

Упорядоченные структуры клатратов как объединения особых геликоидов

77-30569/327112

02, февраль 2012

Талис А. Л., Крапошин В. С., Веселов И. Н., Ронова И. А., Беляев О. А.

УДК 548.1

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
МГТУ им. Н.Э. Баумана
Тверской государственный университет
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

talishome@mail.ru
kraposhin@gmail.com
Igor.veselov@mail.ru
ron@ineos.ac.ru
belayev@polly.phys.msu.ru

Введение

Клатратные соединения представляют собой 3-мерный пространственный каркас, образованный молекулами «хозяина». В этом каркасе выделяются замкнутые полости-клетки, в которых размещаются молекулы «гости» [1]. Важнейшими представителями таких соединений являются газовые гидраты [2], в которых каркас образован молекулами воды, а полости клеток заполняются молекулами газов, в том числе углеводородов, а также интерметаллические клатраты, в которых пространственный каркас образован Ge, Si или Sn, а «гостями» являются некоторые металлы (K, Na, Ba и др.) [3]. Оба этих типа клатратов имеют важное практическое значение. Интерметаллические клатраты с каркасом из Si или Ge рассматриваются как перспективные материалы электроники благодаря особенностям зонной структуры и привлекательным термоэлектрическим свойствам [3]. В форме газогидратов находятся огромные запасы углеводородов (метана). Количество метана, которое газогидраты в себе заключают, во много тысяч раз превосходит его количество в атмосфере. Освобождение молекул метана из клетки «хозяина» и выход их в атмосферу дает вклад в парниковый эффект. Реализация этого парникового потенциала имела бы страшные

последствия для человечества. Наибольшую опасность, представляют газогидраты в зонах вечной мерзлоты, которые уже сейчас находятся в неустойчивом состоянии [4]. Освобождение молекул «гостя» определяется строением и свойствами клеток каркаса, поэтому понимание закономерностей строения клатратов весьма актуально, однако именно здесь классическая кристаллография сталкивается с принципиальными трудностями. Эти трудности не новые, они обусловлены скорее инерционностью мышления. Федоровская (кристаллографическая) группа не отображает структуру, т.е. законы сложения устойчивых атомных (молекулярных) комплексов при заполнении 3-мерного пространства. Совпадение атомных позиций с вершинами некоторых решеток Бравэ в случае простых металлических структур (гранецентрированной кубической типа меди и объемноцентрированной кубической типа вольфрама) создает ложное, но устойчивое представление о том, что кристаллографические группы описывают структуру. Однако разные объединения разных полиэдров могут иметь одну и ту же Федоровскую группу, как это было показано недавно [5]. Координаты атомов (молекул) в структуре, Федоровская группа этой структуры, форма и размеры элементарной ячейки в совокупности полностью описывают структурный тип, но не дают правил выделения строительных единиц этой структуры и законов сложения этих единиц, поэтому в настоящее время в распоряжении исследователей имеется гигантская совокупность структурных типов и полное отсутствие общих закономерностей их строения. Здесь надо отметить, что структурный тип - одно из основных понятий кристаллохимии, - до сих пор не имеет никакого (не только строгого) определения, на что впервые было указано в новом учебнике по кристаллографии [6].

Особенно наглядно отсутствие этих закономерностей проявляется при описании структур клатратов. Действительно, Федоровская группа размножает стартовые полиэдры-полости (рис. 1) глобальными жесткими кристаллографическими движениями 3-мерного евклидова пространства E^3 , которые (в общем случае) не отображают локальную некристаллографическую симметрию этих полиэдров. Например, локальная некристаллографическая пятерная ось додекаэдра, не может быть отображена на уровне федоровской группы. С металлическими структурами имеются те же проблемы: структуры многих интерметаллических соединений образованы икосаэдрами, имеющими ту же группы симметрии, что и додекаэдры (рис. 2). Другими словами, Федоровская группа не может отобразить симметрию никаких структур. Федоровская группа принципиально не способна отобразить и симметрию сосуществования в одном образце частиц фаз с разными кристаллическими

структурами: в сталях сопряженно растут из кристалла ГЦК-модификации железа пластины ОЦК-модификации железа и пластины карбида железа Fe_3C с ромбической решеткой, наблюдалось также многофазное состояние кристаллогидратов, когда в объеме одного образца сосуществовали кристаллогидрат КС-I (кубическая структура–I), КС-II и ТС-I (тетрагональная структура–I) [7].

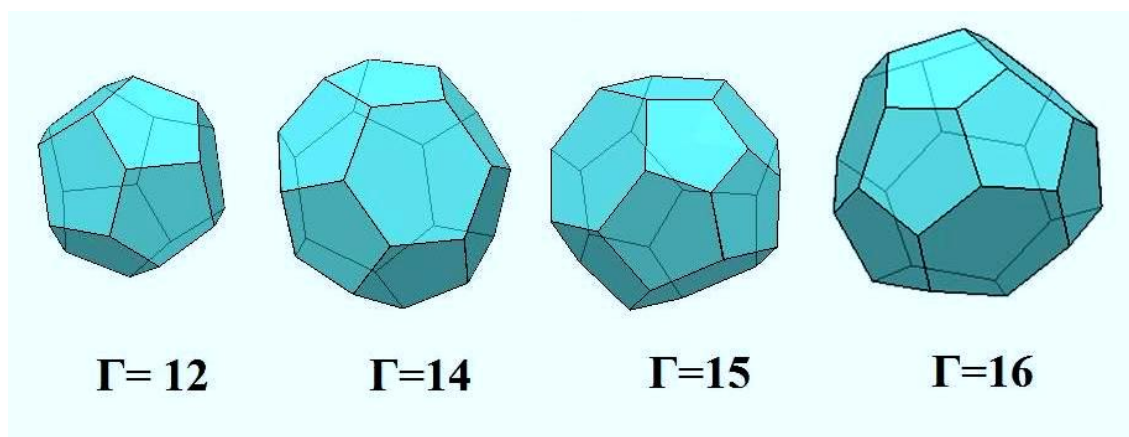


Рис. 1. Полиэдры-полости в структурах клатратов: додекаэдр с пентагональными гранями (число граней $\Gamma=12$) и генерируемые из додекаэдра введением дисклиний полиэдры с разным числом гексагональных граней 2 ($\Gamma=14$), 3 ($\Gamma=15$), 4 ($\Gamma=16$).

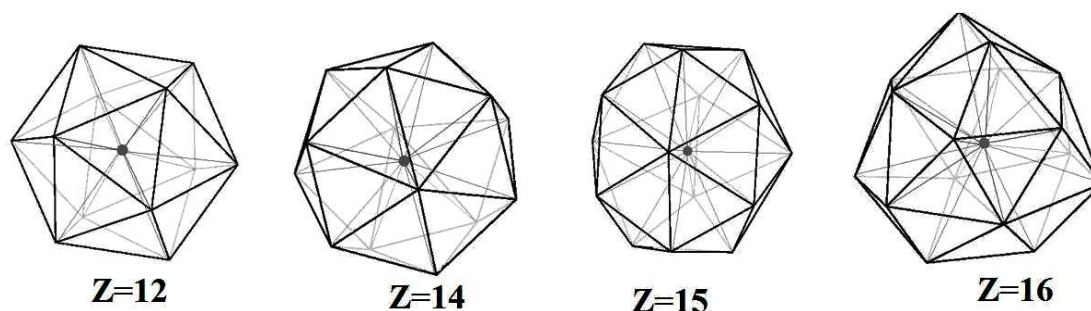


Рис. 2. Полиэдры Франка-Каспера - строительные единицы кристаллических структур интерметаллидов (Z - число вершин) являются дуалями к полостям клатратов, показанных на рис. 1.

Ограниченность аппарата Федоровских групп при описании структуры кристаллических состояний можно кратко сформулировать следующим образом: пространственную решетку можно рассматривать как некий саквояж, в который загружаются различные объединения атомов (кластеры, координационные полиэдры). При этом кластеры выбираются неоднозначно (разумеется, координаты их вершин определяются экспериментально, но ребра между вершинами проводятся произвольно). Однако, положение не совсем безнадежно, математический аппарат, описывающий

заполнение трехмерного пространства полиэдрами давно разработан [8, 9]. В этом разделе математики (алгебраической геометрии и топологии) стартовым состоянием является объединение минимального числа атомов (молекул). В трехмерном пространстве это тетраэдр (симплекс трехмерного пространства). Если присоединять по граням к тетраэдру все тетраэдры, имеющие с ним общую вершину, то вырастить какую-либо структуру в 3-мерном пространстве не удастся: На первом же шаге мы получим икосаэдр, в котором уже нарушено условие равнореберности тетраэдров, а это условие физики взаимодействия атомов одного сорта. На следующем шаге (присоединении к икосаэдру следующей оболочки тетраэдров) искажения ребер нарастают катастрофически, и мы просто не знаем, куда двигаться. Без затруднений тетраэдры объединяются лишь вдоль одной винтовой оси, порождая геликоид бесконечной длины, в котором условия равнореберности сохраняются, а симметрия этого объединения симплексов описывается нецелочисленными винтовыми осями вида L/d , где L, d – целые числа, не имеющие общих делителей. Затем эти одинаковые геликоиды (стержни) объединяются, образуя упорядоченную 3-мерную структуру. В полученной структуре может быть выделена трехмерная решетка, а может быть и нет, это зависит от возможной малой деформации полиэдров, и порядка оси геликоида (число возможных целочисленными и нецелочисленными L/d , конечно и перечислено в [9, 10]). Такой подход позволяет рассматривать решетку как вторичное явление. Таким образом, система конструкций алгебраической геометрии и топологии с единых позиций описывает и кристаллические, и некристаллические структуры. Некристаллические структуры в таком подходе вовсе не являются результатом произвольного внедрения в кристалл тех или иных определенных дефектов, эти структуры столь же закономерны, как и кристаллические.

В [11, 12] было описано применение аппарата алгебраической геометрии для отображения симметрии упорядоченных тетраэдрических и тетракоординированных структур. Одной из основных конструкций этого аппарата является 8-мерная решетка векторов E_8 . В частности, выбор определяемого E_8 набора стартовых полиэдров и допустимых вариантов их склейки гарантирует их допустимую сборку в упорядоченную (как сказано выше, не обязательно кристаллическую) структуру.

При этом нефедоровская симметрия определяемого E_8 преобразования будет заключаться и в самом движении (например, в повороте на определяемый E_8 некристаллографический угол), и в локальности его действия.

Выбор неплоских минимальных поверхностей, средняя кривизна которых равна нулю, вкладываемых в трехмерное евклидовое пространство E^3 , невелик. Если

рассматривать линейчатые (образуемые прямой при вращении вокруг оси) поверхности, тогда единственными минимальными поверхностями являются геликоиды или их фрагменты [13]. Локальная минимальность поверхности (определяющая сохранение объема при малых возмущениях) является важным фактором устойчивости структуры, поэтому для тетракоординированных структур клатратов характерно стремление к разбиению E^3 на полиэдры, которые при фиксированном объеме имели бы минимальную поверхность. На рис. 3-5 приведены примеры геликоидов (стержней из полиэдров), собранных из полостей клатратов

В общем случае, подход [11, 12] определяет сборку полиэдров - полостей клатрата в геликоид или более сложную подструктуру из фрагментов геликоидов. Далее, такие локально-минимальные подструктуры объединяются (по тем же алгебраически и топологически допустимым законам) в упорядоченную 3-мерную структуру. В настоящей работе с помощью данного алгоритма выявлены общие закономерности построения структур клатратов разных типов и связь этих структур со строением некоторых интерметаллидов.

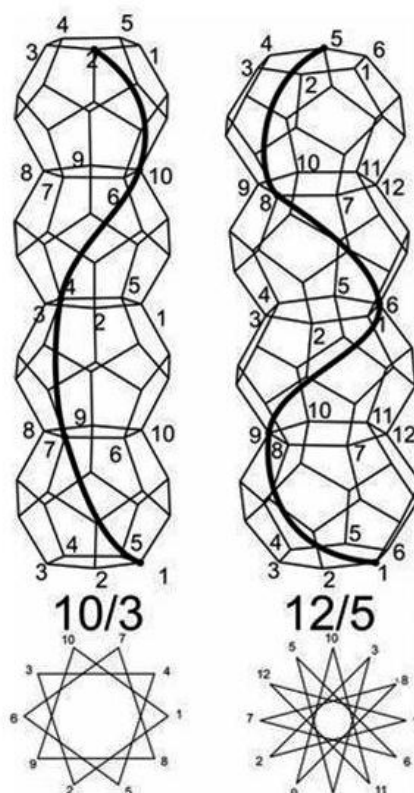


Рис. 3. Стержни из додекаэдров ($\Gamma=12$) и тетракадекаэдров ($\Gamma=14$, две гексагональные грани), обладающие нецелочисленными винтовыми осями $10/3$ и $12/5$ (повороты соответственно на $(360^\circ/10) \cdot 3 = 108^\circ$ и $(360^\circ/12) \cdot 5 = 150^\circ$).

Линейные подструктуры клатратов и их симметрии

Символ Шлефли $\{5, 3\}$ додекаэдра (двенадцатигранника, рис. 1а) – основного полиэдра-полости клатратов означает, что у каждой его вершины сходятся по 3 правильных пентагона $\{5\}$. Пространство E^3 не может быть разбито на додекаэдры, что обуславливает возникновение в клатрате полиэдров-полостей с 14, 15 и 16 гранями: тетра-, пента- и гексакадекаэдров. (рис. 1б, в, г). Аналогом невозможности разбиения E^3 на додекаэдры является невозможность разбиения плоскости E^2 на правильные пентагоны, между которыми не было бы щелей. Однако на погруженной в E^3 сфере S^2 возможно объединение (без щелей) правильных пентагонов $\{5\}$ в додекаэдр $\{5, 3\}$ (рис. 1а). Аналогично на сфере S^3 , погруженной в E^4 , возможно объединение 120 додекаэдров (3 додекаэдра у каждого ребра) в политоп $\{5, 3, 3\}$ – 4-мерный аналог додекаэдра [9].

Если сфера S^2 может быть спроектирована на E^2 , то и S^3 может быть спроектирована в систему торов в E^3 [14]. При таком проектировании общая пятерная ось стержня из додекаэдров совпадает с осью тора, и мы можем определить характерный для газогидратов стержень из додекаэдров как линейную подструктуру $\{5, 3, 3\}$ (рис. 4). Политоп $\{5, 3, 3\}$ обладает и некристаллическими симметриями, в частности, нецелочисленной винтовой осью $10/3$. Эта же некристаллографическая ось наследуется и в стержнях из додекаэдров (рис. 3), которые образуют кристалл клатрата. Рассмотренный пример наглядно показывает необходимость применения конструкций алгебраической геометрии для более полного отображения симметрии подструктур клатратов. В [10, 11] показано, что применение хотя и n -мерных, но все же правильных полиэдров, недостаточно для отображения симметрии даже кристаллов клатратов (не говоря уже об упорядоченных, но не кристаллических структурах).

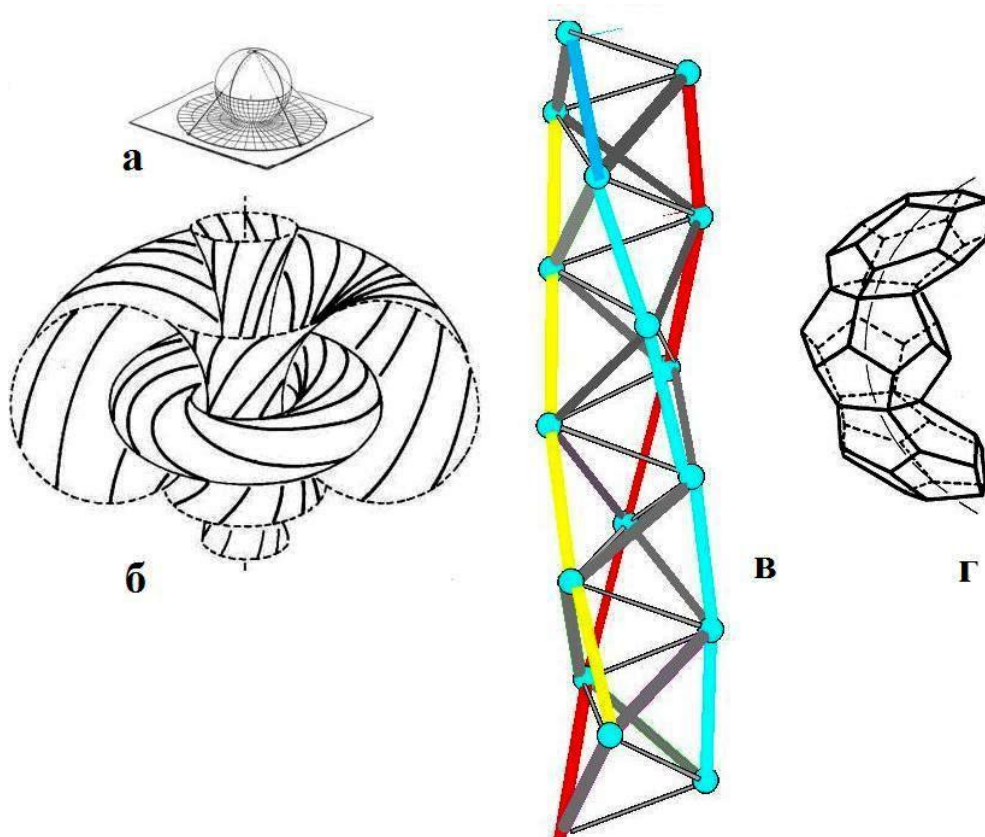


Рис. 4. а) Стереографическая проекция сферы S^2 на плоскость E^2 . б) Проекция сферы S^3 , находящейся в E^4 , в систему коаксиальных торов в E^3 , на которых показаны определенные сечения тора (окружности Вилларсо), проведенные под особым углом к диаметрам тора. в) Стержень из тетраэдров - подструктура политопа $\{3, 3, 5\}$. Синий, желтый и красный геликоиды $10/1$, соответствуют 3-м соседним окружностям Вилларсо при размыкании тора б) в цилиндр. г) Стержень из додекаэдров - подструктура политопа $\{5, 3, 3\}$. Ось стержня соответствует окружности Вилларсо (б).

Предельно упрощая, можно считать, что существуют несколько особых n -мерных наборов векторов (решеток), которые включают в себя кристаллографические решетки в качестве 3-мерного случая. В рамках развиваемого подхода, охват симметрично-возможных упорядоченных структур клатратов обеспечивается экстремально-высокой симметрией решетки E_8 – порядок ее точечной группы (отражений) W превосходит порядок максимальной точечной кристаллографической группы в 14515200 раз [8, 10]. Группа отражений в E^n , порождается n гиперплоскостями $R_1, R_j, \dots, R_n$:

$$R_i^2 = (R_i R_j)^{p_{ij}} = 1, \quad p_{ij} = 2, 3, 4, 5, 6. \quad (1),$$

где $i = 1, 2, \dots, n$. Векторы α_j , перпендикулярные к плоскостям R_j , называются фундаментальными корневыми векторами, которые порождают конечную систему векторов. Пусть h – порядок преобразования Коксетера $w_c = R_1 \dots R_j \dots R_n$ группы

W. Тогда $w_c^h=1$, собственные значения w_c имеют вид $\exp((2\pi i/h) \cdot m_j)$ и определяют вращения на углы $(2\pi/h) m_j$. Целые числа m_j – показатели системы векторов, которые характеризуют решетку и, частности, определяют порядок группы ее симметрии [8, 9].

Система векторов E_8 определяет 240-вершинный 8-мерный полурегулярный политоп Госсета $\{4_{21}\}$ [8], который может рассматриваться как "прафаза" для клатратов и других упорядоченных тетракоординированных и тетраэдрических структур. В [10] был выделен особый класс геликоидов – геликоидов Госсета, винтовые оси которых задают вращение на угол $(360^\circ/L) \cdot d$ и определяются соотношением:

$$L/d = \frac{8}{\gamma_1 \gamma_2} \cdot \frac{I_n}{I_s} \cdot \frac{m_{js} + 1}{m_{js}} \quad (2),$$

где $I_n, I_s = k_{js}(m_{js} + 1) = 8, 12, 14, 18, 20, 24, 30$ - инварианты E_8 ; $\gamma_1, \gamma_2 = 1$ или 2, k_{js} – целое число. Для осей (2) выполняется соотношение $1 \leq d \leq L/2$; подставив в (2) все возможные (по соотношению решетка-подрешетка) значения показателей, получим все симметрично-возможные значения винтовых осей геликоидов (стержней) газогидратов. Геликоиды Госсета топологически устойчивы, т.е. являются структурными реализациями высокосимметричных топологических конструкций, поэтому соотношение (2) объясняет наличие нецелочисленных винтовых осей $10/3$ (поворот на 108°) и $12/5$ (поворот на 150°) в стержнях из додекаэдров и тетракадекаэдров, характерных для кристаллов клатратов (рис. 3).

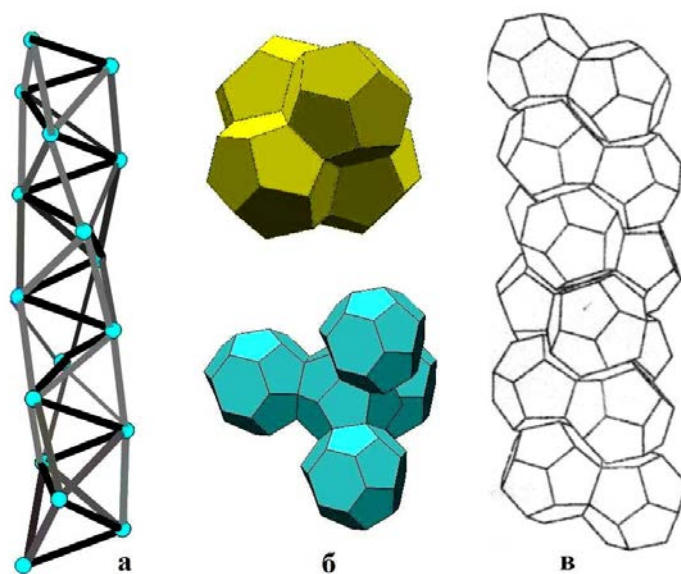


Рис. 5. а) Симплициальный геликоид Кокстера, в котором жирной линией выделен геликоид 30/11; б) тетраэдры из 4 и 5 додекаэдров; в) геликоид 30/11 из додекаэдров.

Подмножество нецелочисленных значений L/d осей геликоидов Госсета, которое находится в интервале от $n-0,5$ до $n+0,5$ (и включает кристаллографическое значение n), назовем семейством Γ_n осей Госсета [12]:

$$\Gamma_n = \{n-0.5 \leq L/d \leq n+0.5\} \quad (3)$$

Соотношение (3) позволяет рассматривать кристаллографическую ось клатрата как целочисленного представителя определенного семейства Γ_n (табл.1).

Таблица 1.

Распределение нецелочисленных осей геликоидов Госсета по кристаллографическим “семействам”.

Ось кристалла	Нецелочисленные оси одного семейства
2	12/5, 7/3, 30/13, 16/7, 9/4, 20/9, 24/11, 15/7, 9/5
3	10/3, 16/5, 28/9, 30/11, 20/7, 14/5, 8/3
4	9/2, 40/9, 30/7, 15/4, 18/5
6	40/7, 28/5

Дуальным к политопу $\{5, 3, 3\}$ является политоп $\{3, 3, 5\}$, который обладает той же симметрией и представляет собой разбиение сферы S^3 на 600 правильных тетраэдров по алгоритму “20 правильных тетраэдров у каждой вершины”. При этом происходит разбиение “экваториального тора” сферы S^3 на 30 правильных тетраэдров, вершины которых принадлежат многоугольнику Петри политопу $\{3, 3, 5\}$. В E^3 данное объединение 30 правильных тетраэдров вкладывается в геликоид Коксетера, определяемый осью 30/11 [8, 9]. Тетраэдр - симплекс E^3 , поэтому геликоид Коксетера является примером симплектического многообразия. Все такие многообразия локально изоморфны, что существенно упрощает их сборку. В нечетномерном пространстве E^3 симплектических структур нет, тогда как в четырехмерном пространстве они легко строятся, в частности, в форме подструктур политопу $\{3, 3, 5\}$ [12].

Геликоид 30/11 образуют ребра, принадлежащие трем тетраэдрам симплициального геликоида Коксетера. Ребра, принадлежащие двум тетраэдрам 30/11, образуют два геликоида -15/4, тип хиральности которых (определяемый знаком минус) противоположен 30/11. Ребра, принадлежащие только одному тетраэдру, образуют три геликоида 10/1 (рис. 46). Вершинами геликоида -15/4 являются взятые через одну

вершины геликоида 30/11 (рис. 6а). Аналогично, при взятии вершин геликоида -15/4 через одну, получаем геликоид $-15/8=15/7$ и т.д. [12].

Объединение линейных подструктур газогидратов в упорядоченную тетракоординированную структуру.

Топологические закономерности сборки симплициальных структур [12] определяют и возможность объединения линейных подструктур газогидратов в упорядоченную тетракоординированную структуру. Для этого необходимо построить топологически допустимую симплициальную структуру, представляющую собой объединение линейных подструктур из тетраэдров. Далее (если возможно) необходимо достроить ее до объединения икосаэдров. Затем каждому икосаэдру поставить в соответствие его дуаль (додекаэдр) и рассмотреть реализуемость в E^3 полученной дуальной структуры. Рассмотрим соответствующие примеры.

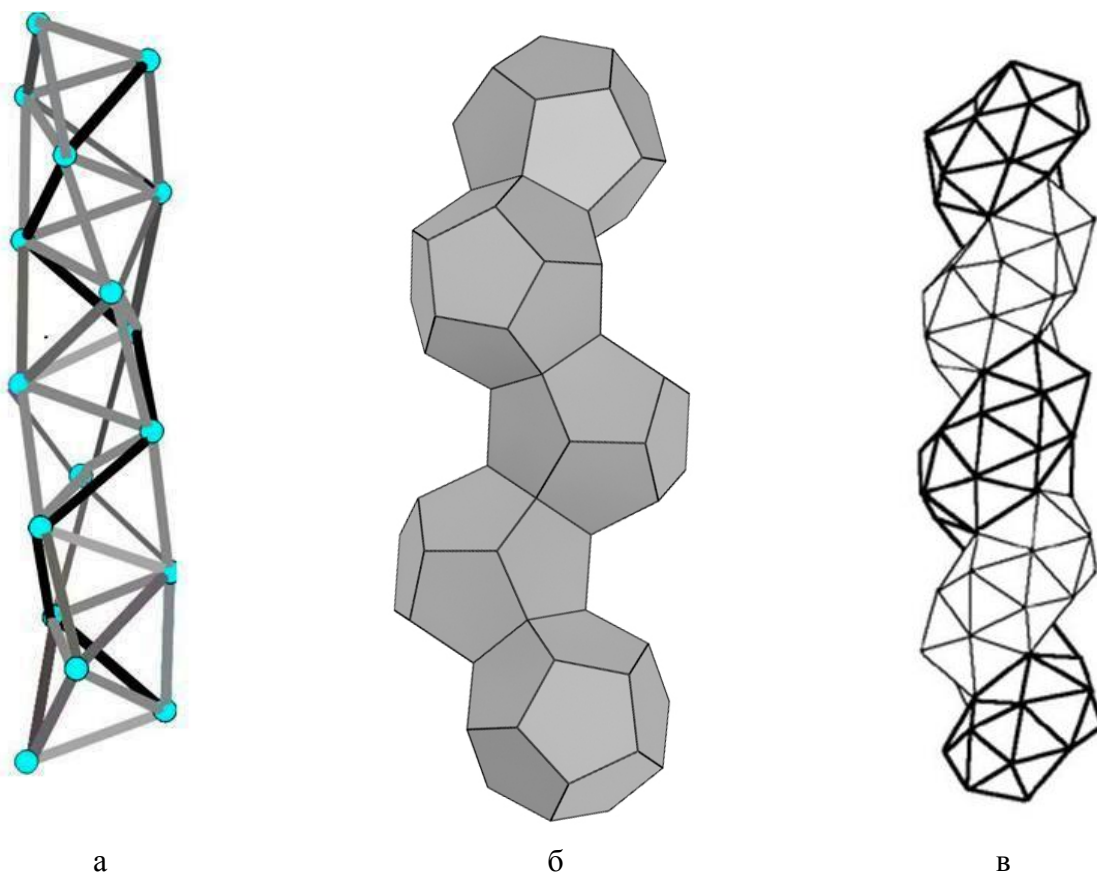


Рис. 6. а) Симплициальный геликоид Коксетера в котором жирной линией выделен геликоид 15/4 ; Геликоиды с осью 15/4 (вращение на 96°) из идеальных икосаэдров (б) и додекаэдров (в)

Симплициальный геликоид 30/11 (рис. 5а) можно достроить до геликоида из икосаэдров, для чего каждую его вершину надо назначить центром икосаэдра, т.е. центром объединения 20 тетраэдров в одной вершине. Но объединенные таким образом икосаэдры оказываются сильно деформированными (из-за требования объединения тетраэдров по граням). Однако, если выполнить построение дуали к каждому икосаэдру, т.е. заменить икосаэдр додекаэдром, то каждая вершина симплициального геликоида окажется общей вершиной четырех идеальных додекаэдров, объединенных по граням, а центры этих додекаэдров сами образуют правильный тетраэдр. На рис. 5б показаны два таких объединения додекаэдров, которые могут быть достроены до геликоида 30/11 из деформированных додекаэдров (рис. 5в). Деформации определяются требованием объединения додекаэдров по граням. Если в геликоиде 30/11 использовать только каждую вторую вершину, т.е. перейти от геликоида 30/11 к геликоиду 15/4 (рис. 6а), то необходимые для сборки по граням деформации уменьшаются. Если каждую вершину геликоида 15/4 назначить центром икосаэдра, то получится геликоид из икосаэдров (рис. 6б). В дуальном ему геликоиде 15/4 из додекаэдров (рис. 6в) деформации додекаэдров будут меньше, чем в геликоиде 30/11 из додекаэдров (рис. 5в). Интересно, что в некоторых кристаллических структурах реализуются именно геликоиды 15/4 из икосаэдров, где деформации понижены. Геликоиды из икосаэдров, подобные показанному на рис. 6б геликоиду 15/4, можно выделить вдоль всех трех осей $\langle 100 \rangle$ кубической кристаллической структуры β -модификации Mn [15] (см. рис. 7а). В β -модификации марганца икосаэдры геликоида 15/4 (вращение на угол $96^\circ = 2\pi \cdot 4/15$) деформированы так, что образуется геликоид с кристаллографической винтовой осью 4_1 (вращение на 90°). Это отображает принадлежность оси 15/4 к семейству 4 (табл.1). Дуальной к β -Mn является кубическая структура клатрата IX (рис.7б), которая обладает той же Федоровской группой $R4_132$, и представляет собой объединение геликоидов с кристаллографической винтовой осью 4_1 из додекаэдров [16]. Существование в реальных кристаллических веществах двух взаимно дуальных структур, определяемых геликоидом 15/4, подтверждает правильность избранного нами подхода к описанию структур.

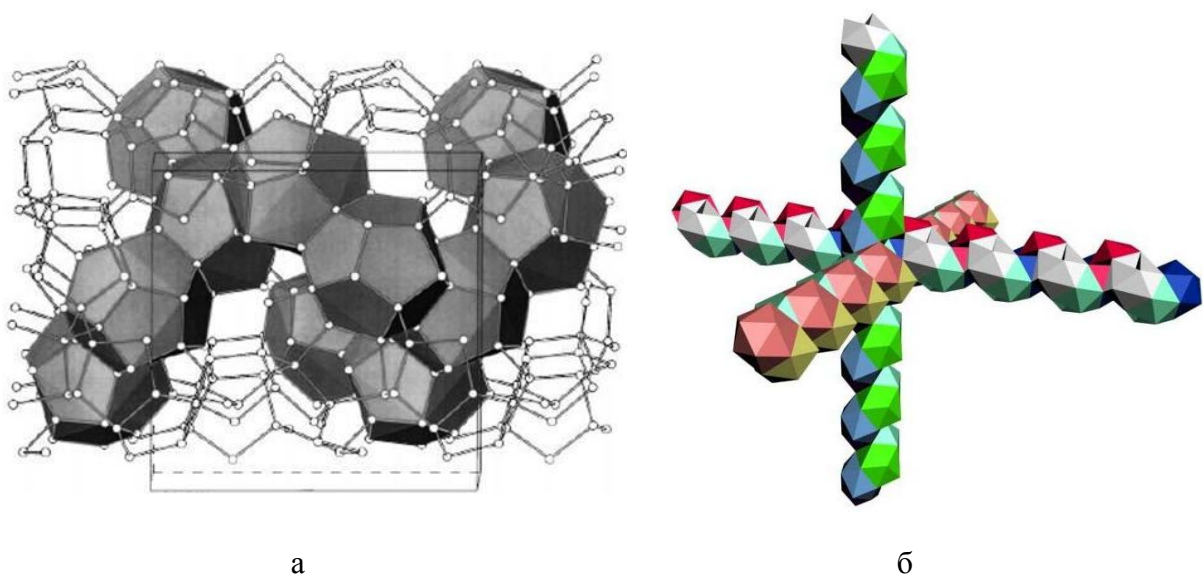


Рис. 7. а) Три геликоида 15/4 из икосаэдров, генерирующих кубическую структуру β -Mn. б) Дуальная к β -Mn структура клатрата IX ($\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$), которую образуют геликоиды 15/4 из додекаэдров. Обе структуры имеют пространственную группу $P4_132$.

Геликоид 15/4 из регулярных додекаэдров (каждый из которых граничит по грани с предыдущим и последующим) является подструктурой политопа $\{5,3,3\}$, определяемого E_8 . При выпрямлении в E^3 этот геликоид деформируется благодаря незначительной деформации ребер додекаэдров. Аналогично, геликоид 15/4 из регулярных икосаэдров (рис. 4б) является подструктурой политопа $\{3,3,5\}$, дуального политопу $\{5,3,3\}$ и также определяемому E_8 . Выпрямление геликоида 15/4 из икосаэдров в E^3 также осуществляется деформацией ребер икосаэдров до получения той же винтовой оси 4_1 .

Симметрия политопа $\{3,3,5\}$ предписывает существование в структуре β -Mn также геликоида из икосаэдров, объединенных по треугольным граням, с осью геликоида, ориентированной вдоль тройной оси $\langle 111 \rangle$ кубической решетки. Такая спираль была нами действительно найдена (см. рис. 8).

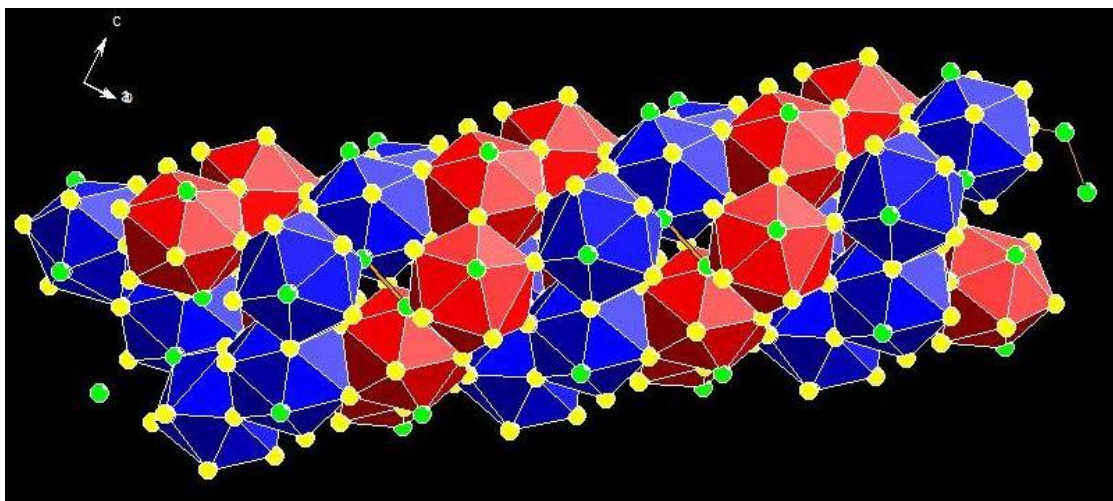


Рис. 8. Геликоиды с винтовыми осями 3_1 из объединяемых по граням икосаэдров в кубической структуре β -Mn. Ось геликоида параллельна $\langle 111 \rangle$.

Помимо обычных геликоидов из симплициальных многообразий могут быть собраны и расширенные геликоиды, например, симплициальный геликоид может быть обвит геликоидом $15/4$ из тетраэдров. В результате возникает геликоид $15/4$ из граничащих по вершинам тетраэдров, который обвивает симплициальный геликоид (рис. 9а). Замена в нем каждого тетраэдра на 4 или 5 додекаэдров (рис. 3в) приведет к расширению геликоида, показанного на рис. 5в.

В кристалле с группой $P4_132$ геликоид $15/4$ из додекаэдров можно рассматривать и как результат действия локальных зеркальных плоскостей, каждая из которых отображает данный додекаэдр в соседний и сохраняет их общую грань (рис. 6в.). Не вдаваясь в математические детали [11], отметим, что эти плоскости определяются плоскостями группы W задаваемой (1). При выборе других локальных плоскостей из той же группы могут быть получены зигзагообразные, тороидальные и другие объединения фрагментов геликоидов из додекаэдров [17]. Например, на рис. 9б. показана сборка двух симплициальных комплексов (объединений тетраэдров), посредством плоскости отражения, а на рис. 9в. соответствующее ему объединение стержней из додекаэдров. Таким образом, использование приведенных в табл. 1 осей и закономерности сборки симплициальных комплексов позволяют получить топологически устойчивые объединения фрагментов геликоидов из додекаэдров. Линейные подструктуры из других полиэдров-полостей газогидратов, могут быть получены из таких додекаэдрических подструктур при введении соответствующих дисклиний в додекаэдры [18].

В качестве примера ограниченности классической кристаллографии во введении рассматривалось объединение кристаллогидратов КС-I (кубической структуры-I), КС-II и ТС-I (тетрагональной структуры-I) по когерентной границе [6]. В рамках развиваемого подхода структура когерентной границы может быть выведена следующим образом: сначала необходимо по табл.1. установить геликоиды Госсета, которые принадлежат к семейству данной кристаллографической оси. В кристалле такие геликоиды реализоваться не могут, но это может стать возможным за счет деформаций в пограничном слое. Дальнейшее образование когерентной границы может потребовать заполнения пустот линейными подструктурами, принципы построения которых были рассмотрены в данном разделе.

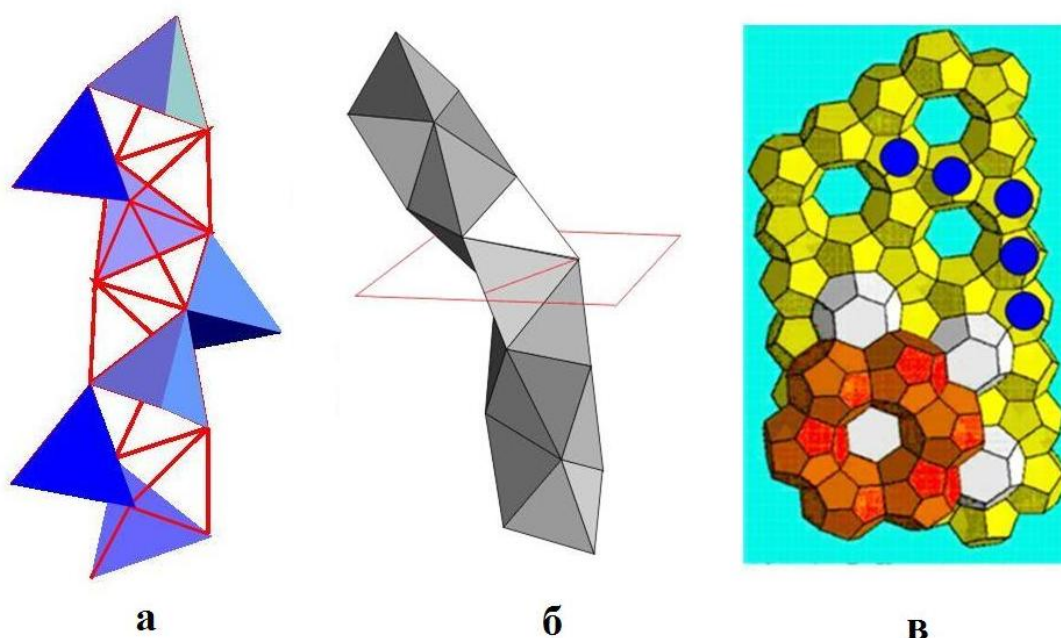


Рис. 9. а) симплициальный геликоид обвивает геликоид $15/4$ из тетраэдров; б) объединение фрагментов двух симплициальных геликоидов плоскостью симметрии; в) Заполнение пространства полиэдрами - полостями клатратов: додекаэдрами (желтые 12-гранники), тетракадекаэдрами (белые 14-гранники) и пентакадекаэдрами (красные 15-гранники). Синими кружками отмечены два стержня из додекаэдров, отображаемые друг в друга плоскостью симметрии

Заключение

Геликоид – это единственная линейчатая минимальная поверхность, которая вкладывается в 3-мерное евклидово пространство E^3 и ограничивает объем, устойчивый к малым возмущениям. Одним из путей образования в E^3 упорядоченной

структуры является объединение линейных подструктур из фрагментов геликоидов (стержней), винтовые оси которых изначально не обязаны быть кристаллографическими. Возможность такой сборки геликоидов предполагает существование определенной высокосимметричной (охватывающей) конструкции, которая определяла бы как геликоиды, так и закон их сборки. В простейшем случае, когда охватывающей конструкцией является Федоровская группа, получаем сборку в кристалл геликоидов с кристаллографическими осями. Если такой охватывающей конструкцией является 8-мерная решетка E_8 , то ее подструктуры можно соотнести с топологически устойчивыми геликоидами особого класса - геликоидами Госсета, которые определяются только инвариантами (показателями) решеток. Принадлежность и кристаллографических осей к геликоидам Госсета, позволяет рассматривать их как целочисленных представителей определенных семейств геликоидов Госсета.

Политоп $\{5,3,3\}$ можно рассматривать как 4-мерную прафазу для клатратов. Дуальным к нему является политоп $\{3,3,5\}$, который представляет собой разбиение сферы S^3 на 600 правильных тетраэдров. Тетраэдр - симплекс E^3 , поэтому подструктуры $\{3,3,5\}$ являются симплектическими многообразиями, что существенно упрощает их сборку. В нечетномерном пространстве E^3 симплектических структур нет, тогда как в четырехмерном пространстве они могут быть легко построены, после чего отображены в E^3 . Таким образом, объединению фрагментов геликоидов Госсета из объединений тетраэдров (симплициальных комплексов) гарантирована топологическая устойчивость в E^3 . Получение соответствующих объединений икосаэдров, позволяет перейти (по дуальности политопов) к упорядоченному объединению фрагментов геликоидов Госсета из додекаэдров. Переход к конкретным структурам клатратов может быть осуществлен переходом от додекаэдра к соответствующим полиэдрам-полостям. В силу дуальности политопов данный алгоритм может быть применен и для отображения симметрии упорядоченных тетраэдрических (симплициальных!) структур металлических фаз. Выше было указано существование дуальных структур, определяемых геликоидом одной вращательной симметрии $15/4$, именно структуры β -Mn и клатрата IX. Здесь надо отметить, что это не экзотические, а широко распространенные структуры. В структурах многих высоколегированных нержавеющей сталей, содержащих тугоплавкие металлы, встречается т.н. ψ -фаза, изоморфная β -Mn [19], но присущая этой фазе икосаэдрическая спираль встречается не только в металлических структурах. В суперионном проводнике с наибольшей при комнатной температуре ионной проводимостью $RbAg_4I_5$ отрицательные ионы иода

образуют икосаэдрические геликоиды вдоль трех осей кубической решетки, т.е. в точности подструктуру β -Mn [20].

Таким образом, действующие в кристаллических структурах целочисленные (кристаллографические) оси следует рассматривать лишь как представителей семейства нецелочисленных осей, наиболее полно отображающих строение этих структур. Не случайно, что лишь с привлечением понятия нецелочисленной оси Лайнус Полинг смог интерпретировать рентгеновские экспериментальные данные и расшифровать строение α -спирали в белковых структурах.

Выводы.

1. Симметрия кристалла клатрата может быть адекватно отображена в рамках аппарата, основанного на конструкциях алгебраической геометрии и топологии, а не Федоровской кристаллографической группой.
2. Основой описания тетраэдрических и тетракоординированных структур в рамках предлагаемого аппарата является объединение геликоидов (стержней) из полиэдров – полостей. Решетка кристалла возникает лишь как вариант объединения геликоидов.
3. Геликоид (стержень) с кристаллографической винтовой осью определен как представитель ограниченного подмножества геликоидов с нецелочисленными винтовыми осями. К их числу принадлежат и геликоиды из тетраэдров, которые определяют линейчатые минимальные поверхности, ограничивающие объем, устойчивый к малым возмущениям.
4. Объединение геликоидов из тетраэдров (или объединений тетраэдров) реализуется по алгебраически и топологически допустимым законам, которые обеспечивают сохранение минимальности поверхности и для возникающего объединения. Структура, дуальная этому объединению, уже может быть объединением линейных подструктур клатратов в упорядоченную (не обязательно кристаллическую) трехмерную структуру.
5. Кристаллические структуры клатратов и интерметаллидов являются примерами реализации данного алгоритма, а входящие в группу симметрии этих кристаллов целочисленные поворотные оси являются представителями семейства нецелочисленных осей. В частности, в структурах клатратов I и II можно выделить действие осей $10/3$ и $12/5$, в клатрате IX действует ось $15/4$.
6. Структура клатрата IX ($\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$) впервые определена как дуальная к структуре β -Mn: объединение додекаэдров вокруг оси $15/4$ в клатрате IX в результате дуального

преобразования порождает объединение геликоидов из икосаэдров с той же осью в структурах β -Mn и суперионика RbAg₄I₅.

Авторы выражают глубокую признательность М.И. Самойловичу за интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00740-а, 11-02-00296-а) и программы ОХНМ РАН ОХ-О6, а также Миннауки РФ в рамках «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 16.523.11.3010.

Список литературы.

1. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы/Ж.-М. Лен; Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1998. – 334 с.
2. L. Pauling and R. E. Marsh// Proc. Natl. Acad. Sci.; S.A. , 1952.-V.36.- P. 112.
3. S. Bobev, S. C. Sevov, Clathrates of Group 14 with Alkali Metals: An Exploration//Journal of Solid State Chemistry, (2000). - V.153.- P.92-105.
4. Колесов Д.В, Ронова И.А., Талис А.Л., Яминский И.В, Терещенко Г.Ф. Газовые гидраты – объект исследования и применения //Наноиндустрия . 2010.- №1.- С.20-23
5. Delgado Friedrichs O., Dress A. W. M., Huson D. H., Klinowski J., Mackay A. L. Systematic enumeration of crystalline networks//Nature , 1999. V.- 400. –P. 644-647.
6. Кристаллография /Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев, М.: Изд. физ-мат. литературы, 2000.- 496 с.
7. Walsh M.R., Koch C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T. Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth // Science. 2009. -V. 326. - P. 1095 - 1098 .
8. Упаковки шаров, решетки и группы. Т.1/ Дж. Конвей, Н.Слоэн, М.: Мир, 1990.- 415с.
9. Regular polytopes/Н. S. M. Coxeter, New York: Dover, 1973. - 321 p.
10. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E_8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов//Кристаллография, 2007. - Т.52. - С.599-606.
11. A Foundation for the theory of symmetry of ordered nanostructures/ M. I. Samoylovich, A. L. Talis, M.: Central Research Technological Institute "Technomash", 2007.- 290 p.

12. Самойлович М. И., Талис А.Л. Топологические структурные элементы, локальный подход и упорядоченные трехмерные структуры // Высокие технологии в промышленности России: матер. XVII межд. конф. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. С. 425–438.
13. Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей/ А.А. Тужилин, А.Т. Фоменко, М.: Наука, 1991. - 175 с.
14. Mosseri R., Di Vincenzo D.P., Sadoc T.F., Brodsky M.H. Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors//Phys. Rev. B, 1985.- V.32. - P.3974–4000.
15. Kraposhin V.S., Talis A.L., Samoylovitch M.I. Axial (helical) substructures determined by the root lattice E8 as generating clusters of the condensed phases// Journal of Non-Crystalline Solids, 2007.- V.353.- P. 3279–3284.
16. Fukuoka H., Iwai K., Yamanaka S., Abe H., Yoza K., Häming L., Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate, Ba₂₄Ge₁₀₀//Journal of Solid State Chemistry, 2000 - V. 151.- P.117-121.
17. Самойлович М.И., Талис А.Л. Симметричные особенности магнитных подсистем кристаллических мультиферроиков//Высокие технологии в промышленности России: матер. XVII межд. конф. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. С. 18–30.
18. Nelson D.R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses// Phys. Rev B, 1983. - V.28. - P.5515–5535.
19. Нержавеющие стали/ Ф.Ф. Химушин, М.: Металлургия, 1967. 798 с.
20. Geller S. Crystal structure of the solid electrolyte RbAg₄I₅ //Science, 1967. V.157. P. 310-312.

Ordered structures of clathrates as combinations of special helicoids

77-30569/327112

02, February 2012

Talis A.L., Kraposhin V.S., Veselov I.N., Ronova I.A., Belyaev O.A.

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences
(INEOS RAS)

Bauman Moscow State Technical University

Tver State University

Lomonosov Moscow State University

talishome@mail.ru

kraposhin@gmail.com

Igor.veselov@mail.ru

ron@ineos.ac.ru

belayev@poly.phys.msu.ru

The symmetry of a clathrate crystal can be adequately displayed within the apparatus based on constructions. The apparatus of algebraic geometry and topology was proposed for fundamental description of tetrahedral and tetra-coordinated structures. Such a description allows to represent any structure as a combination of helices (rods) consisting of polyhedrons i.e. cavities of clathrates or coordination polyhedrons of intermetallic semiconductors. The crystal lattice can arise only as a variant of such a combination. Crystal structures of clathrates (gas-hydrates and intermetallic semiconductors) are described as a combination of helicoids with nonintegral swivelling axes $10/3$, $12/5$ и $15/4$. The structure of clathrate IX ($\text{Ba}_{24}\text{Ge}_{100}$) for the first time was determined as dual to the β -Mn structure.

Publications with keywords: [structure](#), [clathrates](#), [gaseous hydrates](#), [algebraic geometry](#), [helix](#), [symmetry](#), [rotational axis](#)

Publications with words: [structure](#), [clathrates](#), [gaseous hydrates](#), [algebraic geometry](#), [helix](#), [symmetry](#), [rotational axis](#)

Reference

1. Zh.-M. Len, Supramolecular chemistry: Concepts and perspectives, Novosibirsk, Nauka, Sib. Predpriiatie RAN, 1998, 334 p.
2. L. Pauling, R. E. Marsh, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 38 (1952) 112–118.

3. S. Bobev, S. C. Sevov, Clathrates of Group 14 with Alkali Metals: An Exploration, *Journal of Solid State Chemistry* 153 (1) (2000) 92-105.
4. Kolesov D.V, Ronova I.A., Talis A.L., Iaminskii I.V, Tereshchenko G.F., Gas hydrates are the object of research and application, *Nanoindustriia* 1 (2010) 20-23.
5. Delgado Friedrichs O., Dress A. W. M., Huson D. H., Klinowski J., Mackay A. L., Systematic enumeration of crystalline networks, *Nature* 400 (6745) (1999) 644-647.
6. E.V. Chuprunov, A.F. Khokhlov, M.A. Faddeev, *Crystallography*, Moscow, Izd. fiz-mat. literatury, 2000, 496 p.
1. 7.Walsh M.R., Kosh C.A., Sloan E.D., Sum A.K., Wu D.T., Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth, *Science* 326 (2009) 1095 - 1098 .
7. Dzh. Konvei, N.Sloen, *Sphere packings, lattices and groups*, Vol. 1, Moscow, Mir, 1990, 415 p.
8. H. S. M. Coxeter, *Regular polytopes*, New York, Dover, 1973, 321 p.
9. Samoilovich M.I., Talis A.L., Gosset helicoids. I. 8-dimensional crystallographic lattice E8 and determined its crystallographic, and quasicrystallographic, and nonintegral screw axis of helicoids, *Kristallografiia* 52 (2007) 599-606.
10. M. I. Samoylovich, A. L. Talis, *A Foundation for the theory of symmetry of ordered nanostructures*, Moscow, Central Research Technological Institute "Technomash", 2007, 290 p.
11. Samoilovich M. I., Talis A.L., Topological structural elements, the local approach and ordered the three-dimensional structure, in: *Proc. Of the XVII international conference on High technologies in industry of Russia*, Moscow, MGTU im. N. E. Bauman - BMSTU, 2011, pp. 425–438.
12. A.A. Tuzhilin, A.T. Fomenko, *Elements of geometry and topology of minimal surfaces*, Moscow, Nauka, 1991, 175 p.
13. Mosseri R., Di Vincenzo D.P., Sadoc T.F., Brodsky M.H., Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3974–4000.
14. Kraposhin V.S., Talis A.L., Samoylovitch M.I., Axial (helical) substructures determined by the root lattice E8 as generating clusters of the condensed phases, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (32-40) (2007) 3279–3284.
15. Fukuoka H., Iwai K., Yamanaka S., Abe H., Yoza K., Häming L., Preparation and Structure of a New Germanium Clathrate, Ba₂₄Ge₁₀₀, *Journal of Solid State Chemistry* 151 (1) (2000) 117-121.
16. Samoilovich M.I., Talis A.L., Symmetry features of the magnetic subsystem of crystal multiferroics, in: *Proc. Of the XVII international conference on High technologies in industry of Russia*, Moscow, MGTU im. N. E. Bauman - BMSTU, 2011, pp. 18–30.
17. Nelson D.R., Order, frustration, and defects in liquids and glasses, *Phys. Rev B* 28 (1983) 5515–5535.
18. F.F. Khimushin, *Stainless steel*, Moscow, Metallurgii, 1967, 798 p.