [4(12)(17)9]	$6[6^3]+3[4^2.6^2]+2[6^5]+[6^6.12^2]$ $8[6^3]+3[4^2.6^2]+4[6^5]+[6^6.12^2]$	t-kah, t-lov, t-afi, t-apf
FAR [4(12)(12)5] – MAR [4(10)(11)4]	$3[4^6.6^5]+3[4^6.6^8]+[4^6.6^{17}]$ $3[4^6.6^5]+2[4^6.6^8]+[4^6.6^{17}]$	t-can, t-toc, t-lio

В табл. П. 11 описаны наиболее часто встречающиеся пары тайлов, среди которых имеется большое количество тайлов, упомянутых в табл. П. 8. Эти пары тайлов интересны тем, что некоторые из них при объединении образуют строительные единицы PBU. Например, два **t-kaH** при объединении с **t-lov** через шестичленное кольцо дают единицу *bog* [22]: $bog = 2t-kaH + t-lov$. Эта ячейка, *bog*, не является натуральным тайлом, так как имеет внутреннее 6-членное кольцо.

Данные таблиц П. 8 - П. 10 и табл.4-5 позволяют разделить все натуральные тайлы на две группы:

1. *Каркас-образующие тайлы*, которые определяют топологию тайлинга. В большинстве случаев они больше, чем другие натуральные тайлы в каркасе и имеют большое количество граней, уникальную топологию и высокую симметрию. Физически они соответствуют большим полостям, в которых сходится несколько каналов.

2. *Цементирующие тайлы*, соединяющие тайлы предыдущего типа между собой. Такие тайлы, как правило, небольшие, как по размеру, так и по числу граней, и имеют симметрию ниже, чем каркас-образующие тайлы. Они встречаются в различных цеолитах и могут объединяться с совершенно различными каркас-образующими тайлами. Цементирующие тайлы редко соответствуют реальным полостям структуры, но принимают участие в построении каналов между большими полостями.

Натуральные тайлы - это полиэдрические единицы, из которых как из строительных блоков может быть построен весь каркас цеолита. По аналогии с предыдущими работами, в которых исследуются различные строительные единицы PBU [22-28], мы назвали натуральные тайлы - *натуральными строительными единицами* (NBU, Natural Building Units). Были выделены два существенных преимущества NBU в сравнении с PBU:

1. NBU всегда полностью заполняют пространство.
2. NBU рассчитываются в соответствии со строгим алгоритмом, что значительно уменьшает субъективную составляющую исследования.

Был проведен подробный сравнительный анализ единиц PBU, описанных в работах Смита [22], Фишера и Бауэра [24], и Барлохера [26] с единицами NBU. Установлено, что для 71 цеолита описание каркаса при помощи строительных единиц NBU либо совпадает с описанием каркаса при помощи единиц PBU, либо совокупность NBU цеолита является подмножеством совокупности PBU для этого цеолита. В последнем случае возможно два варианта: а) единица PBU является суммой NBU; б) PBU содержит слабые кольца (weak rings). Например, для каркаса цеолита ABW построен натуральный тайлинг, который является изоэдрическим с единственной строительной единицей NBU - **t-kdq** (рис. 49а). Такая же единица PBU (*kdq*) была найдена Смитом [23] и Фишером и Бауэром [24], но в обеих работах упомянута еще одна единица PBU – *vvs*, которая является суммой двух **t-kdq**: $vvs = 2t-kdq$ (рис. 49б). Более того, Смит указывает, что в каркасе ABW имеется PBU *knn* [$4^2.6^2.10$], которая имеет слабое 10-членное кольцо (рис. 49в).

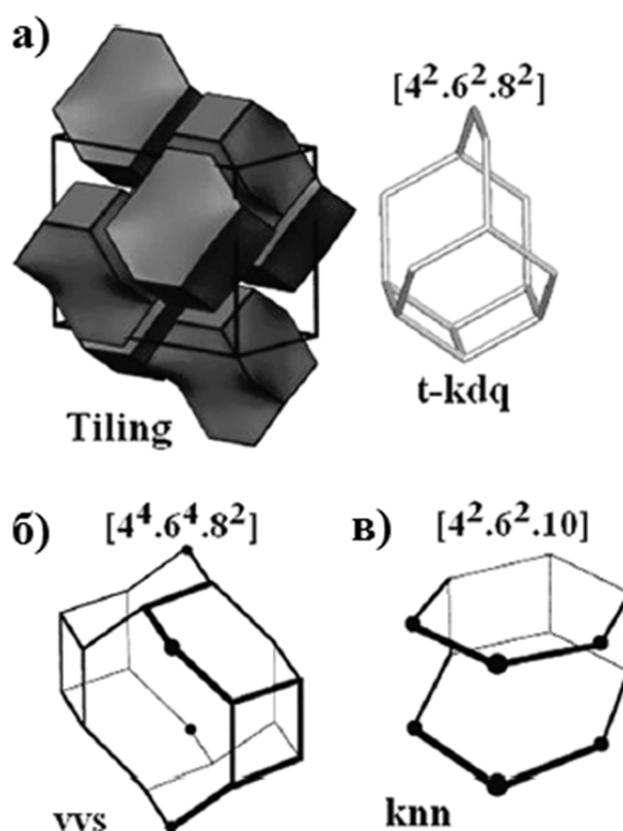


Рис. 49. Изоэдрический натуральный тайлинг с единственной строительной единицей NBU - **t-kdq** (а); PBU $vvs = 2t-kdq$ (б); PBU *knn* [$4^2.6^2.10$] (в)

Из 154 цеолитных каркасов, для которых NBU не совпадают с PBU, 58 каркасов (ASV, BCT, BEC, BOF, BSV, CDO, EON, ETR, EZT, FAR, GIU, IHW, IMF, ITH, ITR, ITW, IWR, IWS, IWW, JRY, LTF, *MRE, MSE, MVY, -PAR, PUN, RON, RRO, RWR, RWY, SAF, SAS, SAV, SBN, SFS, SPE, SFG, SFN, SFO, SIV, SOF, SOS, SSF, SSY, *STO, STW, -SVR, SZR, TOL, TUN, UEI, UFI, UOS, UOZ, USI, UTL, VSV, -WEN) не были описаны в работах Смита или Фишера и Бауэра. Для оставшихся 65 каркасов были найдены взаимосвязи между NBU и PBU.

Мы разделили PBU на две группы:

1) PBU, являющиеся суммой нескольких NBU (табл. П. 12). В большинстве случаев, PBU склеены из более мелких NBU (рис. 50)

2) PBU, имеющие в качестве граней слабые кольца. Они также состоят из более мелких NBU, но при этом еще имеются полиэдры, содержащие слабые кольца; за счет них происходит объединение всех NBU в PBU. Наиболее типичным таким полиэдром является тайл [5².6] со слабым 6-членным кольцом (табл. П. 13). Существуют семь NBU, которые можно определить, как сумму PBU без каких-либо дополнительных тайлов (табл. П. 13 внизу).

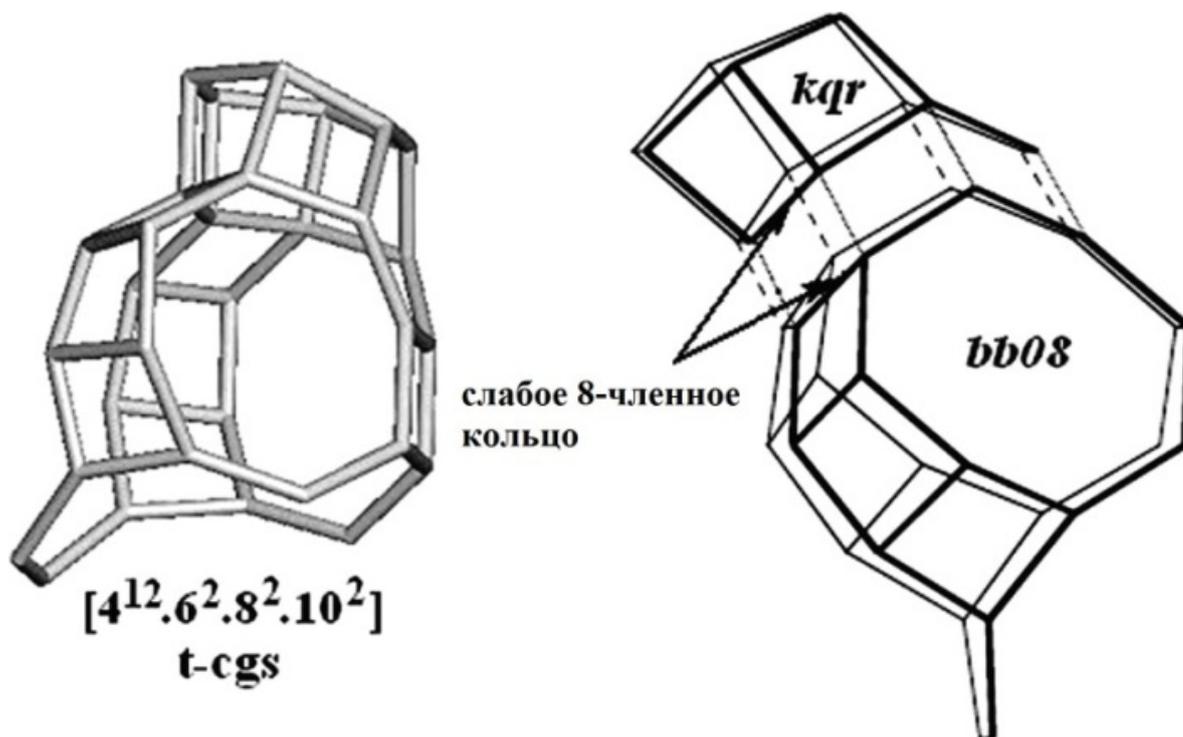


Рис. 50. Формирование NBU *t-cgs* путем склеивания PBU единиц *bb08* и *kqr* в цеолите CGS

В результате анализа данных таблиц П.12-13 были сделаны следующие выводы:

1. Если PBU является суммой нескольких NBU, то она ограничена только сильными кольцами. Полость, соответствующая данному PBU, может быть расщеплена на меньшие по размеру полиэдрические единицы.
2. Если NBU является суммой PBU, то полиэдрические единицы PBU соединены друг с другом через слабые кольца. Например, в цеолите CGS тайл **t-cgs** $[4^{12}.6^2.8^2.10^2]$ является суммой PBU *bb08* $[4^7.8^3.10^2]$ и *kqr* $[4^5.6^2.8]$, соединенных через слабое 8-членное кольцо (табл. П. 13, рис. 50).
3. В некоторых случаях полость описывается несколькими PBU или несколькими NBU, причем PBU и NBU пересекаются между собой, так что нельзя выразить PBU через NBU, или NBU через PBU. Такие случаи наблюдаются в цеолитах, имеющих бесконечные одномерные каналы вдоль какого-либо направления. Например, взаимосвязь PBU и NBU в цеолите MEL выражается следующим соотношением: **t-mel-1 + t-mel-2 + t-kah** = *kuh* + *koe* (табл. П. 13, рис. 51).

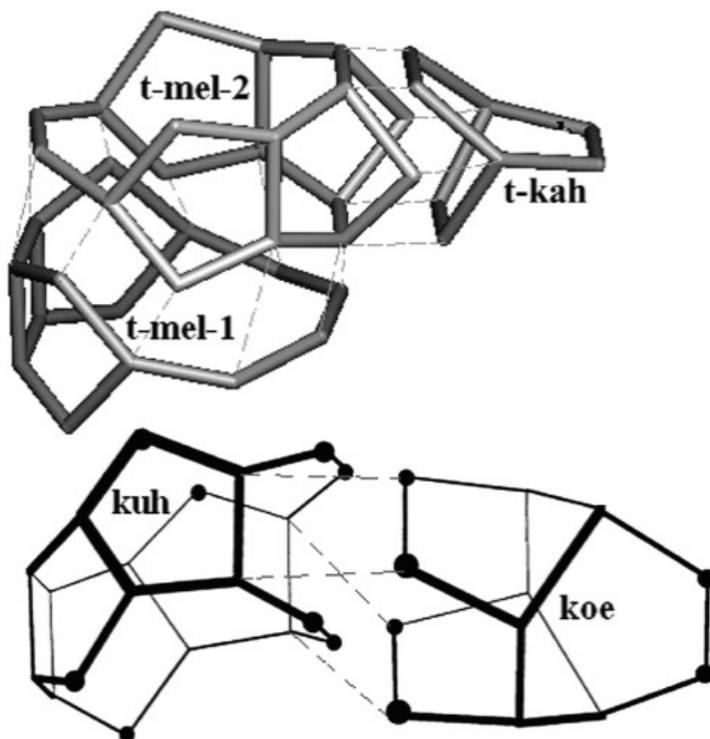


Рис. 51. Взаимосвязь между PBU и NBU в цеолите MEL

Натуральные строительные единицы NBU имеют несколько важных преимуществ по сравнению с другими системами строительных единиц, использованных для описания микропористых каркасов.

Во-первых, разбиение структуры на NBU всегда однозначно и осуществляется в автоматическом режиме.

Во-вторых, натуральные тайлы описывают полную совокупность полостей в каркасе, включая наименьшие полости, учет которых в разработанных ранее моделях сводился к минимуму. Кроме того, грани натуральных тайлов соответствуют всем окнам в каркасе. На основе модели натуральных строительных единиц впервые проведена универсальная классификация полостей во всех экспериментально установленных цеолитных структурах.

В-третьих, описание каркаса в виде системы натуральных строительных единиц NBU позволяет проводить подробный кристаллохимический анализ цеолитоподобных материалов и выявлять те закономерности в строении каркасов, которые могут быть использованы для моделирования новых структур. Этот вопрос подробно рассматривается в следующем разделе.

3.2.3. Прогнозирование гипотетических каркасов для синтеза новых цеолитов

В работе [90], на основе разработанной нами модели натуральных строительных единиц NBU, было проведено исследование экспериментально изученных цеолитных структур с целью установления тех структурно-топологических критериев, которые являются определяющими при формировании каркаса в ходе роста кристалла. Нами были отобраны 16 гипотетических каркасов, удовлетворяющих топологическим критериям, разработанным в [90], и представляющих собой упаковку тайлов **t-hpr** (гексагональных призм).

Установлено, что в упаковке минимальное количество призм в окружении данной призмы равно 3 (рис. 52а), максимальное количество - 12 (рис. 52б).

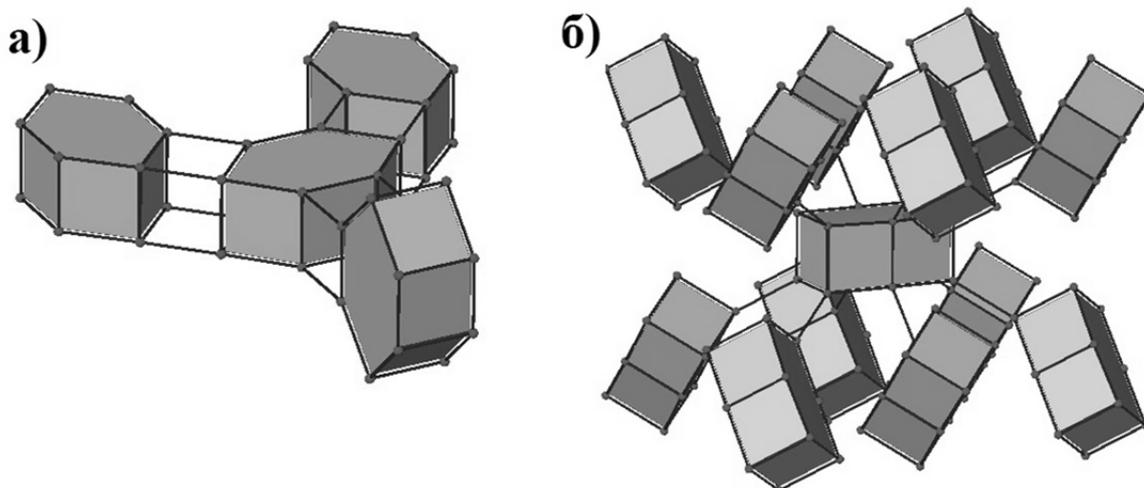


Рис. 52. Гексагональная призма **t-hpr**, соединенная с тремя другими призмами посредством 4-х ребер в структуре гипотетического цеолита 229_3_119 (а); гексагональная призма **t-hpr**, соединенная с двенадцатью другими призмами посредством одного ребра сетки в структуре гипотетического цеолита 166_3_11536 (б)

Две призмы могут быть соединены друг с другом ребрами (одним, двумя, тремя, четырьмя или шестью) или иметь общую грань.

Для отобранных каркасов призмы окружения могут быть соединены не только с центральной призмой, но и между собой (в 6-ти случаях) (рис. 53). Количество геометрически различных типов призм может быть разным: в 2-х случаях имеется только один тип призм, в 9-ти структурах – два типа призм и в 5-ти структурах – три типа призм.

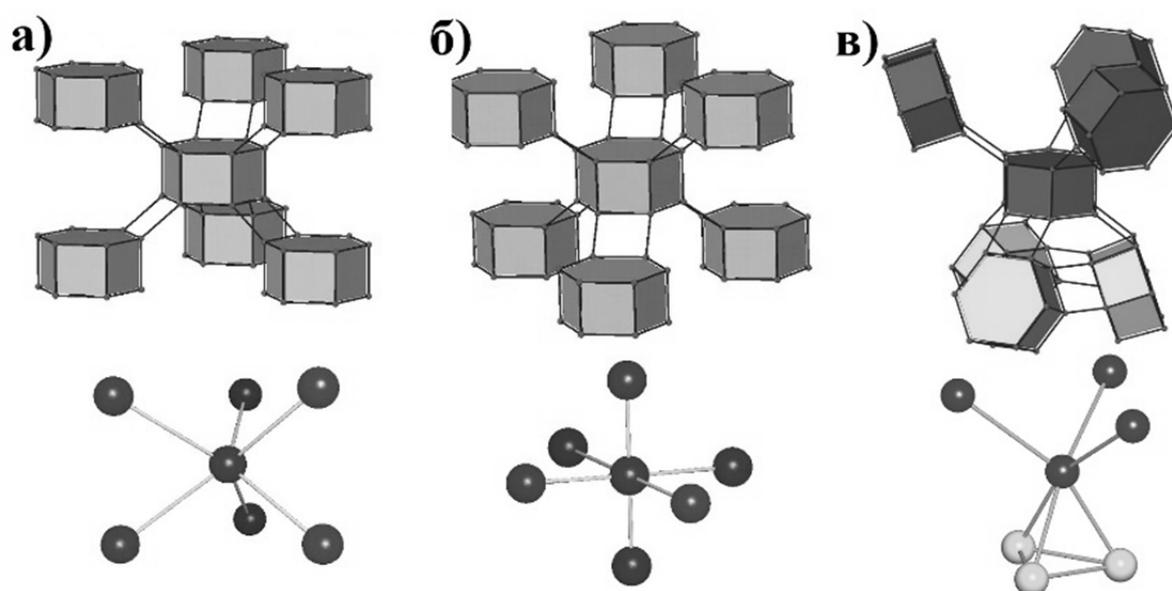


Рис. 53. Тригональное (а) и октаэдрическое (б), (в) окружение призмы **t-hpr** и соответствующие фрагменты базовых сеток (внизу) в структурах цеолитов

В 7 структурах базовая сетка может быть представлена как плотнейшая упаковка призм (табл. П.4 последний столбец). В 6 случаях базовая сетка имеет тетраэдрические группировки призм, в 2-х случаях – треугольные группировки, и в одном случае – разомкнутые тетраэдры (табл. П.4 четвертый столбец).

В целом, можно заключить, что закономерности, установленные в [91] и выведенные из них критерии построения каркасов, были успешно применены для поиска тех гипотетических каркасов, которые являются перспективными для синтеза новых цеолитов. Более того, один из гипотетических цеолитов (166_3_6775) отобранных в нашем исследовании, был синтезирован недавно (цеолит SFW, июль 2013 г. [109]).

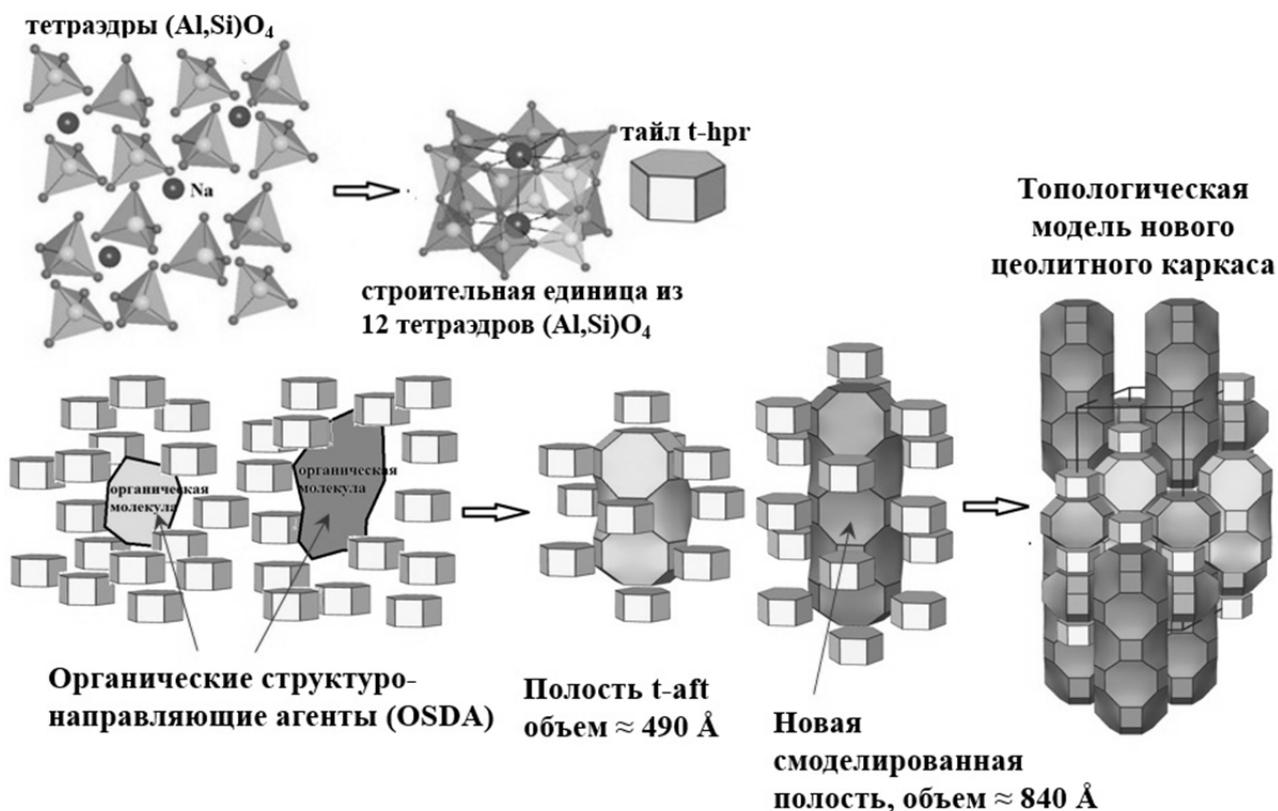
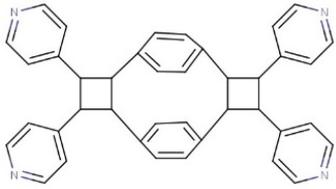
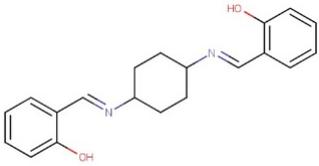
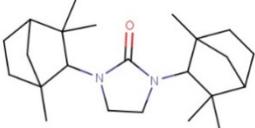


Рис. 54. Схема сборки гипотетического цеолитного каркаса: формирование тайлов **t-hpr** (сверху), формирование больших пустот – тайла **t-afit** и тайла $[4^{21}.6^2.8^{15}]$ (внизу), тайлинг для цеолитного каркаса (справа)

На основе полученных результатов топологического анализа гипотетических цеолитов, нами была предложена схема дизайна нового цеолитного каркаса (рис. 54), не содержащегося в базе данных по гипотетическим цеолитам [37], а также предложены примеры молекул,

Примеры молекул, геометрия которых допускает их использование в роли темплатов при дизайне больших полостей цеолитов

N	Название молекулы	Структурная формула	Объем, Å ³	Форма полости или пустоты, параметр G ₃
Полость [4²¹.6².8¹⁵]			1020	0.182
1	4-[4,11,12-трис(пиридин-4-ил) пентацикло [12.2.2.2 ^{6,9} ,0 ^{2,5} ,0 ^{10,13}] икоса-1(16),6,8,14,17,19-гексаен-3-ил]пиридин		713	0.152
2	2-[(1E)-({4-[(E)-[(2-гидроксифенил) метиледен]амино] циклогексил}имино)метил] фенол		670	0.161
Полость t-aft [4¹⁵.6².8⁹]			580	0.109
1	1,3-бис({1,3,3-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил})имидазолин-2-он		525	0.106

геометрия которых допускает возможность использования их в качестве вторичных темплатов (табл. 6).

Согласно схеме дизайна, катионы натрия, выступая в роли первичных темплатов, координируют вокруг себя 12 тетраэдров SiO₄, формируя натуральные тайлы **t-hpr**. Далее происходит группировка тайлов **t-hpr** вокруг вторичного темплата (органической молекулы соответствующего размера и формы) с образованием двух больших полостей - тайла **t-aft** [4¹⁵.6².8⁹] и не описанного ранее тайла [4²¹.6².8¹⁵]. Тайлинг, построенный для данного гипотетического цеолитного каркаса, состоит из четырех типов тайлов: 6[4⁶.6²]+4[4⁹.6².8³]+[4¹⁵.6².8⁹]+[4²¹.6².8¹⁵].

Выводы

1. Методы анализа свободного пространства в кристаллических структурах, основанные на модели разбиения структуры кристалла полиэдрами Вороного-Дирихле (геометрический подход) и на теории тайлингов (топологический подход), модифицированы для исследования неорганических твердых электролитов и микропористых соединений. Показано, что геометрический подход обладает преимуществами при прогнозировании катион-проводящих свойств в неорганических ионных соединениях любого химического состава, позволяя детально описывать траектории движения подвижных катионов. В то же время, топологический подход наиболее эффективен при составлении полных карт полостей и каналов в микропористых неорганических веществах, так как он дает возможность определить все минимальные пустоты в структуре в соответствии со строгим алгоритмом.

2. Впервые при помощи геометрического подхода был проведен расчет систем пустот и каналов для 3130 тернарных и кватернарных литий-кислородсодержащих соединений. Создана кристаллоструктурная база данных из 381 соединения, геометрия которых допускает свободную миграцию ионов лития. Среди них 368 соединений имеют экспериментальные данные о литий-ионной проводимости, а 13 соединений являются потенциальными твердыми электролитами.

3. При помощи геометрического подхода проведено исследование системы полостей и каналов для низкотемпературной модификации KAlO_2 . Получена 1D-карта миграции, описывающая пути перемещения катионов калия в моноалюминате при комнатной температуре.

4. С помощью топологического подхода впервые создан атлас тайлингов, содержащий данные о пустотах и каналах для всех известных к настоящему времени 225 цеолитных каркасов. Атлас опубликован в базе данных по цеолитным каркасам Международной цеолитной ассоциации IZA и в настоящее время используется в экспериментальных работах по изучению адсорбционных и ионообменных свойств цеолитов.

5. При помощи модели натуральных строительных единиц (NBU), реализованной в топологической подходе, установлены следующие закономерности в формировании цеолитных каркасов:

- в структурах цеолитов имеются два типа полостей: каркас-образующие и цементирующие тайлы. Каркас-образующие тайлы определяют топологию тайлинга и соответствуют большим полостям, в которых сходится несколько каналов. Цементирующие тайлы, как правило – небольшие, с симметрией ниже, чем у каркас-образующих тайлов, принимают участие в построении каналов между большими полостями.

- в каркасах цеолитов наиболее часто реализуются 19 типов полостей;

- установлен 251 тип полостей, обеспечивающих уникальность каркаса в 156 цеолитах.

6. С помощью топологического подхода проведен анализ 274611 гипотетических цеолитных каркасов и найдены 16 каркасов, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов, а также указаны органические молекулы, геометрия которых допускает использование их в роли темплатов при дизайне нового цеолита.

Заключение

В результате выполненного исследования методы анализа свободного пространства в кристаллических структурах, основанные на модели разбиения структуры кристалла полиэдрами Вороного-Дирихле (геометрический подход) и на теории тайлингов (топологический подход), модифицированы для исследования неорганических твердых электролитов и микропористых соединений. Модифицированные методы позволяют прогнозировать катион-проводящие свойства в неорганических ионных соединениях любого химического состава и составлять полные карты полостей и каналов в микропористых неорганических веществах. Методы апробированы на различных классах неорганических соединений (литий- и калий-кислородсодержащих неорганических соединениях и цеолитах), имеющих большую практическую значимость.

Полученные решения поставленных задач позволяют существенно сократить объем теоретических и экспериментальных исследований по поиску потенциальных катионпроводящих соединений и гипотетических структур, являющихся перспективными для синтеза новых цеолитов и цеолитоподобных материалов, что дает возможность значительно снизить затраты материальных ресурсов и времени. Разработанная модель натуральных строительных единиц (NBU) позволяет выявлять новые закономерности при исследованиях адсорбционных, ионообменных и каталитических свойств цеолитов.

Дальнейшее развитие разработанных геометрико-топологических методов и подходов к анализу свободного пространства в структуре кристалла связано с их интеграцией с квантовохимическими методами моделирования твердого тела. Такие гибридные методы позволят количественно изучить процессы ионного переноса в кристаллических твердых телах, а также процессы адсорбции и катализа, проходящие в полостях микропористых соединений. Кроме того, как было показано в выполненной работе, универсальность предложенных методов позволит, после надлежащей модификации, использовать их для изучения других классов неорганических

веществ, в частности, для анионных твердых электролитов, твердых электролитов с другими подвижными катионами, пористых материалов цеолитного типа.

Список литературы

1. Арсентьев М. Ю., Калинина М. В., Егорова Т. Л., Приходько А. В. Поиск неорганических материалов для создания Na-ионных электрохимических батарей с использованием кристаллохимического анализа // Молодой ученый. 2014. Т. 15. С. 34-39.
2. Fischer M., Bell R. G. Identifying promising zeolite frameworks for separation applications: a building-block-based approach // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 33. P. 17099–17110.
3. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
4. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. 558 с.
5. The National Institute of Standards and Technology (NIST) and Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ). Inorganic crystal structure database, Version 2014-1.
6. Иванов-щиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. В 2 т. Т. 1. Спб.: С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
7. Бурмакин Е. И. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов. М.: Наука, 1992. 264 с.
8. Pizzini S. Ionic conductivity in lithium compounds // J. Appl. Electrochem. 1971. V. 1. № 3. P. 153-161.
9. Галицкий И. Н., Морачевский А. Г., Демидов А. И. Твердые электролиты с проводимостью по ионам лития. Л.-1984.-50 с. Деп. В ВИНТИ 15.06.84. № 3990–84.
10. Томилов Н. П., Бергер А. С., Болдырев В. В. Материалы для электрохимических систем на основе соединений редких щелочных элементов // Изв. СО АН СССР Сер.хим. 1986. Т. 15. № 5. С. 47-61.
11. Pintard-Screpel M., D'Yvoire F., Bretey E., De la Rochere M. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $A_3M_2(PO_4)_3$: A = Li, Na, Ag, K, M = Cr, Fe // Solid State Ion. 1983. V. 9-10. № 2. P. 851-857.

12. Bykov A. B., Chirkin A. P., Demyanets L. N., Doronin S. N., Genkina E. A., Ivanov-shitz A. K., Kondratyuk I. P., Maksimov B. A., Mel'nikov O. K., Muradyan L. N., Simonov V. I., Timofeeva V. A. Superionic conductors $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Sc}, \text{Cr}$): Synthesis, structure and electrophysical properties // *Solid State Ion.* 1990. V. 38. № 1-2. P. 31–52.
13. Ivanov-shitz A. K., Schoonmanb J. Electrical and interfacial properties of a $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ single crystal with silver electrodes // *Solid State Ion.* 1996. V. 91. № 1-2. P. 93–99.
14. Бурмакин Е. И., Воронин В. И., Ахтямова Л. З., Бергер И. Ф., Шехтман Г. Ш. Кристаллическая структура и электропроводность моноалюмината калия // *Электрохимия.* 2005. Т. 40. № 6. С. 707-713.
15. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 390 с.
16. Barrer R. M. Chemical nomenclature and formulation of compositions of synthetic and natural zeolites // *Pure Appl. Chem.* 1979. V. 51. P. 1091-1100.
17. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: (IUPAC recommendations) // *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. V. 58. № 1. P. 3-13.
18. Zeolite framework database. URL: <http://www.iza-structure.org/>.
19. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.
20. Meier W. M., Uytterhoeven J. B. Molecular Sieves // *Adv. Chem. Ser.* 1973. V. 121. 629 p.
21. Fischer K. F., Meier W. M. Kristallchemie der zeolithe. eine zusammenfassung neuerer ergebnisse // *Fortschr. Mineral.* 1965. V. 42. P. 50.
22. Smith J. V. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures. Landolt-Bornstein new series IV/14 subvolume A: tetrahedral frameworks of zeolites, clathrates and related materials. Berlin: Springer, 2000. 266 p.
23. Smith J. V. Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. № 1. P. 149-182.

24. Fischer R. X., Baur W. H. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures; Landolt-Bornstein new series IV/14 subvolumes B: zeolite structure codes ABW to CZP, C: zeolite-type crystal structures and their chemistry. framework type codes DAC to LOV, D: zeolite-type crystal structures and their chemistry framework type codes LTA to RHO. Berlin: Springer, 2000, 2002, 2006.
25. Liebau F. Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification // *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. V. 58 № 1. P. 15-72.
26. Barlocher C., Meier W. M., Olson G. H. Atlas of zeolite framework types. 6th revised ed. London: Elsevier, 2007. 405 p.
27. Koningsveld H. V. Compendium of zeolite framework types. London: Elsevier, 2007. 452 p.
28. Barrer R.M., Villiger H. The crystal structure of the synthetic zeolite // *Z. Kristallogr.* 1969. V. 128. № 3-6. P. 352-370.
29. Earlab D. J., Deem M. W. Parallel tempering: theory, applications, and new perspectives // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 23. P. 3910.
30. Deem M. W., Newsam J. M. Determination of 4-connected framework crystal structures by simulated annealing // *Nature.* 1989. V. 342. № 6247. P. 260-262.
31. Boisen M. B. Jr., Gibbs G. V., O'Keeffe M., Bartelmehs K. L. A generation of framework structures for the tectosilicates using a molecular-based potential energy function and simulated annealing strategies // *Microporous Mesoporous Mater.* 1999. V. 29. № 3. P. 219-266.
32. Draznieks C. M., Newsam J. M., Gorman A. M., Freeman C. M., Férey G. De novo prediction of inorganic structures developed through automated assembly of secondary building units (AASBU Method) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 13. P. 2270-2275.
33. Li Y., Jihong Y., Wang Z., Zhang J., Guo M., Ruren X. Design of chiral zeolite frameworks with specified channels through constrained assembly of atoms// *Chem. Mater.* 2005. V. 17. №. 17. P. 4399-4405.

34. Foster M. D., Treacy M. M. J., Higgins J. B., Rivin I., Balkovsky E., Randall K. H. A systematic topological search for the framework of ZSM-10 // *J. Appl. Crystallogr.* 2005. V. 38. P. 1028-1030.
35. Treacy M. M. J., Randall K. H., Rao S., Perry J. A., Chadi D. J. Enumeration of periodic tetrahedral frameworks // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. № 11. P. 768-791.
36. Treacy M. M. J., Rivin I., Balkovsky E., Randall K. H., Foster M. D. Enumeration of periodic tetrahedral frameworks. II. Polynodal graphs // *Microporous Mesoporous Mater.* 2004. V. 74. № 1-3. P. 121-132.
37. The database on prospective zeolite structures. URL: <http://www.hypotheticalzeolites.net/>.
38. Fischer W. Geometrical aspects of the patterns of conduction paths in fast ion conductors // *Cryst. Res. Technol.* 1986. V. 21. № 4. P. 499-503.
39. First E. L., Gounaris C. E., Weia J., Floudas C. A. Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. № 38. P. 17339-17358.
40. ZEOMICS: Zeolites and microporous structures characterization. URL: <http://helios.princeton.edu/zeomics/>.
41. Kupperts H., Liebau F., Spek A.L. The determination of pore volumes, pore shapes and diffusion paths in microporous crystals // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 338-336.
42. Speck A. L. On the detection of solvent accessible voids in crystal structures with PLATON/SOLV // *CompComm Newsletter.* 2006. V. 7. P. 79-85.
43. Haldoupis E., Nair S., Sholl D. S. Pore size analysis of >250 000 hypothetical zeolites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 5053-5060.
44. Willems T. F., Rycroft C. H., Kazi M., Meza J. C., Haranczyk M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 149. № 1. P. 134-141.
45. ZEO++. URL: <http://www.maciejharanczyk.info/Zeopp/>.

46. Adams S., Rao R. P. Understanding ionic conduction and energy storage materials with bond-valence-based methods // *Struct. Bond.* 2014. V. 158. P. 129-159.
47. Antipov E.V., Kasanova N.R., Fedotov S.S. Perspectives on Li and transition metal fluoride phosphates as cathode materials for a new Li-ion batteries; cathode materials; // *IUCrJ.* 2015. V. 2. P. 85–94.
48. O’Keeffe M. A method calculating bond valences in crystals // *Acta Crystallogr.* 1990. V. A46. № 2. P. 138-142.
49. Brown I. D. Chemical and steric constraints in inorganic solids. // *Acta Crystallogr.* 1992. V. B48. № 5. P. 553-572.
50. Brown I. D. Bond valence theory // *Struct. Bond.* 2014. V. 158. P. 11-58.
51. Sale M., Avdeev M. 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes // *J. Appl. Crystallogr.* 2012. V. 45. P. 1054-1056.
52. Brown I. D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. № 12. P.6858-6919.
53. Adams S., Rao R. P. High power lithium ion battery materials by computational design // *Phys. Status Solidi.* 2011. V. 208. № 8. P. 1746-1753.
54. Islam M. S., Fisher C. A. J. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 185-204.
55. Smykowski D., Szyja B., Szczygieł J. DFT modeling of CO₂ adsorption on Cu, Zn, Ni, Pd/DOH zeolite // *J. Mol. Graph.* 2013. V. 41. P. 89-96.
56. Корольков Д. В., Скоробогатов Г. А. Теоретическая химия. Спб.: С.-Петербург. ун-та, 2005. 655 с.
57. Сережкин В. Н., Пушкин Д. В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов: Учебное пособие. Изд. 2-е. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 64 с.
58. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. В 4 т. Т. 1. М.: Наука, 1979. 384 с.

59. Бэйдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
60. Niggli P. Die topologische Strukturanalyse. I. // Z. Kristallogr. 1927. V. 65. P. 391–415.
61. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. 2, 2000. V. 45. P. S105-S222.
62. Blatov V.A., Shevchenko A.P. Analysis of voids in crystal structures: the methods of 'dual' crystal chemistry // Acta Crystallogr. 2003. V. A59. № 1. P. 34-44.
63. Уэллс А. Ф. Структурная неорганическая химия. Т. 1-3. М.: Мир, 1986.
64. 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. P. 3576-3586; <http://topospro.com/>.
65. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Virovets A. V. Methods of crystallochemical analysis of supramolecular complexes by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra: a study of cucurbituril host-guest compounds // Acta Crystallogr. 2004. V. B60. № 3. P. 350-357.
66. Blatov V. A., Blatova O. A., Ilyushin G. D., Dem'yanets L. N. Analysis of microporous mineral phases with Voronoi-Dirichlet polyhedra // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. № 6. P. 819-827.
67. Wells A. F. The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1 // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 535-544.
68. Wells A. F. Three-dimensional nets and polyhedra. N.Y.: Wiley-Interscience, 1977. 268 p.
69. Hyde S. T., Delgado-Friedrics O., Ramsden S. J., Robins V. Towards enumeration of crystalline frameworks: the 2D hyperbolic approach // Solid State Sci. 2006. V. 8. № 7. P. 740-752.
70. Blatov V. A. Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets // Acta Crystallogr. 2007. V. A63. № 4. P. 329–343.

71. Delgado-Friedrichs O., Dress A. W. M., Huson D. H., Klinowsky J., Mackay A. L. Systematic enumeration of crystalline networks // *Nature*. 1999. V. 400. № 6745. P. 644-647.
72. Delgado-Friedrichs O., Huson D. H. 4-Regular Vertex-Transitive Tilings of E^3 // *Discr. Comput. Geom.* 2000. V. 24. № 2-3. P. 279-292.
73. Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M. Isohedral simple tilings: binodal and by tiles with less or equal 16 faces // *Acta Crystallogr.* 2005. V. A61. № 3. P. 358-362.
74. Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M. On a simple tiling of Deza and Shtogrin // *Acta Crystallogr.* 2006. V. A62. № 3. P. 228-229.
75. Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M. Three-periodic tilings and nets: face-transitive tilings and edge-transitive nets revisited // *Acta Crystallogr.* 2007. V. A63. № 4. P. 344-347.
76. Essam J. W., Fisher M. E. Some basic definitions in graph theory // *Rev. Mod. Phys.* 1970. V. 42. P. 271-288.
77. Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M. Crystal nets as graphs: terminology and definitions // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 8. P. 2480-2485.
78. Харари Ф. Теория графов. М.: Мир, 1973. 301 с.
79. Goetzke K., Klein H. -J. Properties and efficient algorithmic determination of different classes of rings in finite and infinite polyhedral networks // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 127. № 2. P. 215-220.
80. Блатов В. А. Методы топологического анализа атомных сеток // *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50. С. S166-S173.3.
81. Dress A. W. M., Hunson D. H., Molnar E. The classification of face-transitive periodic three-dimensional tilings // *Acta Crystallogr.* 1993. V. A49. № 6. P. 806-817.
82. Dress A. W. M. Presentations of discrete groups, acting on simply connected manifolds, in terms of parametrized systems of Coxeter matrices – a systematic approach // *Adv. Math.* 1987. V. 63. № 2. P. 196-212.
83. Delgado-Friedrichs O. Data structures and algorithms for tilings I // *Theoretical Comp. Science.* 2003. V. 303. № 2-3. P. 431-445.

84. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Three-periodic nets and tilings: regular and quasiregular nets // *Acta Crystallogr.* 2003. V. A59. № 1. P. 22-27.
85. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Three-periodic nets and tilings: semiregular nets // *Acta Crystallogr.* 2003. V. A59. № 6. P. 515-525.
86. Delgado-Friedrichs O., Foster M. D., O'Keeffe M., Proserpio D. M., Treacy M. M. J., Yaghi O. M. What do we know about three-periodic nets? // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 8. P. 2533-2554.
87. Blatov V. A., Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Proserpio D. M. Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets // *Acta Crystallogr.* 2007. V. A63. № 8. P. 418-425.
88. Delgado-Friedrichs O., O'Keeffe M., Yaghi O. M. Taxonomy of periodic nets and the design of materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. № 9. P.1035-1043.
89. The Gavrog Project. URL: <http://gavrog.org/>.
90. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Proserpio D. M. The zeolite conundrum: why are there so many hypothetical zeolites and so few observed? A possible answer from the zeolite-type frameworks perceived as packings of tiles // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 3. P. 412-424.
91. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. В 2 т. Т. 1. М.: Мир, 1990. 412 с.
92. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Anurova N. A., Ivanov-Schits A. K., Dem'yanets L. N. An analysis of migration paths in fast-ion conductors by means of Voronoi-Dirichlet partition // *Acta Crystallogr.* 2006. V. B62. № 6. P. 1010-1018.
93. Воронин В. И., Суркова М. Г., Шехтман Г. Ш., Анурова Н. А., Блатов В. А. Механизм проводимости в низкотемпературной модификации KAlO_2 // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 11. P. 1360-1367.
94. Blatov V. A. Voronoi-Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: theory and applications // *Cryst. Rev.* 2004. V. 10. № 4. P. 249–318.

95. Van Alpen U., Schönherr E., Schulz H., Talat G.H. β -eucryptite—a one-dimensional Li-ionic conductor // *Electrochim. Acta*. 1977. V. 22. № 7. P. 805-807.
96. Блатов В. А., Илюшин Г. Д., Блатова О. А., Анурова Н. А., Иванов-шиц А. К., Демьянец Л. Н. Анализ путей миграции катионов лития в тернарных кислородсодержащих соединениях $\text{Li}_p\text{X}_q\text{O}_r$ // *Кристаллография*. 2008. Т.53. № 6. С. 930-936.
97. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Schitz A. K., Dem'yanets L. N. Migration maps of Li^+ cations in oxygen-containing compounds // *Solid State Ion*. 2008. V. 179. № 39. P. 2248-2254.
98. Блатов В. А., Илюшин Г. Д., Блатова О. А., Анурова Н. А., Иванов-шиц А. К., Демьянец Л. Н. Анализ путей миграции катионов лития в кислородсодержащих соединениях // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 445-456.
99. Anurova N. A., Blatov V. A. Analysis of ion-migration paths in inorganic frameworks by means of tilings and Voronoi–Dirichlet partition: a comparison // *Acta Crystallogr*. 2009. B65. № 4. P. 426-434.
100. Morosin B., Mikkelsen J.C. Crystal structure of the Li^+ ion conductor dilithium trititanate $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // *Acta Crystallogr*. 1979. V. B35. № 4. P. 798-800.
101. Garnier S., Bohnke C., Bohnke O., Fourquet J. L. Electrochemical intercalation of lithium into the ramsdellite-type structure of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // *Solid State Ion*. 1996. V. 83. №3/4. P. 323-332.
102. Boyce J. B., Mikkelsen J. C. Anisotropic conductivity in a channel-structured superionic conductor: $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // *Solid State Commun*. 1979. V. 31. № 10. P. 741-745.
103. Алиев А. Э., Криворотов В. Ф., Хабибуллаев П. К. Теплоемкость и теплопроводность суперионных проводников в суперионной фазе // *Физика тв. тела*. Т. 39. № 9. С. 1548-1554.
104. Радаев С. Ф., Сорокин Н. И. Симонов В. И. Атомная структура и одномерная ионная проводимость трибората лития LiB_3O_5 // *Физика тв. тела*. 1991. Т. 33. № 12. С. 3597-3600.

105. Guitel J.-C., Tordjman I. Structure cristalline de polyphosphate de lithium LiPO_3 // Acta Crystallogr. 1976. V. B32. № 11. P. 2960-2966.
106. Мурашева Е. В., Чудинова Н. Н. Синтез и структура полифосфатов лития LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{H}(\text{PO}_3)_5$ и $\text{LiMn}(\text{PO}_3)_3$ // Кристаллография. 2001. Т. 46. С. 1034-1039.
107. Wang X., Zhu J., Xu X. Investigation of characteristics of activation energy of $\alpha\text{-LiIO}_3$ crystals by dielectric breakdown // Cryst. Res Technol. 1995. V. 30. № 1. P. 141-145.
108. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Proserpio D. M. Natural tilings for zeolite-type frameworks // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. № 22. P. 10160-10170.
109. Xie D., McCusker L. B., Baerlocher Ch., Zones S. I., Wan W., Zou X. SSZ-52, a zeolite with an 18-layer aluminosilicate framework structure related to that of the DeNOx catalyst Cu-SSZ-13 // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 28. P. 10519-10524.

Приложение

CLO $Pm\bar{3}m$ 24[4⁶]+6[4⁴.20²]+6[4⁸.6⁸.8²]+3[4⁴.6⁸.20²]+[4¹².6⁸.8⁶]+[4⁴⁸.6³².20⁶] 5 13 14 7

TILES						
Face symbol:	[4 ⁶]	[4 ⁴ .20 ²]	[4 ⁸ .6 ⁸ .8 ²]	[4 ⁴ .6 ⁸ .20 ²]	[4 ¹² .6 ⁸ .8 ⁶]	[4 ⁴⁸ .6 ³² .20 ⁶]
						
V, E, F:	(8, 12, 6)	(24, 28, 6)	(32, 48, 18)	(40, 52, 14)	(48, 62, 26)	(168, 252, 86)
Symmetry:	$m.m2, m.m2$	$4m.m$	$4m.m$	$4/mm.m$	$m\bar{3}m$	$m\bar{3}m$
Wyckoff:	12i, 12j	6e	6f	3d	1b	1a
Label:	t-cub 	t-mot-a* 	t-rpa 	t-clo-1* 	t-grc 	t-clo-2* 

Special features: *two-face edges*

TILING

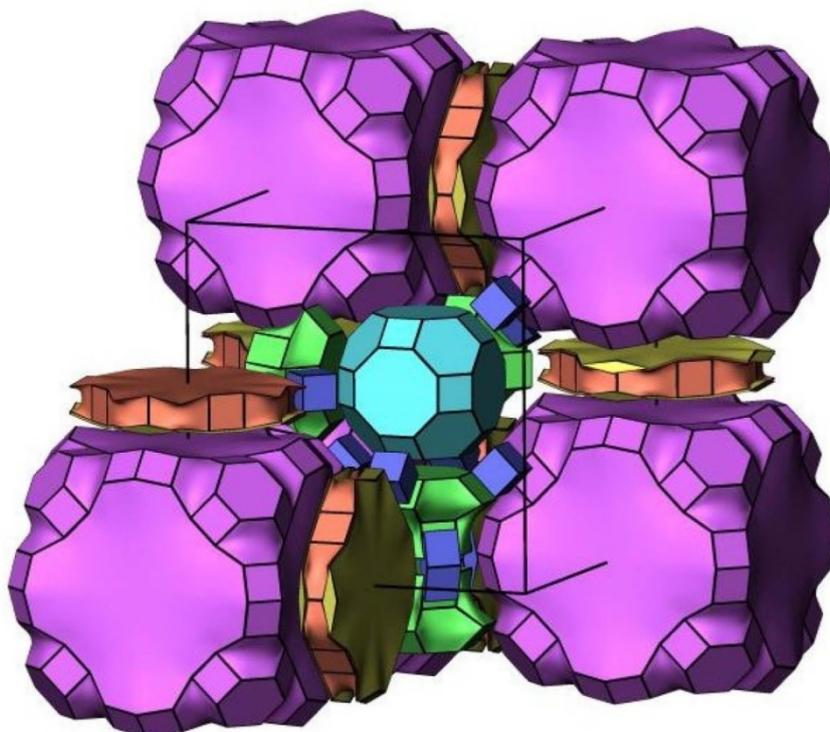


Рис. П. 1. Пример страницы из базы данных по цеолитным каркасам [18], описывающей натуральный тайлинг цеолита CLO. Первая строка: наименование цеолита, пространственная группа, символ тайлинга, транзитивность. **V,E,F**: число вершин, ребер граней тайла. **Symmetry and Wyckoff**: точечная симметрия и позиция Уайкоффа для центра тайла. Если некоторые тайлы комбинаторно эквивалентны, но кристаллографически различны, то для каждого из них, через запятую, указывается симметрия и позиция Уайкоффа, например, как в случае тайла **t-cub**. **Label**: обозначение натурального тайла (натуральной строительной единицы - Natural Building Unit, NBU), заимствованное из работ Смита [22]; * - отмечены тайлы, не описанные в работах Смита. Цветной прямоугольник указывает на цвет тайла в изображении тайлинга

**Типы каркасов тернарных литий-кислородсодержащих соединений,
допускающие миграцию катионов лития**

№	Тип каркаса *	Формула соединения	Пр.гр.	Диапазон радиусов элем-ных пустот R_{sd} , Å	Диапазон радиусов элем-ных каналов Rad, Å	СС**
1	2	3	4	5	6	7
<i>Одномерная карта проводимости</i>						
1.	$[B_3O_5]^-$	LiB_3O_5	Pna2 ₁	1.38 - 1.42	1.93 - 2.08	415200
2.	$[BiO_2]^-$	$LiBiO_2$	Ibam	1.40 - 1.42	1.82 - 1.94	25385
3.	$[BO_3]^{3-}$	Li_3BO_3	P2 ₁ /c	1.39 - 1.43	1.82 - 2.28	9105
4.	$[BiO_5]^{5-}$	Li_5BiO_5	Cm	1.63 - 1.65	1.99 - 2.81	203031
5.	$[CO_3]^{2-}$	$Li_2(CO_3)$	C2/c	1.40 - 1.43	1.82 - 1.94	66942
6.	$[CO_4]^{4-}$	$Li_4(CO_4)$	I4̄2m	1.68 - 1.68	2.54 - 2.61	245390
7.	$[CO_4]^{4-}$	$Li_4(CO_4)$	C2	1.65 - 1.66	2.32 - 2.64	245404
8.	$[CoO_2]^-$	$Li_{0.56}CoO_2$	Cmca	1.39 - 1.39	1.97 - 1.97	98993
9.	$[CuO]^-$	$LiCuO$	I4̄m2	1.37 - 1.41	1.80 - 1.80	49755
10.	$[CuO_3]^{3-}$	Li_3CuO_3	P4 ₂ /mnm	1.45 - 1.46	1.98 - 1.98	4201
11.	$[GaO_4]^{5-}$	$Li_5(GaO_4)$	P4 ₁ 22	1.79 - 1.79	2.43 - 2.43	109091
12.	$[GeO_4]^{4-}$	Li_4GeO_4	Cmcm	1.37 - 1.40	1.82 - 2.13	65177
13.	$[IO_3]^-$	$Li(IO_3)$	P42/n	1.38 - 1.43	1.82 - 2.15	201816
14.	$[IO_3]^-$	$Li(IO_3)$	P6 ₃ 22	1.38 - 1.38	1.81 - 1.81	20012
15.	$[Mn_2O_4]^-$	$LiMn_2O_4$	I4 ₁ /amd	1.33 - 1.49	1.84 - 2.28	87775
16.	$[Mn_7O_{16}]^{3-}$	$Li_{2.72}Mn_{6.64}O_{16}$	I2/m	1.73 - 1.73	2.53 - 2.88	75540
17.	$[MnO_3]^{2-}$	$Li_{1.99}Mn_{1.01}O_3$	C2/m	1.31 - 1.37	1.80 - 2.05	83848
18.	$[Mo_6O_{17}]^-$	$Li_9Mo_6O_{17}$	P2 ₁ /m	1.37 - 1.51	1.81 - 2.55	202190
19.	$[PO_3]^-$	$LiPO_3$	Pn	1.36 - 1.47	1.80 - 2.25	638
20.	$[SbO_5]^{5-}$	Li_5SbO_5	C2/m	1.60 - 1.60	1.95 - 2.78	203030
21.	$[SiO_3]^{2-}$	Li_2SiO_3	Cmc2	1.37 - 1.41	1.85 - 1.95	100402
22.	$[Si_2O_5]^{2-}$	$Li_2(Si_2O_5)$	Cc	1.43 - 1.49	1.90 - 2.28	15414
23.	$[Ti_2O_4]^-$	$LiTi_2O_4$	Pbnm	1.37 - 1.40	1.89 - 2.01	51184
24.	$[Ti_3O_7]^{2-}$	$Li_2(Ti_3O_7)$	P2 ₁ /m	1.35 - 1.50	1.85 - 2.12	426263
25.	$[TiO_2]^-$	$Li_{0.5}TiO_2$	C2/m	1.56 - 1.56	1.90 - 2.67	180011
26.	$[UO_4]^{2-}$	$Li_2(UO_4)$	Pnma	1.37 - 1.42	1.86 - 2.11	200297
27.	$[V_{12}O_{29}]^{2-}$	$Li_{1.5}V_{12}O_{29}$	C2/m	1.30 - 1.54	1.81 - 2.42	62743
28.	$[V_2O_5]^-$	LiV_2O_5	P2 ₁ mn	1.44 - 1.48	1.81 - 2.33	88640
29.	$[V_3O_8]^{4-}$	$Li_4V_3O_8$	P2 ₁ /m	1.36 - 1.42	1.83 - 2.05	67845
30.	$[V_6O_{13}]^{3-}$	$Li_{3.24}V_6O_{13}$	C2/c	1.46 - 1.53	1.82 - 2.67	59827
31.	$[V_6O_{16}]^{3-}$	$Li_3(V_6O_{16})$	P2 ₁ /m	1.33 - 1.55	1.81 - 2.26	40417
32.	$[V_9O_{22}]^{2-}$	$Li_{1.7}V_9O_{22}$	P2 ₁ /m	1.30 - 1.55	1.82 - 2.47	62746
33.	$[VO_3]^-$	$LiVO_3$	Cc	1.36 - 1.48	1.83 - 2.40	23477
34.	$[(V_2O_5)_3]^-$	$Li_{0.3}V_2O_5$	A2/m	1.32 - 1.53	1.80 - 2.38	24179
35.	$[V_2O_5]^-$	$Li_{0.67}V_2O_5$	C2/m	1.30 - 1.58	1.82 - 2.49	25383
36.	$[Te_2O_5]^{2-}$	$Li_2Te_2O_5$	Pnaa	1.38 - 1.48	1.83 - 2.26	26452
37.	$[(UO_2)_3O_4]^{2-}$	$Li_2(UO_2)_3O_4$	P2 ₁ /b	1.35 - 1.52	1.86 - 2.27	54089
38.	$[AuO_3]^{3-}$	Li_3AuO_3	P4 ₂ /mnm	1.38 - 1.40	1.86 - 1.86	15113
39.	$[BiO_3]^{3-}$	Li_3BiO_3	P1̄	1.41 - 1.50	1.84 - 2.16	40245
40.	$[ReO_4]^-$	$LiReO_4$	P1̄	1.32 - 1.63	1.80 - 2.53	37118
41.	$[TeO_3]^{2-}$	Li_2TeO_3	C2/c	1.37 - 1.43	1.84 - 2.12	4317
42.	$[TeO_5]^{4-}$	$Li_4(TeO_5)$	P1̄	1.33 - 1.39	1.80 - 2.09	2403
43.	$[UO_5]^{4-}$	Li_4UO_5	I4/m	1.36 - 1.42	1.85 - 2.15	20452

<i>Двумерная карта проводимости</i>						
1	2	3	4	5	6	7
1.	$[\text{AuO}_4]^{5-}$	Li_5AuO_4	Immm	1.61 - 1.61	2.03 - 2.31	15114
2.	$[\text{CO}_4]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{CO}_4)$	C2	2.23 - 2.34	2.49 - 3.66	245395
3.	$[\text{CoO}_4]^{4-}$	Li_4CoO_4	$\text{P2}_1/\text{m}$	1.39 - 1.43	1.82 - 2.19	35368
4.	$[\text{MO}_2]^{2-}$ M= Mn, Ni	Li_2MnO_2	$\text{P}\bar{3}\text{m}$	1.39 - 1.41	1.86 - 1.86	37327
5.		Li_2NiO_2	$\text{P}\bar{3}\text{m}$	1.37 - 1.39	1.84 - 1.84	73874
6.	$[\text{MO}_3]^{2-}$ M= Ir, Pd, Pt	$\text{Li}_2(\text{PdO}_3)$	C2/m	1.33 - 1.41	1.83 - 2.11	51652
7.		$\text{Li}_2(\text{IrO}_3)$	C2/m	1.32 - 1.40	1.81 - 1.98	246025
8.		$\text{Li}_2(\text{PtO}_3)$	C2/m	1.33 - 1.39	1.81 - 2.15	246026
9.	$[\text{Mo}_3\text{O}_8]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{Mo}_3\text{O}_8)$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.40	1.84 - 2.16	84602
10.	$[\text{Mo}_3\text{O}_9]^-$	$\text{Li}_{.33}\text{MoO}_3$	$\text{P}\bar{1}$	1.31 - 1.56	1.80 - 2.69	201959
11.	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$	$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{P}\bar{1}$	1.32 - 1.59	1.80 - 2.60	4155
12.	$[\text{Mo}_5\text{O}_{17}]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{Mo}_5\text{O}_{17})$	$\text{P}\bar{1}$	1.31 - 1.43	1.81 - 2.14	85439
13.	$[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}$	$\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.40 - 1.56	1.82 - 2.48	85714
14.	$[\text{PO}_3]^-$	$\text{Li}(\text{PO}_3)$	$\text{P2}/\text{n}$	1.36 - 1.47	1.81 - 2.25	51630
15.	$[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{S}_2\text{O}_7)$	Pnma	1.38 - 1.47	1.81 - 2.26	188009
16.	$[\text{SbO}_2]^-$	LiSbO_2	$\text{P2}_1/\text{c}$	1.39 - 1.43	1.84 - 2.22	262075
17.	$[\text{SbO}_4]^{3-}$	$\text{Li}_3(\text{SbO}_4)$	$\text{P2}/\text{c}$	1.34 - 1.39	1.81 - 2.12	279592
18.	$[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{Si}_3\text{O}_7)$	Pmca	1.37 - 1.51	1.88 - 2.39	245516
19.	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{SiO}_4)$	$\text{P2}_1/\text{m}$	1.37 - 1.43	1.82 - 2.17	35169
20.	$[\text{T}_2\text{O}_7]^{6-}$ T= Ge, Si	$\text{Li}_6\text{Ge}_2\text{O}_7$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.37 - 1.43	1.84 - 2.14	31050
21.		$\text{Li}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)$	$\text{P4}_2/\text{1m}$	1.41 - 1.48	1.90 - 2.17	25752
22.	$[\text{Ti}_6\text{O}_{13}]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{Ti}_6\text{O}_{13})$	C2/m	1.57 - 1.72	1.86 - 2.85	186995
23.	$[\text{TO}_4]^{3-}$ T= As, P, V	$\text{Li}_3(\text{PO}_4)$	$\text{Pmn}2_1$	1.38 - 1.42	1.84 - 2.21	10257
24.		Li_3VO_4	$\text{Pmn}2_1$	1.40 - 1.42	1.85 - 2.25	19002
25.		$\text{Li}_3(\text{AsO}_4)$	$\text{Pmn}2_1$	1.39 - 1.42	1.84 - 2.24	75927
26.	$[\text{TO}_6]^{8-}$ T= Co, Ge, Si	Li_8CoO_6	$\text{P6}_3/\text{cm}$	1.41 - 1.45	1.81 - 2.15	21026
27.		$\text{Li}_8\text{O}_2(\text{GeO}_4)$	$\text{P6}_3/\text{cm}$	1.41 - 1.44	1.83 - 2.19	65175
28.		$\text{Li}_8\text{O}_2(\text{SiO}_4)$	$\text{P6}_3/\text{cm}$	1.41 - 1.44	1.82 - 2.15	65176
29.	$[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$	$\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.36 - 1.42	1.81 - 2.11	26451
30.	$[\text{V}_2\text{O}_5]^-$	$\text{Li}(\text{V}_2\text{O}_5)$	Cmcm	1.37 - 1.48	1.80 - 2.34	50982
31.	$[\text{W}_2\text{O}_7]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{W}_2\text{O}_7)$	$\text{P}\bar{1}$	1.32 - 1.66	1.81 - 2.75	1897
32.	$[\text{WO}_3]^-$	$\text{Li}_{0.095}\text{WO}_3$	$\text{P4}/\text{nmm}$	1.46 - 1.46	1.84 - 2.60	67748
33.	$[\text{U}_3\text{O}_8]^-$	$\text{Li}_{0.88}\text{U}_3\text{O}_8$	C2mm	1.39 - 1.52	1.92 - 2.49	69846
<i>Трёхмерная карта проводимости</i>						
1.	$[\text{ClO}_4]^-$	$\text{Li}(\text{ClO}_4)$	Pnma	1.36 - 1.44	1.83 - 2.38	413238
2.	$[\text{CO}_4]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{CO}_4)$	Cm	1.46 - 1.58	1.87 - 2.29	245392
3.	$[\text{CrO}_4]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{CrO}_4)$	$\text{R}\bar{3}$	1.37 - 1.71	1.82 - 2.64	1972
4.	$[\text{InO}_3]^{3-}$	Li_3InO_3	$\text{P}\bar{3}\text{c}$	1.38 - 1.45	1.83 - 2.27	15112
5.	$[\text{IO}_4]^-$	LiIO_4	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.38 - 1.49	1.81 - 2.36	400552
6.	$[\text{M}_2\text{O}_4]^-$ M= Mn, Rh, Ti, V	$\text{Li}(\text{Mn}_2\text{O}_4)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.41	1.85 - 1.85	84889
7.		$\text{Li}(\text{Ti}_2\text{O}_4)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.38 - 1.44	1.89 - 1.89	154982
8.		$\text{Li}(\text{V}_2\text{O}_4)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.34 - 1.40	1.83 - 1.83	418091
9.		$\text{Li}(\text{RhO}_2)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.42	1.85 - 1.85	59179
10.	$[\text{MnO}_2]^{2-}$	$\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.97}\text{O}_2$	$\text{I4}_1/\text{amd}$	1.35 - 1.40	1.87 - 2.00	62047
11.	$[\text{Mn}_2\text{O}_4]^-$	$\text{Li}_{1.13}\text{Mn}_2\text{O}_4$	Fddd	1.34 - 1.40	1.83 - 2.13	84842
12.	$[\text{Mn}_2\text{O}_4]^-$	LiMn_2O_4	Fddd	1.33 - 1.44	1.82 - 2.14	281589
13.	$[\text{Mn}_3\text{O}_4]^-$	LiMn_3O_4	$\text{I4}_1/\text{amd}$	1.38 - 1.42	1.85 - 2.19	164994
14.	$[\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}]^-$	$\text{Li}_6\text{Mo}_{12}\text{O}_{39}$	P2_1	1.30 - 1.56	1.80 - 2.59	416695
15.	$[\text{MO}_3]^{2-}$ M = Pb, Ti, Sn	Li_2TiO_3	C2/c	1.32 - 1.39	1.81 - 2.11	15150
16.		Li_2SnO_3	C2/c	1.36 - 1.42	1.85 - 2.18	21032
17.		Li_2PbO_3	C2/c	1.39 - 1.44	1.85 - 2.22	35429
18.	$[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]^{2-}$	$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	$\text{P}\bar{1}$	1.32 - 1.56	1.80 - 2.56	6134
19.	$[\text{MoO}_4]^{2-}$	$\text{Li}_2(\text{MoO}_4)$	$\text{P3}2$	1.36 - 1.75	1.81 - 2.80	92904
20.	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{P}\bar{1}$	1.41 - 1.50	1.81 - 2.27	59243
21.	$[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.40 - 1.50	1.81 - 2.33	39814
22.	$[\text{SbO}_6]^{7-}$	$\text{Li}_7(\text{SbO}_6)$	R3	1.40 - 1.46	1.81 - 2.00	15631
23.	$[\text{SeO}_5]^{4-}$	$\text{Li}_4(\text{SeO}_5)$	C2/c	1.37 - 1.40	1.82 - 2.19	92395

1	2	3	4	5	6	7	
24.	[MO₆]⁷⁻ M = Bi, Nb, Os, Ru, Sb, Ta	Li ₇ (NbO ₆)	P $\bar{1}$	1.39 - 1.43	1.80 - 2.28	413371	
25.		Li ₇ (RuO ₆)	P $\bar{1}$	1.37 - 1.42	1.81 - 2.22	155951	
26.		Li ₇ (SbO ₆)	P $\bar{1}$	1.39 - 1.42	1.86 - 2.22	413370	
27.		Li ₇ (TaO ₆)	P $\bar{1}$	1.38 - 1.43	1.81 - 2.23	413372	
28.		Li ₇ (OsO ₆)	P $\bar{1}$	1.38 - 1.42	1.81 - 2.25	155952	
29.		Li ₇ (BiO ₆)	P $\bar{1}$	1.40 - 1.42	1.82 - 2.23	155950	
30.		Li ₈ SnO ₆	R $\bar{3}$	1.40 - 1.41	1.84 - 1.94	1180	
31.		Li ₈ (IrO ₆)	R $\bar{3}$	1.39 - 1.43	1.80 - 1.93	61217	
32.		Li ₈ PtO ₆	R $\bar{3}$	1.39 - 1.40	1.83 - 1.92	61218	
33.		Li ₈ (PbO ₆)	R $\bar{3}$	1.41 - 1.43	1.82 - 1.94	47104	
34.		Li ₈ CeO ₆	R $\bar{3}$	1.42 - 1.46	1.85 - 1.97	61219	
35.		Li ₈ PrO ₆	R $\bar{3}$	1.42 - 1.45	1.84 - 1.96	49024	
36.		Li ₈ TbO ₆	R $\bar{3}$	1.41 - 1.43	1.83 - 1.95	49026	
37.		[SiO₄]⁴⁻	Li ₄ SiO ₄	P2 ₁ /m	1.35 - 1.44	1.80 - 2.18	8222
38.		[SO₄]²⁻	Li ₂ (SO ₄)	P2 ₁ /a	1.41 - 1.52	1.81 - 2.28	58
39.		[SO₄]²⁻	Li ₂ (SO ₄)	F $\bar{4}3m$	1.69 - 1.70	2.50 - 2.50	37435
40.	[TaO₆]⁷⁻	Li ₇ (TaO ₆)	R $\bar{3}$	1.38 - 1.43	1.80 - 1.92	74949	
41.	[TeO₄]²⁻	Li ₂ (TeO ₄)	P4 ₁ 22	1.37 - 1.44	1.81 - 2.23	1485	
42.	[TiO₂]⁻	LiTiO ₂	Fm $\bar{3}m$	1.42 - 1.44	1.86 - 1.86	33634	
43.	[TO₄]²⁻ T= Mo, Se	Li ₂ (MoO ₄)	R $\bar{3}$	1.37 - 1.74	1.82 - 2.67	94489	
44.		Li ₂ (SeO ₄)	R $\bar{3}$	1.37 - 1.70	1.82 - 2.61	246302	
45.	[TO₄]³⁻ T= As, P	Li ₃ (PO ₄)	Pnma	1.34 - 1.45	1.81 - 2.22	77095	
46.		Li ₃ (AsO ₄)	Pnma	1.39 - 1.49	1.87 - 2.29	78158	
47.	[UO₄]²⁻	Li ₂ (UO ₄)	Fmmm	1.44 - 1.45	1.96 - 2.12	20578	
48.	[V₂O₅]⁻	LiV ₂ O ₅	Pmn2 ₁	1.39 - 1.49	1.81 - 2.35	88642	
49.	[VO₄]⁻	Li ₃ (VO ₄)	Pcmm	1.38 - 1.50	1.86 - 2.30	109092	
50.	[W₂O₇]²⁻	Li ₂ W ₂ O ₇	P $\bar{1}$	1.35 - 1.64	1.83 - 2.72	21048	
51.	[WO₃]⁻	Li ₉₃ WO ₃	Pm $\bar{3}m$	1.45 - 1.45	1.86 - 1.86	28882	
52.	[WO₄]²⁻	Li ₂ (WO ₄)	R $\bar{3}$	1.36 - 1.77	1.80 - 2.75	15395	
53.	[WO₄]²⁻	Li ₂ (WO ₄)	I4 ₁ /amd	1.34 - 1.44	1.86 - 2.18	10479	
54.	[UO₃]⁻	LiUO ₃	R $\bar{3}m$	1.57 - 1.57	2.02 - 2.73	22310	
55.	[UO₆]⁶⁻	Li ₆ (UO ₆)	R $\bar{3}$	1.42 - 1.71	2.01 - 3.06	48209	

Прим. * курсивом выделены каркасы, для которых высокая подвижность ионов лития ранее не была описана.

** указан Collection Code структуры в базе данных [5].

**Типы каркасов кватернарных литий-кислородсодержащих соединений,
допускающие миграцию катионов лития**

№	Тип каркаса *	Формула соединения	Пр.гр.	Диапазон радиусов элем-ных пустот Rsd, Å	Диапазон радиусов элем-ных каналов Rad, Å	СС**	
1	2	3	4	5	6	7	
<i>Одномерная карта проводимости</i>							
1.	[AlSi ₂ O ₆] ⁻	Li(AlSi ₂ O ₆)	P6 ₂ 22	1.50 - 1.50	1.96 - 1.96	69221	
2.	[AlSi ₄ O ₁₀] ⁻	Li(AlSi ₄ O ₁₀)	P2/a	1.54 - 1.59	2.01 - 2.45	31283	
3.	[AlSiO ₄] ⁻	Li(AlSiO ₄)	P6 ₄ 22	1.51 - 1.52	1.96 - 1.99	22014	
4.	[Ba ₂ Ti ₉ O ₂₂] ³⁻	Li ₃ Ba ₂ Ti _{9,25} O ₂₂	Pm _{cn}	1.34 - 1.41	1.86 - 2.12	25105	
5.	[Bi ₂ (MoO ₄) ₇] ⁸⁻	Li ₈ Bi ₂ (MoO ₄) ₇	I $\bar{4}$	1.35 - 1.61	1.80 - 2.48	54021	
6.	[CaBO ₃] ³⁻	Li ₄ Ca(BO ₃) ₂	Pn _{nm}	1.41 - 1.45	1.86 - 2.29	99503	
7.	[Cd(PO ₃) ₄] ²⁻	Li ₂ Cd(PO ₃) ₄	Pn _{am}	1.36 - 1.47	1.84 - 2.14	636	
8.	[Co ₂ As ₃ O ₁₀] ⁻	LiCo ₂ (As ₃ O ₁₀)	P2 ₁ /m	1.41 - 1.47	1.98 - 2.17	188676	
9.	[Co ₅ (P ₂ O ₇) ₄] ⁶⁻	Li _{5,88} Co _{5,06} (P ₂ O ₇) ₄	P $\bar{1}$	1.32 - 1.41	1.82 - 2.13	89993	
10.	[Cr ₂ (PO ₄) ₃] ³⁻	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	P $\bar{1}$	2.02 - 2.14	2.60 - 3.35	188772	
11.	[(Cr,Ti)O ₄] ⁻	Li(CrTi) _{0,95} O ₄	Pb _{nm}	1.36 - 1.39	1.88 - 2.00	245788	
12.	[Cu ₂ (MoO ₄) ₃] ²⁻	Li _{1,94} Cu _{2,06} (MoO ₄) ₃	P2 ₁ /c	1.35 - 1.45	1.94 - 2.28	400398	
13.	[CuP ₂ O ₇] ²⁻	Li ₂ Cu(P ₂ O ₇)	I2/a	1.55 - 1.58	2.19 - 2.36	72485	
14.	[CuSbO ₅] ⁵⁻	Li ₃ CuSbO ₅	P $\bar{1}$	1.34 - 1.41	1.81 - 2.13	51392	
15.	[EuWO ₄] ²⁻	(Li _{1,89} Eu _{0,11})(WO ₄)	R $\bar{3}$	1.62 - 1.73	2.18 - 2.68	157429	
16.	[Fe(TiO ₄)] ⁻	LiFe(TiO ₄)	Pn _{ma}	1.42 - 1.42	1.93 - 2.36	189118	
17.	[Fe ₂ P ₃ O ₁₂] ³⁻	Li ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃	P2 ₁ /n	1.36 - 1.52	1.84 - 2.27	90880	
18.	[FeSnO ₄] ⁻	LiFeSnO ₄	Pm _{cn}	1.38 - 1.43	1.91 - 2.07	35726	
19.	[FeTi ₃ O ₈] ²⁻	Li _{2,24} Fe _{1,16} Ti _{2,62} O ₈	Pn _{ma}	1.35 - 1.39	1.86 - 1.99	51231	
20.	[FeV ₃ O ₈] ²⁻	Li ₂ FeV ₃ O ₈	C2/m	1.52 - 1.56	1.84 - 2.66	201000	
21.	[Ga(SiO ₄)] ³⁻	Li _{2,82} Ga _{0,333} (SiO ₄)	C222	1.38 - 1.43	1.81 - 2.13	71238	
22.	[(Gd ₃ P ₂ O ₁₃)] ⁻	Li(Gd ₃ P ₂ O ₁₃)	C2/m	1.46 - 1.50	1.97 - 2.27	240664	
23.	[In(IO ₃) ₄] ⁻	LiIn(IO ₃) ₄	P $\bar{1}$	1.37 - 1.43	1.88 - 2.12	422056	
24.	[La ₃ M ₂ O ₁₂] ⁷⁻	Li ₇ La ₃ Sn ₂ O ₁₂	I4 ₁ /acd	1.38 - 1.40	1.81 - 2.20	163914	
25.	M = Sn, Zr, Hf	Li ₇ La ₃ Hf ₂ O ₁₂	I4 ₁ /acd	1.39 - 1.41	1.82 - 2.19	174202	
26.		Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	I4 ₁ /acd	1.39 - 1.40	1.81 - 2.18	246817	
27.		LiFe(MoO ₄) ₂	P $\bar{1}$	1.38 - 1.49	1.88 - 2.44	241134	
28.	[M(MoO ₄) ₂] ⁻ M=Ga, Cr, Fe	LiGa(MoO ₄) ₂	P $\bar{1}$	1.38 - 1.44	1.87 - 2.15	241135	
29.		LiCr(MoO ₄) ₂	P $\bar{1}$	1.38 - 1.48	1.86 - 2.45	247056	
30.		[M(PO ₃) ₄] ⁻	EuLi(PO ₃) ₄	C2/c	1.43 - 1.54	1.91 - 2.39	416878
31.	M= Nd, La, Yb	LiLa(PO ₃) ₄	C2/c	1.43 - 1.54	1.91 - 2.40	421741	
32.		NdLi(PO ₃) ₄	C2/c	1.42 - 1.54	1.88 - 2.40	4253	
33.		[M(Ti ₃ O ₇) ₂] ²⁻	SrLi ₂ (Ti ₆ O ₁₄)	Cm _{ca}	1.36 - 1.43	1.88 - 2.10	95908
34.	M= Sr, Ba, Pb	Li ₂ Pb(Ti ₆ O ₁₄)	Cm _{ca}	1.36 - 1.43	1.89 - 2.10	152567	
35.		Li ₂ Ba(Ti ₆ O ₁₄)	Cm _{ca}	1.35 - 1.43	1.87 - 2.12	152568	
36.		Li ₂ Ni ₂ (MoO ₄) ₃	Pm _{cn}	1.36 - 1.46	1.94 - 2.24	1082	
37.	[M ₂ Mo ₃ O ₁₂] ²⁻ M = Co, Cu, Ga, Mg, Mn, Ni, Fe, Zn	Li ₂ Co ₂ (MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.46	1.94 - 2.25	401169	
38.		Li(Li ₂ Ga)(MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.46	1.95 - 2.24	241136	
39.		Li _{1,94} Cu _{2,06} (MoO ₄) ₃	Pm _{nb}	1.37 - 1.45	1.94 - 2.28	106060	
40.		Li ₂ Mg ₂ (MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.46	1.95 - 2.24	170956	
41.		Li ₂ Fe ₂ (MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.47	1.94 - 2.24	16215	
42.		Li ₃ Cr(MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.46	1.95 - 2.23	247057	
43.		Li ₂ Zn ₂ (MoO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.37 - 1.39	1.96 - 1.98	246756	
44.		[M ₂ O ₄] ⁻	Li _{0,67} (Co _{0,67} Mn _{0,33} O ₂)	Cm _{ca}	1.39 - 1.39	1.97 - 1.97	55397
45.		M= Mn, Co, Ni	Li _{0,67} (Ni _{0,33} Mn _{0,67} O ₂)	Cm _{ca}	1.37 - 1.38	1.93 - 1.97	90112
46.		[Mg ₂ (WO ₄) ₃] ²⁻	Li ₂ Mg ₂ (WO ₄) ₃	Pn _{ma}	1.36 - 1.47	1.93 - 2.23	75900

1	2	3	4	5	6	7
47.	[MMo₃O₁₂]³⁻ M = Sc, Fe, Hf, Ti, Al	Li ₃ Fe(MoO ₄) ₃	Pnma	1.30 - 1.46	1.81 - 2.26	16176
48.		Li ₃ Al(MoO ₄) ₃	Pnma	1.36 - 1.45	1.94 - 2.06	262791
49.		Li ₃ Sc(MoO ₄) ₃	Pnma	1.32 - 1.47	1.82 - 2.27	281292
50.		Li _{2.82} Hf _{0.795} Mo ₃ O ₁₂	Pnma	1.32 - 1.47	1.81 - 2.30	416278
51.		Li ₃ Ti _{0.75} (MoO ₄) ₃	Pnma	1.30 - 1.46	1.81 - 2.25	245933
52.	[Mo₂O₃(PO₄)₃]³⁻	Li _{0.21} Mo ₂ O ₃ (PO ₄) ₂	P $\bar{1}$	1.30 - 1.61	1.81 - 2.37	82024
53.	[MoO₂AsO₄]⁻	LiMoO ₂ (AsO ₄)	P2 ₁	1.36 - 1.45	1.84 - 2.17	59822
54.	[MP₂O₇]⁻ M = Cr, Mn	LiCr(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.39 - 1.50	1.91 - 2.34	240965
55.		LiMnP ₂ O ₇	P2 ₁	1.44 - 1.58	1.90 - 2.48	415153
56.	[MSiO₄]⁻ M = Al, Ga	LiGa(SiO ₄)	R3	1.57 - 1.64	2.10 - 2.60	65125
57.		Li(AlSiO ₄)	R3	1.55 - 1.63	2.07 - 2.54	92708
58.	[NbO₆]⁷⁻	La ₃ Li ₅ Nb ₂ O ₁₂	I2 ₁ 3	1.38 - 1.42	1.80 - 2.17	202768
59.	[Nd(P₄O₁₂)]⁻	LiNd(P ₄ O ₁₂)	C2/c	1.43 - 1.56	1.91 - 2.43	155664
60.	[PdP₂O₇]²⁻	Li ₂ Pd(P ₂ O ₇)	Imma	1.35 - 1.40	1.90 - 2.02	72741
61.	[Sc(As₂O₇)]⁻	LiSc(As ₂ O ₇)	C2	1.38 - 1.44	1.92 - 2.15	161499
62.	[Si₂O₅]²⁻	Li ₂ (Si ₂₅ Ge ₇₅) ₂ O ₅	Abm2	1.45 - 1.61	1.91 - 2.30	26836
63.	[Ta(Mo₃O₁₂)]⁻	(Li _{1.6} Ta _{0.3})(Ta _{0.3} Li _{1.3}) Mo ₃ O ₁₂	Pmn2 ₁	1.31 - 1.46	1.81 - 2.29	416279
64.	[TaOTO₄]⁻ T = Si, Ge	LiTaO(GeO ₄)	C2/c	1.44 - 1.45	1.94 - 2.16	280993
65.	[TiTeO₆]²⁻	Li ₂ (TiTe)O ₆	Pnn2	1.31 - 1.38	1.81 - 2.10	72743
66.	[TTiO₄]⁻ T = Al, Ga T1 = Ge, Si	Li(AlSiO ₄)	R $\bar{3}$	1.55 - 1.62	2.06 - 2.52	30983
67.		Li(AlGeO ₄)	R $\bar{3}$	1.59 - 1.65	2.16 - 2.55	65126
68.		LiGaGeO ₄	R $\bar{3}$	1.59 - 1.65	2.15 - 2.55	65127
69.		LiAlGeO ₄	R $\bar{3}$	1.59 - 1.65	2.16 - 2.55	67238
70.	[V₂(PO₄)₃]⁻	Li _{0.89} V ₂ (PO ₄) ₃	P2 ₁ /n	1.35 - 1.48	1.82 - 2.22	96966
71.	[V₂(SO₄)₃]²⁻	Li ₂ V ₂ (SO ₄) ₃	C2/c	1.41 - 1.51	1.83 - 2.44	88458
72.	[VWO]⁻	Li(VWO ₆)	C2/m	1.31 - 1.42	1.84 - 2.04	167775
73.	[Yb₅O₄(BO₃)₃]²⁻	Li ₂ Yb ₅ O ₄ (BO ₃) ₃	P2 ₁ /m	1.45 - 1.50	1.93 - 1.93	51442
74.	[(UO₂)(PO₄)]⁻	Li((UO ₂)(PO ₄))	P $\bar{1}$	1.35 - 1.57	1.82 - 2.44	246188
75.		Li((UO ₂)(AsO ₄))	P $\bar{1}$	1.36 - 1.58	1.81 - 2.46	246189
76.	[(UO₂)₁₀O₁₀(Mo₂O₈)]⁴⁻	Li ₄ (UO ₂) ₁₀ O ₁₀ (Mo ₂ O ₈)	P2 ₁ /c	1.38 - 1.57	1.90 - 2.46	249610
77.	[(UO₂)₇(VO₄)₅O]⁻	Li ₃ (UO ₂) ₇ (VO ₄) ₅ O	P $\bar{4}$ m2	1.42 - 1.58	1.89 - 2.33	173799
78.	[Zn(BO₃)]⁻	LiZn(BO ₃)	C2/c	1.38 - 1.42	1.80 - 1.90	260590
79.	[ZnMO₄]⁻ M=As, P	LiZn(PO ₄)	R3	1.60 - 1.64	2.25 - 2.59	83652
80.		LiZn(AsO ₄)	R3	1.62 - 1.69	2.22 - 2.66	86184
81.	[ZnVO₄]⁻	Li _{1.05} Zn _{0.98} (V _{0.97} O ₄)	R $\bar{3}$	1.68 - 1.74	2.30 - 2.68	154911
82.	[ZrMo₃O₁₂]²⁻	Li ₂ Zr(MoO ₄) ₃	P2 ₁ mn	1.32 - 1.47	1.82 - 2.32	200947
83.	[BUO₃]⁻	LiBUO ₅	P2 ₁ /c	1.37 - 1.46	1.84 - 2.12	67114
84.	[(Er(NO₃)₅)(NO₃)]³⁻	Li ₃ (Er(NO ₃) ₅)(NO ₃)	P2 ₁ /n	1.36 - 1.46	1.83 - 2.13	401554
85.	[Fe(SeO₃)₂]⁻	LiFe(SeO ₃) ₂	I $\bar{4}$ 2d	1.41 - 1.62	1.91 - 2.51	75554
Двумерная карта проводимости						
1.	[Al₂Si₄O₁₂]²⁻	Li ₂ (Al ₂ Si ₄ O ₁₂)	P1	1.49 - 2.03	1.82 - 3.20	98845
2.	[AlSi₄O₁₀]⁻	Li(AlSi ₄ O ₁₀)	Pa	1.55 - 1.59	2.04 - 2.49	15415
3.	[B₄Si₈O₂₄]⁴⁻	Li ₄ (B ₄ Si ₈ O ₂₄)	P2 ₁	1.43 - 1.51	1.89 - 2.28	90849
4.	[Ca(Ta₂O₇)]⁻	Li ₂ Ca(Ta ₂ O ₇)	Fmmm	1.43 - 1.44	1.94 - 2.12	245841
5.	[Ca₂(Nb₃O₁₀)]⁻	LiCa ₂ (Nb ₃ O ₁₀)	P $\bar{1}$	1.43 - 1.47	1.86 - 2.36	279577
6.	[Ca₂M₃O₁₀]⁻ M = Nb, Ta	Li ₂ Ca _{1.5} Nb ₃ O ₁₀	I4/mmm	1.46 - 1.48	1.94 - 2.20	261364
7.		Li ₂ Ca ₂ (Ta ₃ O ₁₀)	I4/mmm	1.49 - 1.51	1.95 - 2.28	88497
8.	[Cu₂P₆O₁₈]⁻	Cu ₂ Li ₂ P ₆ O ₁₈	P $\bar{1}$	1.39 - 1.76	1.83 - 2.89	2149
9.	[Eu₂(MoO₄)₄]⁻	Li _{3.5} Eu _{1.5} (MoO ₄) ₄	P $\bar{1}$	1.35 - 1.52	1.87 - 2.29	262370
10.	[EuTiO₄]⁻	LiEu(TiO ₄)	Pbcm	1.42 - 1.43	1.83 - 2.21	81858
11.	[GeO₄]⁴⁻	Li _{2.42} Ga _{0.58} GeO ₄	Pmn2 ₁	1.40 - 1.42	1.84 - 2.24	78514
12.	[Ho₃(MoO₄)₈]⁷⁻	(Li ₇ Ho ₃ (MoO ₄) ₈) ₅	P $\bar{1}$	1.35 - 1.52	1.88 - 2.31	20403
13.	[In(MoO₄)₂]⁻	LiIn(MoO ₄) ₂	P2 ₁ /c	1.42 - 1.57	1.84 - 2.49	200926
14.	[La(TiO₃)]⁻	(La _{0.622} Li _{0.378})(TiO ₃)	P4/mmm	1.54 - 1.54	1.94 - 2.74	98264
15.	[La(MO₃)]⁻ M=Nb, Ti	(Li _{0.18} La _{0.12})La _{0.48} (TiO ₃)	Cmmm	1.49 - 1.54	1.84 - 2.54	99397
16.		La _{0.33} Li _{0.075} NbO ₃	Cmmm	1.56 - 1.57	1.84 - 2.60	91577
17.	[La(TiO₃)]⁻	La _{0.62} Li _{0.18} (TiO ₃)	P2/m	1.51 - 1.52	1.87 - 2.52	98981
18.	[La(TiO₃)]⁻	Li _{0.125} La _{0.625} (TiO ₃)	Pm	1.52 - 1.58	1.86 - 2.75	163219

1	2	3	4	5	6	7
19.	[La(Nb ₂ O ₆)] ⁻	(La _{0.56} Li _{0.32})(Nb ₂ O ₆)	Pmmm	1.56 - 1.56	1.96 - 2.76	99311
20.	[MTi ₂ O ₇] ²⁻ M= La, Sr	Li ₂ La(Ta ₂ O ₇)	I4/mmm	1.47 - 1.47	1.97 - 2.19	88496
21.		Li ₂ Sr(Ta ₂ O ₇)	I4/mmm	1.42 - 1.42	1.94 - 2.05	246278
22.	[LaNb ₂ O ₇] ⁻	LiLaNb ₂ O ₇	I4/mmm	1.56 - 1.62	1.95 - 2.50	72566
23.	[LaTa ₂ O ₇] ²⁻	Li ₂ La _{0.667} (Ta ₂ O ₇)	P4 ₂ /mnm	1.40 - 1.42	1.86 - 2.11	95793
24.	[M(P ₂ O ₇)] ⁻ M= Fe, In, Mo, Sc, Ti, V	LiFe(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.41 - 1.51	1.95 - 2.34	95751
25.		LiIn(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.44 - 1.55	1.98 - 2.37	60935
26.		LiMo(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.45 - 1.55	2.00 - 2.38	83647
27.		LiSc(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.44 - 1.52	1.89 - 2.31	91496
28.		LiTi(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.45 - 1.54	1.97 - 2.37	166164
29.		LiV(P ₂ O ₇)	P2 ₁	1.43 - 1.52	1.97 - 2.35	80551
30.		[M(PO ₃) ₄] ⁻ M = Dy, Er, Gd, Ho, Sm, Tb, Y, Yb	LiDy(PO ₃) ₄	C2/c	1.37 - 1.53	1.80 - 2.37
31.	LiEr(PO ₃) ₄		C2/c	1.38 - 1.53	1.81 - 2.36	153518
32.	LiGd(PO ₃) ₄		C2/c	1.38 - 1.54	1.81 - 2.40	416442
33.	LiHo(PO ₃) ₄		C2/c	1.37 - 1.53	1.80 - 2.36	418980
34.	LiSm(PO ₃) ₄		C2/c	1.37 - 1.55	1.80 - 2.41	248138
35.	LiTb(PO ₃) ₄		C2/c	1.38 - 1.54	1.81 - 2.39	240703
36.	LiY(PO ₃) ₄		C2/c	1.37 - 1.53	1.80 - 2.37	162784
37.	LiYb(PO ₃) ₄		C2/c	1.38 - 1.52	1.81 - 2.34	59852
38.	[M ₂ (P ₃ O ₁₀)] ⁻	LiCo ₂ (P ₃ O ₁₀)	P2 ₁ /m	1.37 - 1.43	1.88 - 2.14	154223
39.	M = Co, Ni	LiNi ₂ (P ₃ O ₁₀)	P2 ₁ /m	1.36 - 1.43	1.87 - 2.13	82383
40.	[Mn ₂ (SO ₄) ₃] ²⁻	Li ₂ Mn ₂ (SO ₄) ₃	Pbca	1.39 - 1.55	1.82 - 2.53	93650
41.	[Mo ₂ P ₂ O ₁₁] ⁻	Li(Mo ₂ P ₂ O ₁₁)	P2/m	1.33 - 1.56	1.81 - 2.38	82205
42.	[Mo ₃ O ₅ (PO ₄) ₃] ³⁻	Li ₃ (Mo ₃ O ₅ (PO ₄) ₃)	P1	1.33 - 1.51	1.81 - 2.43	84943
43.	[Mo ₃ P ₃ O ₁₆] ⁻	Li(Mo ₂ MoP ₃ O ₁₆)	P1	1.38 - 1.50	1.86 - 2.39	79018
44.	[(MoO) ₅ (P ₂ O ₇) ₄] ⁻	Li(MoO) ₅ (P ₂ O ₇) ₄	C2/c	1.37 - 1.59	1.91 - 2.51	417727
45.	[(MoO ₂) ₂ (P ₂ O ₇)] ²⁻	Li ₂ (MoO ₂) ₂ (P ₂ O ₇)	C222 ₁	1.39 - 1.47	1.87 - 2.34	169096
46.	[MTiO ₄] ⁻ M=Nd, La	Li(NdTiO ₄)	P4/nmm	1.43 - 1.43	1.90 - 2.17	91844
47.		LiLa(TiO ₄)	P4/nmm	1.43 - 1.44	1.91 - 2.17	81857
48.	[NbUO ₆] ⁻	Li(NbUO ₆)	P2 ₁ /c	1.37 - 1.61	1.86 - 2.45	416590
49.	[NbWO ₆] ⁻	Li(NbWO ₆)	P4 ₂ 1m	1.33 - 1.36	1.84 - 2.01	202779
50.	[Nd(P ₄ O ₁₂)] ⁻	LiNd(P ₄ O ₁₂)	I2/c	1.38 - 1.56	1.81 - 2.43	14
51.	[Ni(SO ₄) ₂] ²⁻	Li ₂ Ni(SO ₄) ₂	Pbca	1.34 - 1.48	1.80 - 2.25	409554
52.	[Pb ₂ (PO ₃) ₅] ⁻	Pb ₂ Li(PO ₃) ₅	P2/n	1.40 - 1.67	1.93 - 2.50	61207
53.	[Pr(SO ₄) ₂] ⁻	LiPr(SO ₄) ₂	P2 ₁ /b	1.38 - 1.52	1.81 - 2.55	200311
54.	[Sc ₂ (PO ₄) ₃] ³⁻	Li ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	P2 ₁ /n	1.39 - 1.59	1.82 - 2.49	50420
55.	[Sr(M ₂ O ₇)] ²⁻	Li ₂ Sr(Nb ₂ O ₇)	Cmcm	1.39 - 1.41	1.84 - 2.09	88467
56.	M = Nb, Ta	Li ₂ Sr(Ta ₂ O ₇)	Cmcm	1.40 - 1.42	1.87 - 2.11	246277
57.	[Sr(Nb ₂ O ₇)]	Li ₂ Sr(Nb ₂ O ₇)	Fmmm	1.41 - 1.41	1.91 - 2.03	88463
58.	[TiNbO ₅] ⁻	Li(TiNbO ₅)	P2 ₁ /m	1.38 - 1.45	1.82 - 2.19	165424
59.	[V ₃ (P ₈ O ₂₉)] ⁹⁻	Li ₉ V ₃ (P ₈ O ₂₉)	P3c	1.42 - 1.60	1.92 - 2.56	186567
60.	[VO(AsO ₄) ₂] ⁴⁻	Li ₄ (VO)(AsO ₄) ₂	P4/ncc	1.36 - 1.47	1.86 - 2.22	71471
61.	[VO ₂] ₃ (TeO ₃) ₂] ⁻	Li(VO ₂) ₃ (TeO ₃) ₂	P1	1.35 - 1.47	1.81 - 2.30	249325
62.	[(VO)(P ₂ O ₇)] ²⁻	Li ₂ (VO)(P ₂ O ₇)	P2 ₁ /c	1.34 - 1.52	1.83 - 2.37	246133
63.	[Y(MoO ₄) ₂] ⁻	LiY(MoO ₄) ₂	P1	1.35 - 1.51	1.87 - 2.30	23313
64.	[Zn(PO ₄) ₂] ⁴⁻	Li ₄ Zn(PO ₄) ₂	P2 ₁ /a	1.36 - 1.42	1.83 - 2.10	59640
65.	[Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂] ²⁻	Li ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂	Pbcm	1.39 - 1.51	1.85 - 2.23	260280
66.	[(UO ₂)(AsO ₄)] ⁻	Li((UO ₂)(AsO ₄))	P1	1.39 - 1.58	1.83 - 2.44	246190
67.	[(UO ₂)(MoO ₄) ₂] ²⁻	Li ₂ ((UO ₂)(MoO ₄) ₂)	P1	1.39 - 1.56	1.81 - 2.41	98566
68.	[(UO ₂) ₁₃ (AsO ₄) ₉ (As ₂ O ₇)] ⁵⁻	Li ₅ (UO ₂) ₁₃ (AsO ₄) ₉ (As ₂ O ₇)	P1	1.38 - 1.69	1.81 - 2.81	174129
69.	[(UO ₂) ₂ (W ₂ O ₁₀)] ⁴⁻	Li ₄ ((UO ₂) ₂ (W ₂ O ₁₀))	Cmc2	1.33 - 1.43	1.82 - 2.20	245734
70.	[(UO ₂) ₃ (P ₂ O ₇) ₂] ²⁻	Li ₂ ((UO ₂) ₃ (P ₂ O ₇) ₂)	P1	1.36 - 1.72	1.83 - 2.70	246191
Трёхмерная карта проводимости						
1.	[Al(PO ₃) ₄] ⁻	LiAl(PO ₃) ₄	Pbcn	1.43 - 1.58	1.85 - 2.63	74860
2.	[Al(Si ₄ O ₁₀)] ⁻	LiAl(Si ₄ O ₁₀)	P2/a	1.41 - 1.58	1.85 - 2.42	174007
3.	[Eu(SO ₄) ₂] ⁻	LiEu(SO ₄) ₂	Pnn2	1.45 - 1.54	1.85 - 2.46	200222
4.	[Ge(S ₂ O ₇) ₃] ²⁻	Li ₂ (Ge(S ₂ O ₇) ₃)	R3	1.32 - 1.56	1.81 - 2.53	424358
5.	[(Ge,V)O ₄] ⁴⁻	Li _{3.5} (Ge _{0.5} V _{0.5})O ₄	Pnma	1.37 - 1.45	1.83 - 2.24	66576

1	2	3	4	5	6	7
6.	$[\text{In}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$	$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{P}_3\text{O}_{12})$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.36 - 1.55	1.84 - 2.28	60948
7.	$[\text{KBiO}_6]^{6-}$	$\text{Li}_6\text{K}(\text{BiO}_6)$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	1.41 - 1.41	1.88 - 2.18	72840
8.	$[\text{LaNb}_2\text{O}_6]^-$	$(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})(\text{Nb}_2\text{O}_6)$	Pmmm	1.49 - 1.56	1.83 - 2.76	99312
9.	$[\text{LaW}_2\text{O}_8]^-$	LiLaW_2O_8	$\text{I4}_1/\text{a}$	1.37 - 1.47	1.82 - 2.33	261829
10.	$[\text{Lu}(\text{SO}_4)_2]^-$	$\text{LiLu}(\text{SO}_4)_2$	Pbcn	1.51 - 1.64	1.81 - 2.53	20346
11.	$[(\text{MoO})_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$	$\text{Li}_3(\text{MoO})_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P2}_1/\text{c}$	1.36 - 1.71	1.81 - 2.65	50573
12.		$\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	1.42 - 1.46	1.89 - 2.25	69763
13.	$[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$	$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	1.49 - 1.53	1.98 - 2.37	83831
14.	$\text{M} = \text{Ge, Sn, Ti, Zr}$	$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	1.46 - 1.50	1.94 - 2.32	95979
15.		$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}\text{c}$	1.34 - 1.61	1.90 - 2.42	201935
16.	$[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^- \text{ M} = \text{Hf, Zr}$	$\text{Li}_{0.86}\text{Hf}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P}\bar{1}$	1.46 - 1.74	1.89 - 2.63	83502
17.		$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P}\bar{1}$	1.47 - 1.74	1.91 - 2.65	89456
18.	$[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$	$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}$	1.40 - 1.75	1.91 - 2.65	62333
19.	$\text{M} = \text{Fe, In, Ti}$	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}$	1.41 - 1.72	1.93 - 2.55	95973
20.		$\text{Li}_{3.18}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{R}\bar{3}$	1.40 - 1.73	1.88 - 2.59	95981
21.	$[\text{M}_2\text{O}_4]^-$	$\text{LiMn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.38 - 1.45	1.90 - 2.11	154145
22.	$\text{M} = \text{Fe, Mn, Ni, Ti}$	$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.37 - 1.44	1.89 - 2.09	173392
23.		$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.33 - 1.40	1.83 - 2.07	187804
24.		$\text{LiZn}_{25}\text{V}_{1.75}\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.34 - 1.39	1.82 - 1.82	9216
25.		$\text{LiMg}_{125}\text{V}_{1.875}\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.33 - 1.39	1.81 - 1.81	9218
26.		$\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_2\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.42	1.85 - 1.85	50429
27.		$\text{Li}(\text{CrTiO}_4)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.42	1.86 - 1.86	82251
28.		$\text{LiMn}(\text{VO}_4)$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.39 - 1.46	1.92 - 1.92	84655
29.		$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.34 - 1.40	1.83 - 1.83	90649
30.		$\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.34 - 1.41	1.85 - 1.85	90650
31.		$\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.41	1.85 - 1.85	90651
32.	$[\text{M}_2\text{O}_4]^-$	$\text{Li}(\text{CrMn})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.42	1.86 - 1.86	154142
33.	$\text{M} = \text{Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Ti, Zn}$	$\text{LiZn}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.38 - 1.44	1.88 - 1.88	164082
34.		$\text{Li}(\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{1.75})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.33 - 1.39	1.81 - 1.81	165455
35.		$\text{Li}(\text{Mn}_{1.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.42	1.86 - 1.86	165873
36.		$\text{Li}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.55})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.34 - 1.40	1.83 - 1.83	182949
37.		$\text{LiCuMn}_{1.5}\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.43	1.87 - 1.87	182953
38.		$\text{Li}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.41	1.85 - 1.85	187271
39.		$\text{Li}(\text{RhRu})\text{O}_4$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.35 - 1.40	1.82 - 1.82	202348
40.		LiAlTiO_4	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.36 - 1.42	1.86 - 1.86	236145
41.		$(\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.8})(\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_3)\text{O}_8$	$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$	1.40 - 1.46	1.92 - 1.92	245655
42.	$[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$	$\text{Li}_2\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	Pbcn	1.44 - 1.52	1.85 - 2.37	261825
43.	$\text{M} = \text{Ti, V}$	$\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	Pbna	1.42 - 1.50	1.84 - 2.33	188956
44.	$[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	Pcan	1.43 - 1.53	1.81 - 2.37	62629
45.	$\text{M} = \text{Cr, Fe}$	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$	Pcan	1.44 - 1.55	1.81 - 2.44	86461
46.	$[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.41 - 1.52	1.81 - 2.37	64597
47.	$\text{M} = \text{Fe, V}$	$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.39 - 1.51	1.80 - 2.36	168266
48.	$[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]^{2-}$	$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	Pbcn	1.43 - 1.52	1.85 - 2.39	65025
49.	$[\text{MGeO}_4]^{2-} \text{ M} = \text{Ga, Mg}$	$\text{Li}_{2.5}\text{Ga}_{0.5}\text{GeO}_4$	Pmnb	1.37 - 1.45	1.83 - 2.24	78513
50.		$\text{Li}_2\text{Mg}(\text{GeO}_4)$	Pnma	1.37 - 1.46	1.82 - 2.24	166547
51.		$\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.35 - 1.43	1.87 - 2.04	68337
52.	$[\text{MM}_3\text{O}_8]^{2-}$	$\text{Li}_2\text{NiGe}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.34 - 1.41	1.84 - 2.08	68339
53.	$\text{M} = \text{Co, Mg, Ni, Zn}$	$\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.37 - 1.44	1.89 - 2.09	82608
54.	$\text{M1} = \text{Ge, Ti, Mn}$	$\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.34 - 1.41	1.82 - 2.10	86166
55.		$\text{Li}_2\text{ZnGe}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.33 - 1.41	1.84 - 2.03	86169
56.		$\text{Li}_2\text{MgMn}_3\text{O}_8$	$\text{P4}_3\text{2}$	1.34 - 1.41	1.84 - 2.07	90648
57.	$[\text{MoP}_2\text{O}_8]^-$	$\text{Li}(\text{MoP}_2\text{O}_8)$	$\text{P2}_1/\text{n}$	1.37 - 1.56	1.81 - 2.36	81074
58.	$[\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^{3-}$	$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	Pcan	1.47 - 1.56	1.87 - 2.46	62300
59.	$[(\text{Si}_1\text{S})\text{O}_4]^{3-}$	$\text{Li}_{3.17}\text{Si}_{0.7}\text{S}_{0.3}\text{O}_4$	Pmnb	1.38 - 1.47	1.85 - 2.26	47144
60.	$[\text{Si}_2(\text{SiO}_4)_3]^{4-}$	$(\text{Li}_2\text{Mg})\text{Si}_2(\text{SiO}_4)_3$	Ia-3d	1.31 - 1.33	1.83 - 2.13	162953
61.	$[\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_3]^-$	$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{P}\bar{1}$	1.41 - 1.69	1.90 - 2.54	83832
62.	$[\text{Ta}(\text{SiO}_4)\text{O}]^-$	$\text{LiTa}(\text{SiO}_4)\text{O}$	$\text{P2}_1/\text{c}$	1.37 - 1.46	1.87 - 2.13	39648
63.	$[\text{TeO}_6]^{5-}$	$(\text{Li}_{4.02}\text{Zn}_{0.98})\text{TeO}_6$	C2/m	1.32 - 1.39	1.81 - 2.14	425155

1	2	3	4	5	6	7
64.	[M₃M₁₂O₈]⁵⁻ M = La, Nd, Pr M₁ = Bi, Nb, Sb, Ta, W, Zr	Li ₅ La ₃ Ta ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.40 - 1.43	1.84 - 2.19	171169
65.		Li ₅ Nd ₃ (SbO ₆) ₂	Ia $\bar{3}$ d	1.37 - 1.40	1.80 - 2.16	159426
66.		Li ₅ La ₃ Nb ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.39 - 1.42	1.83 - 2.18	171171
67.		Li ₃ Nd ₃ (WO ₆) ₂	Ia $\bar{3}$ d	1.36 - 1.40	1.80 - 2.14	245640
68.		Li ₅ La ₃ (SbO ₆) ₂	Ia $\bar{3}$ d	1.39 - 1.43	1.84 - 2.19	245641
69.		Li ₅ La ₃ Ta ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.38 - 1.41	1.82 - 2.17	419624
70.		Li ₅ Pr ₃ Ta ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.37 - 1.40	1.81 - 2.15	419626
71.		Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.39 - 1.40	1.80 - 2.17	422259
72.		Li ₅ La ₃ Bi ₂ O ₁₂	Ia $\bar{3}$ d	1.40 - 1.41	1.82 - 2.15	158372
73.		[T₃(P₂O₇)₃(PO₄)₂]⁹⁻ T = Al, Cr, Fe, Ga	Li ₉ Al ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂	P $\bar{3}$ c	1.41 - 1.58	1.81 - 2.55
74.	Li ₉ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂		P $\bar{3}$ c	1.41 - 1.59	1.80 - 2.57	50958
75.	Li ₉ Ga ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂		P $\bar{3}$ c	1.41 - 1.60	1.82 - 2.59	172184
76.	Li ₉ Cr ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂		P $\bar{3}$ c	1.41 - 1.59	1.81 - 2.56	417755
77.	[VO(PO₄)₂]⁴⁻	Li ₄ (VO)(PO ₄) ₂	P4/n	1.34 - 1.44	1.82 - 2.20	245699
78.	[(UO₂)(WO₄)₂]²⁻	Li ₂ (UO ₂)(WO ₄) ₂	Pbcn	1.34 - 1.43	1.80 - 2.24	99480
79.	[(UO₂)₁₂(PO₄)₈(P₄O₁₃)]⁶⁻	Li ₆ ((UO ₂) ₁₂ (PO ₄) ₈ (P ₄ O ₁₃))	C2/m	1.42 - 1.64	1.89 - 2.61	174128
80.	[(UO₂)₃(TO₄)₂O]²⁻ T = As, P	Li ₂ (UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ O	I4 ₁ /amd	1.43 - 1.56	1.83 - 2.29	173881
81.		Li ₂ (UO ₂) ₃ (VO ₄) ₂ O	I4 ₁ /amd	1.43 - 1.57	1.90 - 2.33	245511
82.	[(UO₂)₄(AsO₄)₃]⁻	Li((UO ₂) ₄ (AsO ₄) ₃)	I4 ₁ /amd	1.43 - 1.59	1.91 - 2.32	174130
83.	[(UO₂)₄(PO₄)₃]⁻	Li(UO ₂) ₄ (PO ₄) ₃	P2 ₁ /c	1.40 - 1.57	1.85 - 2.34	173882
84.	[(UO₂)₄(WO₄)₄O]²⁻	Li ₂ (UO ₂) ₄ (WO ₄) ₄ O	C2/c	1.34 - 1.44	1.82 - 2.25	99481
85.	[(UO₂)₇(AsO₄)₅O]³⁻	Li ₃ ((UO ₂) ₇ (AsO ₄) ₅ O)	P $\bar{4}$	1.42 - 1.58	1.87 - 2.31	174131
86.	[(UO₂)₇(PO₄)₅O]³⁻	Li ₃ ((UO ₂) ₇ (PO ₄) ₅ O)	P $\bar{4}$ ₂ /m	1.40 - 1.56	1.80 - 2.38	173883
87.	zeolite LiA (LTA)	Li ₉₆ Al ₉₆ Si ₉₆ O ₃₈₄	Fm $\bar{3}$ c	2.21 - 3.49	1.95 - 5.24	86633
88.	zeolite LiX (FAU)	Li ₈₆ Al ₈₆ Si ₁₀₆ O ₃₈₄	Fd $\bar{3}$	1.58 - 3.84	1.88 - 6.27	84448
89.	[Zr₂(PO₄)₃]⁻	LiZr ₂ (PO ₄) ₃	Pbna	1.46 - 1.58	1.91 - 2.41	91113
90.	[Zr₂(PO₄)₃]⁻	LiZr ₂ (PO ₄) ₃	P2 ₁ /n	1.45 - 1.60	1.83 - 2.41	91112
91.	[Zn(GeO₄)₄]¹⁴⁻	Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄	Pnma	1.37 - 1.45	1.82 - 2.23	100169
92.	[Zn(VO₄)]⁻	LiZn(VO ₄)	R-3	1.37 - 1.71	1.81 - 2.59	174352
93.	[Zn(P₂O₇)]²⁻	Li _{2,2} Zn _{0,8} (P ₂ O ₇)	P2 ₁ /n	1.39 - 1.54	1.82 - 2.20	169799
94.	[Si₂PbO₁₀]¹⁰⁻	Li ₁₀ (Si ₂ PbO ₁₀)	C2/m	1.38 - 1.45	1.81 - 2.25	78326

Прим. * , ** см. примечания к таблице П.1.

Сравнение миграционных карт, полученных для ряда тернарных соединений при помощи геометрического и топологического подходов

Соединение	Размерность карты проводимости		СС***
	Геометрический подход	Топологический подход	
β -Li _{0.30} V ₂ O ₅	1	1	24179, 28455
Li _{0.33} MoO ₃	1	*	201959
β' -Li _{0.48} V ₂ O ₅	1	1	42706
β' -Li _{0.67} V ₂ O ₅	1	1	25383
Li _{0.88} U ₃ O ₈	2	2	69846
Li _{0.93} WO ₃	3	3	28882
LiB ₃ O ₅	1	3	39106
LiClO ₄	3	3	413238
α -LiIO ₃	1	1	20012
β -LiIO ₃	1	*	201816
LiMn ₂ O ₄	3	3	53603, 281589
LiMn ₃ O ₄	3	3	201556
LiPO ₃	2	*	638
LiPO ₃	1	*	51630
LiReO ₄	3	3	37118
β -LiRhO ₂	3	3	59179
LiTi ₂ O ₄	3	3	15789, 51184
LiV ₂ O ₄	3	3	56720
γ -LiV ₂ O ₅	2	2	50982, 88642, 201974
Li _{1.5} Mn _{0.97} O ₂	3	3	62047
Li _{1.5} V ₁₂ O ₂₉	1	*	62743
Li _{1.7} V ₉ O ₂₂	1	*	62746
Li ₂ CO ₃	3	3	66942
Li ₂ CrO ₄	3	3	1972
Li ₂ Ge ₂ O ₅	3	3	28178
Li ₂ MnO ₂	2	2	37327
Li ₂ MoO ₄	3	*	92904, 94489
Li ₂ Mo ₄ O ₁₃	1	*	4155
Li ₂ Mo ₄ O ₁₃	3	*	6134
Li ₂ NiO ₂	2	2	73874
Li ₂ PbO ₃	3	3	35429
Li ₂ PdO ₃	2	2	51652
Li ₂ SeO ₄	1	3	48106, 67234
Li ₂ SiO ₃	1	1	853
Li ₂ Si ₂ O ₅	3	3	15414, 280481
Li ₂ SnO ₃	3	3	35235
β -Li ₂ SO ₄	3	3	58
Li ₂ TeO ₃	3	3	4317
Li ₂ TeO ₄	3	3	1485
α -Li ₂ Te ₂ O ₅	3	3	26451
β -Li ₂ Te ₂ O ₅	3	3	26452
Li ₂ TiO ₃	3	3	15150
Li ₂ UO ₄	3	2	20508

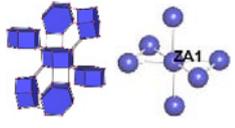
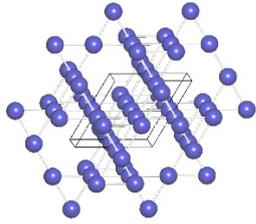
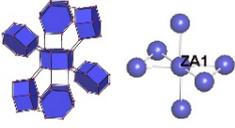
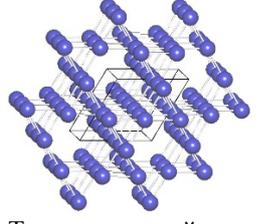
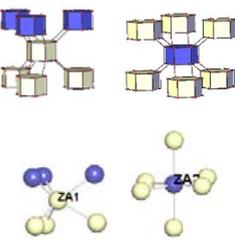
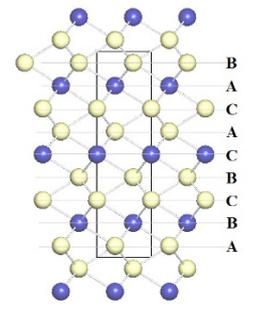
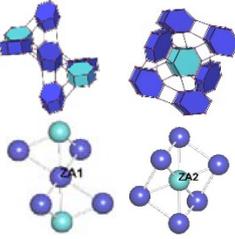
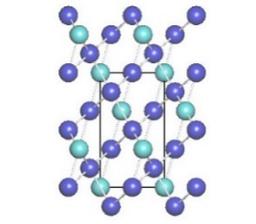
α -Li ₂ UO ₄	3	3	200297
Li ₂ W ₂ O ₇	1	2	1897
Li ₂ WO ₄	3	3	1045, 67236
Li _{2.1} V ₁₂ O ₂₉	1	*	62744
α -Li ₃ AsO ₄	2	2	75927
γ -Li ₃ AsO ₄	3	3	78159
Li ₃ AuO ₃	3	3	15113
α -Li ₃ BO ₃	3	3	9105
Li ₃ BiO ₃	1	*	85072
Li ₃ CuO ₃	3	3	4201
Li ₃ InO ₃	3	3	15112
Li ₃ NbO ₄	3	3	30251
β -Li ₃ PO ₄	2	2	10257
γ -Li ₃ PO ₄	2	2	77095, 79427
Li ₃ SbO ₄	2	2	82864
Li ₃ VO ₄	2	2	19002
Li ₃ V ₆ O ₁₆	1	1	40417
Li ₄ GeO ₄	3	3	18096
Li ₄ Mo ₃ O ₈	2	2	84602
Li ₄ Mo ₅ O ₁₇	1	*	85439
Li ₄ P ₂ O ₇	3	*	39814, 59243
Li ₄ SeO ₅	3	3	92395
Li ₄ SiO ₄	3	3	8222, 35169
Li ₄ TeO ₅	2	2	2403
Li ₄ UO ₅	1	1	20452
Li ₄ V ₃ O ₈	1	1	67845
Li ₅ BiO ₅	3	3	203031
Li ₅ SbO ₅	1	1	203030
Li ₆ Ge ₂ O ₇	3	3	31050
Li ₆ Si ₂ O ₇	3	3	25752
α -Li ₆ UO ₆	3	3	48209
Li ₇ BiO ₆	3	3	155950
Li ₇ NbO ₆	3	3	413371
Li ₇ OsO ₆	3	3	155952
Li ₇ RuO ₆	3	3	155951
Li ₇ SbO ₆	3	3	15631, 413370
Li ₇ TaO ₆	3	3	74949, 74950, 413372
Li ₈ CeO ₆ ^{**}	3	3	61219
Li ₈ CoO ₆	3	3	21026
Li ₈ GeO ₆	3	3	65175
Li ₈ IrO ₆ ^{**}	3	3	61217
Li ₈ PbO ₆ ^{**}	3	3	10062
Li ₈ PrO ₆ ^{**}	3	3	49024
Li ₈ PtO ₆ ^{**}	3	3	61218
Li ₈ SiO ₆	3	3	65176
Li ₈ SnO ₆ ^{**}	3	3	15104
Li ₈ TbO ₆ ^{**}	3	3	49026

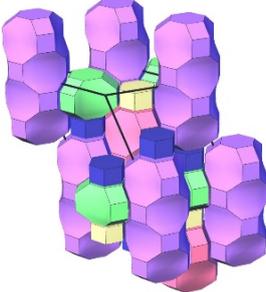
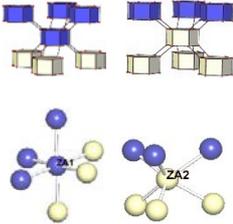
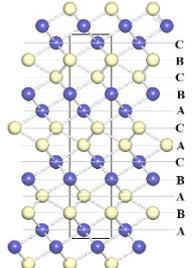
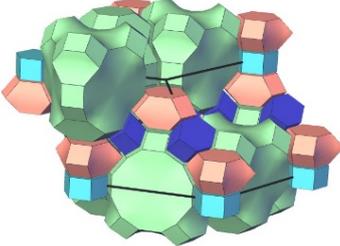
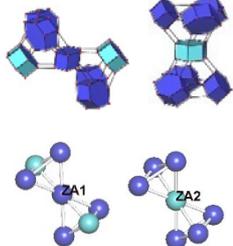
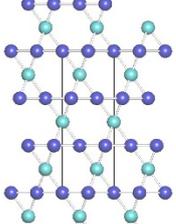
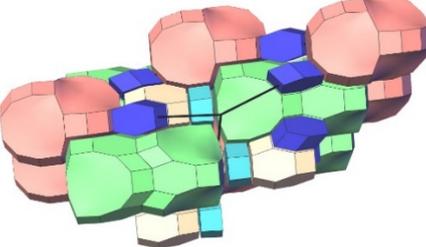
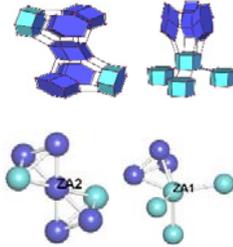
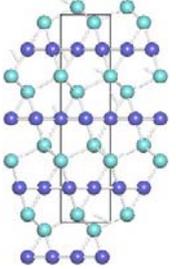
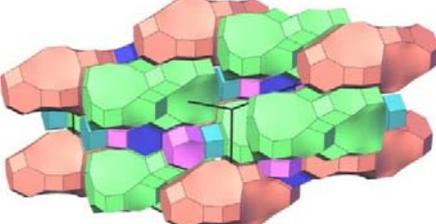
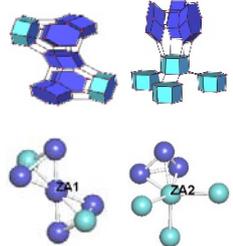
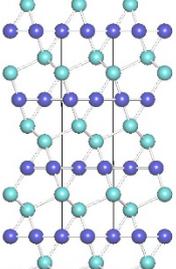
Прим. * тайлинг не может быть построен

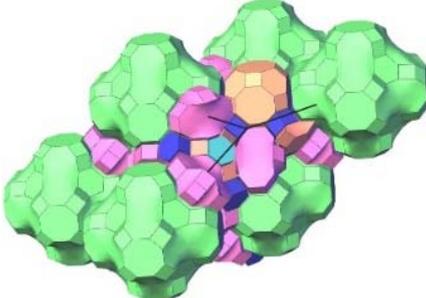
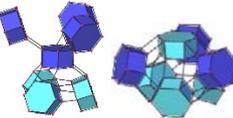
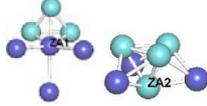
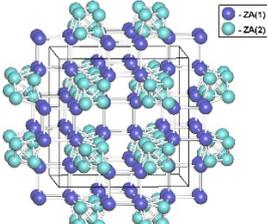
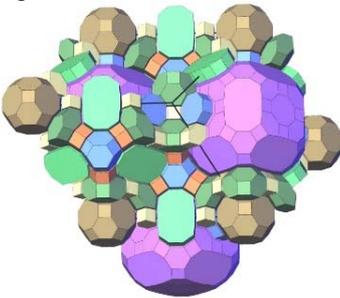
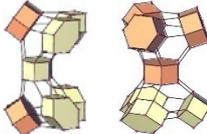
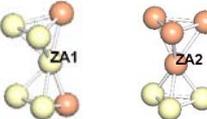
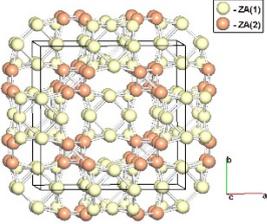
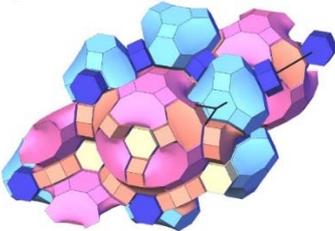
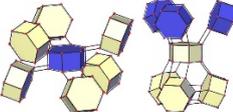
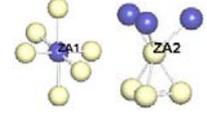
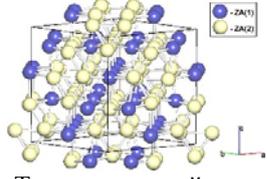
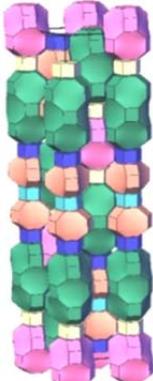
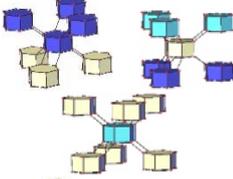
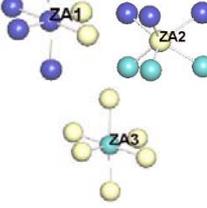
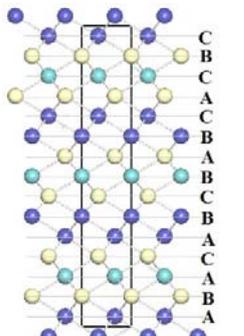
** карты миграции в обоих методах совпадают

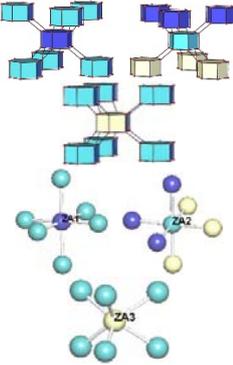
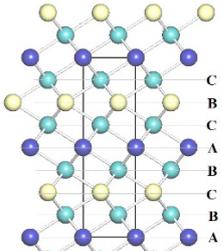
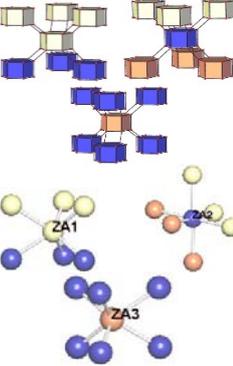
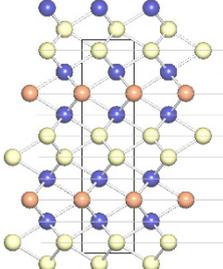
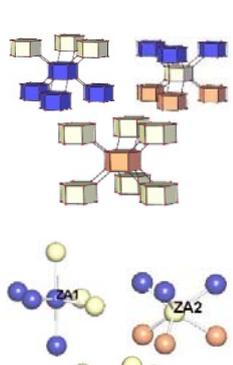
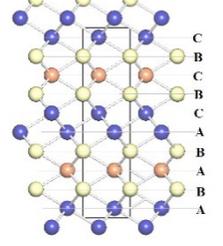
*** указан Collection Code структуры в базе данных [5].

Натуральные тайлинги для гипотетических цеолитов

№	Гипотетический цеолит, (Пр. группа)	Тайлинг	Упаковка гексагональных призм	
			Окружение призм	Базовая сетка
1.	164_3_183886 ($P\bar{3}m$)	$3[4^6.6^2]+2[4^9.6^5.8^3]+[4^{18}.8^6.12^2]$ t-hpr t-lev t-afe $[3\ 9\ 8\ 3]$		 Топологический тип: kag; 6/3/h13; sqc249
2.	194_3_1254 ($P6_3/mmc$)	$3[4^6.6^2]+[4^9.6^2.8^3]+[4^9.6^8.8^3]+[4^{18}.8^6.12^2]$ t-hpr t-gme t-eab t-bpa $[3\ 9\ 9\ 4]$		 Топологический тип: kag; 6/3/h13; sqc249
3.	166_3_6775 ($R\bar{3}m$)	$3[4^6.6^2]+2[4^9.6^2.8^3]+[4^{18}.6^2.8^{12}]$ t-hpr t-gme t-unknown $[3\ 10\ 10\ 4]$		 Топологический тип: stb
4.	166_4_245266 ($R\bar{3}m$)	$4[4^6.6^2]+[4^{48}.6^{20}.12^6]$ t-hpr t-unknown $[4\ 12\ 9\ 3]$		 Топологический тип: 6,6T27

5.	166_4_452028 ($R\bar{3}m$)	$4[4^6.6^2]+2[4^9.6^2.8^3]+[4^{12}.6^2.8^6]+$ t-hpr t-gme t-cha $+ [4^{18}.6^2.8^{12}]$ t-unknown $[4\ 13\ 13\ 5]$ 		 <p>Топологический тип: stc</p>
6.	166_4_734588 ($R\bar{3}m$)	$2[4^6.6^2]+[4^6.6^5]+[4^{18}.6^7.12^4]$ t-hpr t-can t-unknown $[4\ 12\ 11\ 4]$ 		 <p>Топологический тип: crs/dia-e; 6/3/c2; sqc889</p>
7.	166_5_3460922 6 ($R\bar{3}m$)	$5[4^6.6^2]+2[4^6.6^8]+[4^{18}.6^2.10^6]+$ t-hpr t-toc t-unknown-1 $+ [4^{30}.6^8.10^6]$ t-unknown-2 $[5\ 15\ 13\ 5]$ 		 <p>Топологический тип: Не известный</p>
8.	166_5_5066724 2 ($R\bar{3}m$)	$5[4^6.6^2]+2[4^6.6^5]+[4^{18}.6^8.10^6]+$ t-hpr t-can t-unknown-1 $+ [4^{30}.6^8.10^6]$ t-unknown-2 $[5\ 15\ 13\ 5]$ 		 <p>Топологический тип: Не известный</p>

9.	225_4_207 (Fm $\bar{3}$ m)	$[4\ 13\ 15\ 7]$ $16[4^6.6^2]+8[4^6.6^5]+2[4^6.6^8]+$ t-hpr t-can t-toc $+6[4^{12}.6^4.12^2]+[4^{12}.6^8.8^6]+[4^{48}.6^8.8^6.12^{12}]$ t-grc t-unknown-1 t-unknown-2 	 	 Топологический тип: Не известный
10.	225_5_1891 (Fm $\bar{3}$ m)	$[5\ 16\ 18\ 8]$ $20[4^6.6^2]+6[4^8.8^2]+6[4^{12}.12^2]+10[4^6.6^8]+$ t-hpr t-opr t-ffb t-toc $+[4^{12}.6^8.8^6]+[4^{48}.6^{32}.8^6.12^{12}]$ t-grc t-unknown 	 	 Топологический тип: ast-e
11.	227_3_593 (Fm $\bar{3}$ m)	$[3\ 10\ 11\ 6]$ $6[4^6.6^2]+6[4^7.8.10^2]+[4^6.6^8]+2[4^6.6^2.10^6]$ t-hpr t-unknown-1 t-toc t-unknown-2 $+[4^{12}.6^8.8^6]$ t-grc 	 	 Топологический тип: Не известный
12.	166_5_30850739 (R $\bar{3}$ m)	$[5\ 16\ 16\ 6]$ $5[4^6.6^2]+2[4^9.6^2.8^3]+[4^{12}.6^2.8^6]+$ t-hpr t-gme t-cha $+2[4^{15}.6^2.8^9]$ t-aft 	 	 Топологический тип: Не известный

13.	194_4_47045 (P6 ₃ /mmc)	$4[4^6.6^2]+[4^9.6^2.8^3]+2[4^{12}.6^2.8^6]+$ t-hpr t-gme t-cha $+ [4^{15}.6^2.8^9]$ t-aft <i>[4 13 14 6]</i>		 <p>Топологический тип: 4-layered NiAs polytype/chch = 8- layered acs</p>
14.	194_5_1577459 (P6 ₃ /mmc)	$5[4^6.6^2]+3[4^9.6^2.8^3]+[4^{15}.6^2.8^9]+$ t-hpr t-gme t-aft $+ [4^{18}.6^2.8^{12}]$ t-unknown <i>[5 16 17 7]</i>		 <p>Топологический тип: 10-layered acs</p>
15.	194_5_1577965 (P6 ₃ /mmc)	$5[4^6.6^2]+3[4^9.6^2.8^3]+[4^{12}.6^2.8^6]+$ t-hpr t-gme t-cha $+ [4^{21}.6^2.8^{15}]$ t-unknown <i>[5 16 17 7]</i>		 <p>Топологический тип: 10-layered acs</p>

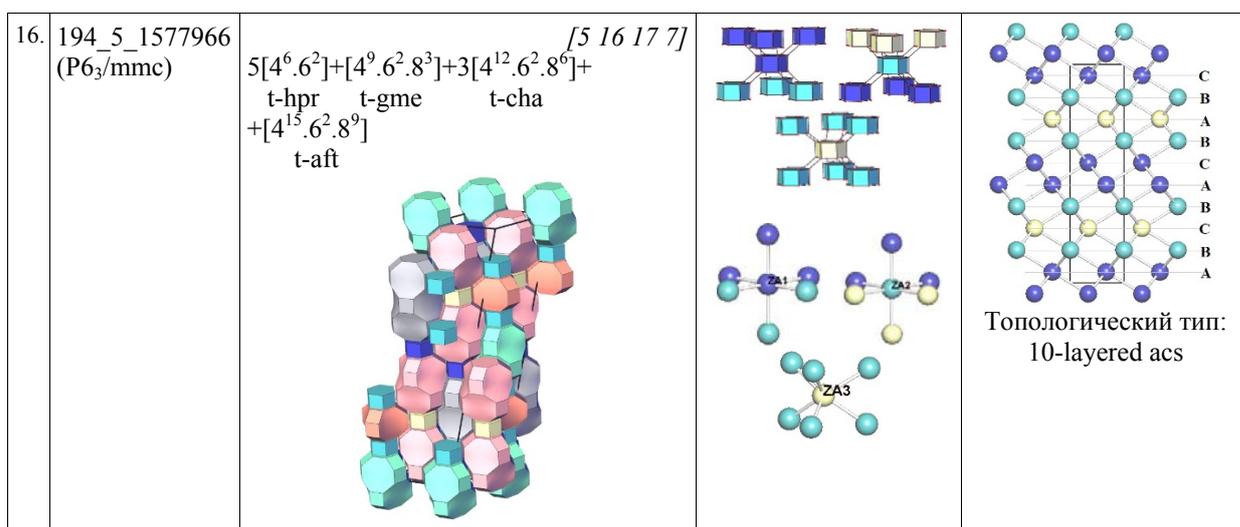


Таблица П.5

Количество топологических типов натуральных тайлов в натуральных тайлингах цеолитов

N*	Цеолиты	Кол-во цеолитов
1	ABW, APC, AWO, CGS, GIS, JOZ, OSO, PUN, SOD, WEI	10
2	ACO, AEI, AFG, AFY, ANA, AST, ATN, ATT, AWW, BCT, BIK, BRE, BSV, CAN, CHA, EPI, ESV, ETR, ITE, JBW, JSN, JSR, JST, LEV, LOS, MEI, MEP, MON, MTF, MTN, NAB, NPO, NPT, NSI, OBW, PHI, RHO, RTE, RTH, RUT, RWY, SAS, SBN, SGT, STW, UEI, YUG, ZON	48
3	AEN, AFR, AFS, AFV, AFX, AHT, ATO, ATS, AVL, BOF, BOZ, BPH, CAS, CDO, CFI, CHI, CZP, DDR, DFT, DOH, EAB, EDI, ERI, FAR, FAU, FRA, GIU, GME, GOO, HEU, IHW, ITW, JSW, KFI, LIO, LIT, LTA, MAR, MAZ, MER, NAT, NON, PAR, RRO, RWR, SAT, SAV, SFE, SFF, SFO, SFW, SIV, SOF, STF, STI, STT, TOL, TON, UOZ, VET	60
4	AEL, AET, AFI, AFN, AFO, AFT, APD, ASV, ATV, CGF, DAC, EMT, FER, IFR, IFY, IFW, IRN, LTJ, MOR, MTT, MVY, NES, OSI, OWE, PON, SAF, SOS, SSY, THO, UFI, VFI, VSV	32
5	DON, EEI, EUO, GON, IFO, IWV, JRY, LAU, LOV, LTL, LTN, MRE, MSO, MTW, OFF, RON, SFN, SVV, SZR, TSC, UOS, USI, WEN	23
6	BEA, BEC, CLO, EON, LTF, MFS, SAO, SBT, SFH, SSO, VNI	11
7	EZT, IRY, ITT, ITV, MSE, OKO, PAU, PCR, RSN, SBE, SBS, SEW, SSF, SVR	14
8	BOG, IRR, ISV, MOZ, POS, TER, UTL	7
9	CON, ITR, IWR, IWS, MEL, MWW, STO	7
10	ITH, MFI, SFG, SFS	4
11	DFO, ITN	2
13	TUN, UWY	2
14	IWW	1
15	SFV	1
16	IMF, ITG, UOV	3

Прим. * количество топологически различных тайлов в цеолитных каркасах.

Количество геометрических типов натуральных тайлов в натуральных тайлингах цеолитов

Δ*	Цеолиты	Кол-во цеолитов
0	ABW, ACO, AEI, AFI, AFN, AFR, AFS, AFV, AFY, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CON, CZP, DAC, DDR, DFT, DOH, EAB, EDI, EEI, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAU, FER, GIS, GME, HEU, IFR, IFW, IFY, IRN, IRR, IRY, ITE, ITG, ITT, ITW, IWR, IWV, IWW, JBW, JOZ, JSN, JSR, JST, KFI, LAU, LEV, LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFS, MON, MOR, MOZ, MSE, MSO, MTF, MTN, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OFF, OKO, OSI, OSO, OWE, PAR, PCR, PHI, POS, PUN, RHO, RON, RRO, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFF, SFO, SGT, SIV, SOD, SOF, SOS, STF, STI, STT, STW, SVV, SZR, TER, TON, TSC, UEI, UFI, UOS, UOZ, UTL, VET, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON	163
1	AEN, AFG, AFT, AFX, AHT, ATV, AVL, CLO, DFO, EMT, GON, IWS, JRY, JSW, MAR, MFI, MTT, MTW, NPT, OBW, RSN, SFE, SFH, SFN, SFS, SFW, SSF, SSY, SVR, THO, USI, VFI	32
2	DON, EON, FAR, FRA, GIU, ISV, ITH, ITR, LIO, MRE, PAU, SFG	12
3	AEL, GOO, IFO, IMF, PON, TOL, UWY	7
4	AFO, IHW, ITN, SSO, TUN	5
5	ITV, SAF	2
6	AET	1
10	UOV	1
31	STO	1
98	SFV	1

Прим. * разница между количеством геометрически не эквивалентных тайлов и количеством комбинаторных типов тайлов для каждого цеолитного каркаса.

Грани тайлов в натуральных тайлингах цеолитов

Размер грани (кольца)	Цеолиты, в тайлингах которых имеется данная грань	Кол-во цеолитов
3	IRR, IRY, ITT, JOZ, LOV, MEI, NAB, NPO, OSO, PUN, RWY, SBN, SOS, VSV, WEI, JSR, JST, NPT, RSN, VNI, OBW, BOZ	22
4	ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFO, IFR, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, ITN, ITR, ITT, ITV, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JOZ, JRY, JSN, JSR, JSW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MRE, MSE, MSO, MTF, MTW, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPT, OBW, OFF, OKO, OSI, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, POS, PUN, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFV, SFW, SGT, SIV, SOD, SOF, SOS, SSF, SSO, SSY, STF, STI, STO, STT, STW, SVR, SVV, SZR, TER, THO, TOL, TSC, TUN, UEI, UFI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON	210
5	BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BRE, CAS, CDO, CFI, CHI, CON, DAC, DDR, DOH, DON, EEI, EON, EPI, ESV, EUO, FER, GON, HEU, IFR, IFW, IHW, IMF, IRN, IRR, IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, ITN, ITR, ITT, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, LTF, MAZ, MEI, MEL, MEP, MFI, MFS, MON, MOR, MRE, MSE, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NES, NON, NSI, OKO, PCR, POS, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFS, SFV, SGT, SOF, SSF, SSO, SSY, STF, STI, STO, STT, STW, SVR, SVV, SZR, TER, TON, TUN, UFI, UOS, UOV, UTL, UWY, VET, VNI, VSV, YUG	103
6	ABW, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EEI, EMT, EON, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIU, GME, GON, GOO, IFO, IFR, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, ITN, ITR, ITT, ITV, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JRY, JSN, JSR, JST, JSW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEL, MEP, MFI, MFS, MOZ, MRE, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWW, NES, NON, NPO, NSI, OFF, OKO, OSI, OWE, PAR, PAU, PCR, PON, POS, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFV, SFW, SGT, SOD, SOS, SSF, SSO, SSY, STF, STI, STO, STT, SVR, SVV, SZR, TER, TOL, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VET, VFI, WEI, WEN, ZON	206

Размер грани (кольца)	Цеолиты, в тайлингах которых имеется данная грань	Кол-во цеолитов
7	IRN, MEI, SFG, STT	4
8	ABW, ACO, AEI, AEN, AFN, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AFY, ANA, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BIK, BOZ, BPH, BRE, CAS, CDO, CGF, CGS, CHA, CLO, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, EAB, EDI, EEI, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EZT, FER, GIS, GME, GON, GOO, HEU, IFW, IFY, IHW, IRN, ITE, ITW, IWW, JBW, JOZ, JSN, JSW, KFI, LEV, LIT, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAZ, MEL, MER, MFS, MON, MOR, MOZ, MTF, NAB, NAT, NPT, NSI, OBW, OFF, OSO, OWE, PAR, PAU, PCR, PHI, PUN, RHO, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SFO, SFV, SFW, SIV, SOS, STI, STW, SVV, SZR, THO, TSC, UEI, UFI, UOS, UOV, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON	128
9	CHI, ITH, ITR, LOV, NAB, NAT, RSN, SOF, STT, VSV	10
10	AEL, AFO, AHT, BOF, BOG, BOZ, CGF, CGS, CHI, CON, DAC, DFO, EUO, FER, HEU, IFW, IRN, ITG, ITH, ITN, ITR, ITT, IWR, IWW, JRY, JST, LAU, LIT, MEL, MFI, MFS, MRE, MSE, MTT, MVY, MWW, NES, OBW, OKO, PAR, PCR, PON, PUN, RON, RRO, SEW, SFF, SFG, SFS, SFV, STF, STI, STW, SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, UOV, USI, UWY, WEI, WEN	65
11	JSR, POS	2
12	AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, IRR, ISV, ITG, ITN, IWR, IWS, IWV, IWW, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, POS, RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, SSF, SSY, STO, UOV, USI, UTL, UWY, VET	66
14	AET, CFI, DON, OSO, SFH, SFN, UTL	7
15	IRY	1
16	IFO, IRY	2
18	ETR, IRR, ITT, VFI	4
20	CLO	1
30	ITV	1

Наиболее распространенные тайлы в цеолитах

Тайл	Формула тайла	Точечная симметрия	Цеолиты	Кол-во цеолитов
t-kah	[6 ³]	mm2 m 2 1	ATS, ATV, AEL, AET, AFO, AHT, DON, EZT, IRR, ITT, *MRE, OSI, RWR, VFI ATV, AEL, AET, AFI, AFO, AHT, APD, BOG, BOF, CON, DFO, DON, IMF, ITH, ITR, IWR, IWS, LAU, MEL, MFI, *MRE, MSO, MWW, POS, SAF, SFS, *SFV, SSF, *STO, TER, TUN, USI, UOV, UWY, VFI ATO, -CHI, IFO, -ITV, MVY, SFH AEN, CGF, IFO, ITG, ITH, ITR, -ITV, IWW, JRY, SEW, SFG, UOV, UWY	54
t-cub	[4 ⁶]	m-3m 32 -4m2 4/mmm 4/m 4	ACO, AST AFY ISV IWS, LTA, UFI ASV, IFY UOZ	34
		3 mmm mm2 m2m 2/m 2m m 2 -1	-ITV BEC, DFO, IRR, ISV, ITT, IWV, IWR, UWY CLO, ITH, IWS, UOV, UWY POS ITR, ITW, SVV, UOS, UTL IRY IRN, ITG, IWW -ITV, STW SOF	
t-pes	[5 ² .6 ²]	mm2 2/m m 2 1	BIK, MFS EEI CAS, CFI, IFW, GON, IMF, NSI, MTT, MTW, SFE, SFN, STF, TON EEI BOG, EUO, IHW, IWV, MFI, NES, OKO, PCR, SFF, SFH, SFS, SSO, SSY, STT, -SVR, TER, UTL, VET	33
t-hpr	[4 ⁶ .6 ²]	6/mmm -6m2 -3m 3m -3 mmm 2/m mm2	MWW, SSF AFT, AFX, EAB, EMT, GME, LTL, OFF, SBS, SSF, -WEN AVL, CHA, ERI, FAU, KFI, LEV, LTN, SAT, SBT, SFW AFT, AFV, AVL, MSO, SFW, TSC ITT SAS, SZR AEI, EMT, SAV MOZ	30
t-tes	[5 ⁴]	-4m2 mm2 m	BEC, IWS, RWR ISV CDO, DAC, EON, FER, ITG, IWW, MFS, MOR, MSE, UOV	28

Тайл	Формула тайла	Точечная симметрия	Цеолиты	Кол-во цеолитов
		2 1	*BEA, EPI, MEL, *SFV IMF, ITN, MFI, OKO, PCR, SFS, *SFV, SSO, -SVR, TUN, UTL	
t-mel	[4.5 ² .6 ²]	mm2 2mm m 1	IRR, ITH, ITR, ITT, IWR, IWS, SSF, UOV, UWY POS BOF, CON, DON, ITH, ITR, ITG, IWW, MEL, MFI, *MRE, MWW, SFG, SFS, *SFV, *STO, UOV, UWY -SVR	25
t-lau	[4 ² .6 ⁴]	-4m2 4/mmm 4mm 422 mm2 m2m 2/m m 1	SAO BCT, OSI IWS ASV, -RON, UOZ DFO, IWR POS ATO, CON, EZT, IFR, IFO, LAU, MSO, TUN ITH, ITR, SEW, UOV, UWY -ITV	24
t-lov	[4 ² .6 ²]	mmm mm2 m 2/m 2 -1	DFT, LOV, RSN AFO, TER AET, AHT, APD, DFO, SAF, *STO, USI, VFI ATV, BOG, AEL, AFI, LAU, OWE, SAF JRY CGF	21
t-can	[4 ⁶ .6 ⁵]	-6m2 3m mm2	AFG, CAN, ERI, FAR, GIU, LIO, LOS, LTL, MAR, OFF, -WEN AFG, FRA, GIU, LIO, LTN, MAR, SAT, SBS, SBT, TOL MOZ	18
t-mtw	[4 ² .5 ⁴ .6 ²]	mmm mm2 2/m m 2 -1 1	BEC, SSF GON, ISV, IWS ITG, MTW, SFN, UOS MSE, UOV *BEA ITN, SFH SSO	15
t-umx	[6 ² .12 ²]	mmm mm2 2/m m 2	GON, SSF BEC, ISV, IWR CON, EZT, IFR, MTW, -RON UOV *BEA, ITG, IWW	14
t-kaa	[6 ² .8 ²]	mmm mm2 2/m -1	BCT, ATN, DFT, GON, LOV, LTL, RSN MEL, MOZ, *SFV APD, OWE -PAR	13
t-nuh	[4.5 ⁶]	mm2 m2m m 2 1	ITH, ITR, UWY POS ITG, IWW, UOV STF IMF, ITN, SFF, TUN	12

Тайл	Формула тайла	Точечная симметрия	Цеолиты	Кол-во цеолитов
t-dmp	[6.8 ²]	mm2 m 1	CAS, -WEN AFN, -LIT, SBE, SBS, SBT, SOS, UOV IWW, LTJ	11
t-toc	[4 ⁶ .6 ⁸]	m-3m -43m -3m 4/m 3m	LTA, SOD FAU, LTN, TSC FAR, LTN IFY EMT, FRA, GIU, MAR	11
t-bru	[4 ² .5 ⁴]	2/m m 2 -1	ITG, IWR, IWW, STI TER, UOV BOG BRE, CON, HEU, RRO	11
t-cor	[4.6 ²]	2 1	GOO AEN, -CHI, GOO, IFO, JRY, JSW, LTJ, MVY, - PAR, PON	10
t-afi	[6 ⁵]	-6 mm2 m 2	AFI, VFI ATV, DON, *MRE AEL, AET, AFO, SAF SFH	10
t-gme	[4 ⁹ .6 ² .8 ³]	-6m2 3m mm2	AFT, AFX, EAB, GME, MAZ, OFF AVL, SFW EON, LTF	10

Цеолиты, содержащие уникальные тайлы

Цеолиты
AEI, AFN, AFR, ANA, APC, APD, ASV, ATS, ATV, AVL, AWO, BEA, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHI, CLO, CON, CZP, DDR, DFO, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, EZT, FAU, GIU, GON, GOO, HEU, IFO, IFR, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, IRY, ISV, ITH, ITN, ITR, ITT, ITW, IWS, IWV, IWW, JOZ, JRY, JSN, JSR, JST, JSW, LAU, LIT, LTF, LTJ, LTN, MEI, MEP, MFS, MOR, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWW, NAT, NES, NON, NPO, NPT, OKO, OSO, OWE, PAR, PAU, PCR, PON, POS, PUN, RON, RRO, RTE, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFE, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SFV, SFW, SGT, SOF, SOS, SSF, SSO, SSY, STF, STI, STO, STT, STW, SVR, SZR, THO, TON, TSC, TUN, UEI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VET, VFI, VNI, WEI, WEN, YUG, ZON

Цеолиты, каркасы которых содержат одинаковые тайлы

Цеолиты	Тайлы, которыми цеолиты отличаются	Одинаковые тайлы
ACO, AFY, AST, STW	t-ste, t-afe, t-trd, t-stw	t-cub
AEI, CHA, LEV, SAS	t-per, t-cha, t-lev, t-sas	t-hpr
AEN, CHI	t-aen, t-chi	t-cor, t-kah
AEL, AET, AFI, AFO, ATV, SAF, VFI	t-odp, t-etn, t-apf, t-odp, t-oop, t-apf, t-kup	t-kah, t-lov, t-afi
AFG, CAN, LOS	t-lio, t-ato, t-los	t-can
AFR, JSN, ZON	t-tti, t-jsn, t-zne	t-ohc
AFX, AVL, EAB, GME, SFW	t-aft, t-avl, t-eab, t-kno, t-sfw	t-hpr, t-gme
ATN, BCT	t-ocn, t-lau	t-kaa
ATT, JBW	t-gsm, t-hes	t-kdq
CAN, NPO	t-can, t-npo	t-ato
DAC, FER	t-dah, t-fer	t-tes, t-dac-1, t-dac-2
ERI, SAT	t-eri, t-niw	t-hpr, t-can
FRA, LIO, TOL	t-toc, t-lio, t-lio	t-can, t-los
FAR, LIO, MAR, TOL	t-toc, t-los, t-toc, t-los	t-can, t-lio
GIU, FAR, FRA, MAR	t-giu, t-lio, t-lio, t-los	t-can, t-toc
MEP, MTN	t-mla, t-mtn	t-red
NPT, OBW	t-npt, t-obw	t-trc
PHI, UEI	t-phi, t-uei	t-oto
RTE, RUT	t-rte, t-rob	t-tte
SFE, TON	t-sfe, t-ton	t-hes, t-pes
STF, SFF	t-wan, t-sff	t-nuh, t-pes

Пары тайлов, наиболее распространенные в тайлингах цеолитов

Тайлы	Кол-во цеолитов	Цеолиты
t-kah, t-mel	23	DON, IRR, ITT, MRE, BOF, CON, ITH, ITR, IWR, IWS, MEL, MFI, MWW, POS, SFS, SFV, SSF, STO, UOV, UWY, ITG, IWW, SFG
t-kah, t-lau	18	EZT, OSI, CON, DFO, ITH, ITR, IWR, IWS, LAU, MSO, POS, TUN, UOV, UWY, ATO, IFO, ITV, SEW
t-kah, t-lov	17	ATV, AEL, AET, AFO, AHT, VFI, AFI, APD, BOG, DFO, LAU, SAF, STO, TER, USI, CGF, JRY
t-kah, t-cub	13	IRR, ITT, DFO, ITH, ITR, IWR, IWS, POS, UOV, UWY, ITV, ITG, IWW
t-kah, t-tes	11	RWR, IMF, IWS, MEL, MFI, SFS, SFV, TUN, UOV, ITG, IWW
t-cub, t-mel	11	IWS, IRR, ITT, IWR, UWY, ITH, UOV, POS, ITR, ITG, IWW
t-cub, t-lau	11	IWS, ASV, UOZ, ITV, DFO, IWR, UWY, ITH, UOV, POS, ITR
t-kah, t-afi	10	ATV, AEL, AET, AFO, DON, MRE, VFI, AFI, SAF, SFH
t-kah, t-nuh	9	IMF, ITH, ITR, POS, TUN, UOV, UWY, ITG, IWW
t-pes, t-tes	9	MFS, IMF, MFI, OKO, PCR, SFS, SSO, SVR, UTL
t-hpr, t-can	9	LTL, OFF, SBS, WEN, ERI, LTN, SAT, SBT, MOZ
t-tes, t-mtw	9	BEC, IWS, ISV, ITG, MSE, UOV, BEA, ITN, SSO
t-tes, t-mel	9	IWS, ITG, IWW, UOV, MEL, SFV, MFI, SFS, -SVR
t-kah, t-bal	8	BOG, CON, IWR, LAU, TER, UOV, ITG, IWW
t-tes, t-mel-1	8	MEL, SFV, IMF, ITN, MFI, SFS, SVR, TUN
t-mel, t-lau	8	ITH, ITR, IWR, IWS, UOV, UWY, POS, CON
t-mtw, t-umx	8	BEC, SSF, GON, ISV, ITG, MTW, UOV, BEA
t-kah, t-umx	7	EZT, CON, IWR, SSF, UOV, ITG, IWW
t-kah, t-bru	7	BOG, CON, IWR, TER, UOV, ITG, IWW
t-cub, t-tes	7	ISV, IWS, BEC, UOV, UTL, ITG, IWW
t-cub, t-nuh	7	UWY, ITH, UOV, POS, ITR, ITG, IWW
t-pes, t-non	7	EEL, EUO, IHW, IWV, NES, OKO, UTL
t-pes, t-hes	7	MTT, MTW, SFE, SFN, TON, SSO, SSY
t-hpr, t-gme	7	AFT, AFX, EAB, GME, OFF, AVL, SFW
t-mel, t-nuh	7	ITH, ITR, UOV, UWY, POS, ITG, IWW
t-lov, t-afi	7	AFO, AET, SAF, VFI, ATV, AEL, AFI
t-bru, t-bal	7	ITG, IWR, IWW, TER, UOV, BOG, CON
t-kah, t-pes	6	BOG, IMF, MFI, SFS, TER, SFH
t-kah, t-fft	6	DFO, ITH, ITR, USI, UWY, SFG
t-kah, t-mel-1	6	IMF, MEL, MFI, SFS, SFV, TUN
t-cub, t-mtw	6	ISV, IWS, BEC, UOV, UOS, ITG
t-cub, t-umx	6	ISV, BEC, IWR, UOV, ITG, IWW
t-cub, t-fvw	6	ISV, BEC, IWR, UOV, ITG, IWW
t-tes, t-umx	6	BEC, ISV, ITG, IWW, UOV, BEA
t-tes, t-nuh	6	ITG, IWW, UOV, IMF, ITN, TUN
t-mel, t-umx	6	IWR, SSF, UOV, CON, ITG, IWW
t-lau, t-umx	6	RON, IWR, CON, EZT, IFR, UOV
t-lau, t-nuh	6	POS, TUN, ITH, ITR, UOV, UWY
t-umx, t-fvw	6	BEC, ISV, IWR, UOV, ITG, IWW
t-umx, t-bal	6	IWR, CON, -RON, UOV, ITG, IWW

Соответствие между PBU и NBU единицами

PBU vs. NBU	Цеолит
bb01=2t-ats	ATS
bb09=2t-cor	CHI
bb14=2t-aen	AEN
bb22=2t-ifr	IFR
bb24=t-isv+2t-una	ISV
bb25=t-fvw+2t-umx+2t-isv+4t-una	ISV
bb26=t-fvw+2t-umx	ISV
bb38=4t-oso	OSO
bb39=4t-cor	PON
bb42=t-mel-1+t-mel-2	MEL, MFI
bb43=2t-mfi-1	MFI
bb48=2t-bik	NSI
bog=t-lov+2t-kah	BOG, DFO, LAU, TER
des=2t-kzd	EDI, NAT, THO
doo=3t-kah+3t-mel	MWW
eun=2t-pes	BOG, CAS, CFI, EUO, GON, MFI, MTW, NES, SFF, STT, TER
gos=3t-cor	GOO
kab=t-lau+2t-kah	ATO, IFR
kdo=2t-kdk+kqc	MFS
kdw=2t-euo	EUO, MON, NES
kdx=2t-pes+t-hes	MTT, TON
kdy=2t-kaj	MON
knu=2t-dmp+2t-kdt	AFN, SBE, SBT
kof=t-mel+2t-kah	MFI
koh=t-oth+2t-kah	ATS
kok=2t-ato	ATO, CAN, DFO, NPO
kom=2t-kaa	GON
kot=t-hes+t-pes	MTW
krf=t-ana+3t-kds	ANA
kyu=2t-cor+4t-kah	AEN
lai=2t-hes	MTT, MTW, TON
zlv=3t-kah	ATO
znc=t-euo+t-znb	VNI
znd=2t-ctn-e	VNI

Соотношения между NBU и PBU

NBU vs. PBU	Цеолит
$2t\text{-bik}=\text{koq}+2[5^2.6]$	BIK
$2t\text{-mfi-1}=\text{kns}+2[5^2.6]$	MFI
$t\text{-awo}=\text{kaq}+\text{bb02}+[8^2.10]$	AWO
$t\text{-bet}=\text{wwt}+[5^2.6]$	BEA, STT
$t\text{-bik}=\text{knp}+[8^2.10]+[5^2.6]$	BIK
$t\text{-bog-1}=\text{knp}+[10^3]$ (t-srs)	BOG
$t\text{-bog-2}=\text{koi}+[5^2.8.12^2]$	BOG
$t\text{-cas}=\text{kum}+2[5^2.6]$	CAS
$t\text{-cfi-1}=\text{hsp}+2[5^2.6]$	CFI
$t\text{-cgf-2}=4\text{iet}+[6^8.8^4]$	CGF
$t\text{-chi}=\text{bb10}+[4^2.5^2.10^2.12]$	CHI
$t\text{-cub}=2\text{iet}=\text{sti}+[4^2.6]=\text{lov}+2[4^2.6]$	CLO, DFO, ISV
$t\text{-dah}=2(\text{koa}+[5^2.6])+\text{ste}$	DAC
$t\text{-dah}=\text{mrd}+2[5^2.6]$	MOR
$t\text{-euo-1}=\text{zly}+4[5^2.6]$	EUO
$t\text{-fer}=\text{frr}+2[5^2.6]$	FER
$t\text{-fny}=3\text{sti}+[6^3.12^2]$ (t-ato)= $3\text{iet}+[4^3.6^3.12^2]=3(\text{lov}+[4^2.6])+\text{t-ato}$	SBS, SBT
$t\text{-heu-1}=2\text{knt}+[5^2.8^2.9^2.10^2]$	HEU
$t\text{-krs}=2\text{iet}+\text{knp}+[8^2.10]$	AFN
$t\text{-kuo}=2\text{sti}+[6^2.8^2]$ (t-kaa)= $2\text{iet}+[4^2.6^2.8^2]=2(\text{lov}+[4^2.6])+\text{t-kaa}$	SBE, STI
$t\text{-mel-1}+t\text{-mel-2}+t\text{-kah}=\text{kuh}+\text{koe}$	MEL
$t\text{-mel-2}=\text{kuh}+[5^2.6.8]$	MEL, MFI
$t\text{-mfs-2}=\text{bb31}+2(\text{koa}+[5^2.6])$	MFS
$t\text{-mtf}=\text{bb32}+2[5^4.6^6.8]$	MTF
$t\text{-mtt}=\text{bb33}+4[5^2.6]$	MTT
$t\text{-mtw}=\text{lau}+2[5^2.6]$	MTW
$t\text{-mtw-1}=\text{bb19}+2[5^2.6]$	MTW
$t\text{-non}=\text{koc}+2[5^2.6]$	EUO
$t\text{-ocn}=2\text{koj}+[6^2.8^2.10^2]$	SBE
$t\text{-ohc}=\text{lov}+\text{kah}+[4^2.6]=\text{iet}+[4.6^3]$	SAO
$t\text{-pen}=2\text{knt}+[5^2.6]+[6.9^2]$ (t-thj)	MFI
$t\text{-pen}=\text{koa}+[5^2.6]+[5^4.8]=\text{kod}+[5^2.6]$	MEL
$t\text{-wgh-1}=\text{sti}+[6.8^2]$ (t-dmp)	OWE
NBU как сумма только PBU	
$t\text{-aww}=2\text{afs}$	SAO
$t\text{-can}=\text{knn}+\text{knr}$	CAN
$t\text{-cgs}=\text{bb08}+\text{kqr}$	CGS
$t\text{-dah}=2\text{zlt}+\text{ste}$	DAC
$t\text{-ohc}=\text{sti}+\text{kah}$	SAO
$t\text{-stt}=\text{mrr}+\text{mrs}$	STT
$t\text{-wwf}=\text{wwt}+\text{kah}$	CON, DON, IFR