



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. Ломоносова  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

# Курсовая работа

**Кондриковой Александры Павловны**

**Многогранники Франка-Каспера**

**Заведующий кафедрой:**

Профессор, д.х.н.

Н.Н. Еремин

**Научные руководители:**

Профессор, д.х.н.

Н.Н. Еремин

Москва

2016г.

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Определения и принципы.....	3
Глава 2 . Многогранники с треугольными вершинами.....	5
§2.1. Координационное число.....	6
§2.2. Топология многогранников с треугольными вершинами.....	8
§2.3. Подробная геометрия четырех специальных координационных оболочек.....	11
Глава 3. Комбинация нормальных координационных оболочек.....	13
§3.1. Основные структурные единицы.....	13
§3.2. Расслоение в структурах с нормальной координацией.....	15
Заключение.....	19
Список литературы .....	20

## **Введение.**

В природе существует множество различных типов кристаллических решёток. Кристаллическими решётками веществ называется расположение частиц (атомов, молекул или ионов) в строго определённых точках пространства, именуемых узлами кристаллической решётки.

Как мы знаем, в случае плотнейшей упаковки наибольшим координационным числом может являться число 12, однако учёные открыли очень большую группу кристаллических структур, которые слагаются по принципу плотной упаковки, но где атомы имеют координационные числа 14, 15 и 16 за счёт выполнения различных условий. Эта группа сложных структур, называемая многогранниками Франка-Каспера, будет рассматриваться в данной работе.

Многогранники Франка-Каспера или топологически плотноупакованные многогранники являются составляющими одной из самых крупных групп соединений интерметаллидов, известной своими сложными кристаллическими структурами и довольно плохо изученными физическими свойствами. Данный тип многогранников относят к классу квазикристаллов. Очень сложная, зачастую нестехиометрическая структура этих полиэдров очень интересует учёных как объект для подробного рассмотрения и теоретических расчётов. Одной из главных особенностей многогранников Франка-Каспера является их способность вмещать в себя очень большое количество вариаций компоновки атомов путём «перемешивания» в себе различных типов кристаллических структур.

## **ГЛАВА 1. Определения и принципы.**

Каспер обратил внимание на то, что некоторое количество сравнительно сложных структур, особенно структур сплавов переходных металлов, может рассматриваться как определённые геометрические условия для плотнейшей упаковки в большей степени, чем они реализованы. Плодотворным подходом для доказательства этого факта является рассмотрение координационных сфер вокруг индивидуальных атомов, которые (сферы) доказывают их соответствие определённому ограниченному числу типов. Количество тетраэдрических групп четырёх сфер было подсчитано как очень приблизительный критерий эффективности в плотнейших упаковках, было обнаружено, что предпочтительными координатами являются те, которые образуют группы треугольников на поверхности сферы, и, следовательно, тетраэдрические группировки троек атомов вместе с центральным атомом

в координационной сфере. (Voerdjik, 1952) Двенадцативершинная координация является самым важным случаем, т.к. двенадцать – это самое большое число равных сфер, которые могут соприкасаться друг с другом. Есть три различных двенадцативершинника с неподвижными равными сферами. Это не двенадцативершинный кубоктаэдр, не гранецентрированная кубическая структура, не двойниковый двенадцативершинный кубоктаэдр, структура которого складывается по принципу гексагональной плотнейшей упаковки, но двенадцативершинный икосаэдр, обычно находящийся в комплексных структурах. Такое расположение имеет два явных преимущества, как вывод из того факта, что с жесткими сферами (как и в наиболее симметричном положении) сферы координационной оболочки не находятся в контакте друг с другом, в отличие от двух других случаев. Одним из следствий данного факта является то, что даже если с жесткими сферами описанная сфера имеет одинаковый радиус во всех трех случаях, со слабо сжимаемыми взаимно притягивающимися сферами описанная сфера будет наименьшей для икосаэдрического случая, что также дает самую низкую энергию в пределах группы. Вторым следствием, очевидно, опять же с учетом жестких сфер, является то, что икосаэдрическая группировка имеет в себе фактически не одну структуру, а ряд структур, во всех которых двенадцать координационных сфер находятся на одинаковом расстоянии от центральной, что позволяет соблюдать свободу деформации одновременно с координационными требованиями других атомов, а не только центрального. Кажется, что для заполнения структуры с использованием икосаэдрической координации и обеспечением двенадцативершинной координации всех атомов недостаточно пространства. Для одинаковых неподвижных сфер, требующих правильного координационного контакта, это легко доказать (из того факта, что не все соседи в двенадцатигранном икосаэдре могут соприкасаться): как и для реальных атомов, можно выдержать небольшое количество вариаций в межатомных расстояниях. Доказательство этого факта, вероятно, будет трудным, но оно является фактом, наблюдаемым вследствие эксперимента. С другой стороны, было продемонстрировано (Kasper, 1956), что типичные сложные кристаллические структуры, в частности, переходных металлов, сплавов, являются примерами структур, в которых сложная двенадцативершинная координация в икосаэдре объединяется только координациями с треугольными вершинами, имеющими большее число вершин (14, 15 и 16) и обеспечивающими соответствующие места для большего количества атомов в составе сплава. Поскольку эти координационные оболочки до сих пор встречались не часто, необходимо детально рассмотреть их природу и свойства.

## ГЛАВА 2. Многогранники с треугольными вершинами.

Как мы уже заметили, при ближайшем расположении друг относительно друга трёх сфер их центры образуют треугольник в точке их соприкосновения с каждой стороны, и при ближайшем расположении друг относительно друга четырех сфер их центры образуют тетраэдр. Этот случай обращает наше внимание на координации оболочек соседних атомов, вокруг любого из которых окружающие атомы находятся в углах многогранника с треугольными гранями. Такие оболочки мы называем треугольными координационными оболочками. Идентификация этих координационных оболочек предполагает продуманное смешение топологии и геометрии. Если размерами атомов и межатомными расстояниями можно пренебречь, никаких проблем не возникает, так как любое количество точек, то есть, более двух, могут быть соединены друг с другом в треугольники, и могут соединяться различными способами, если число этих точек превышает 4. Если строго заданный размер требует того, чтобы все треугольники в координационной сфере являлись равносторонними, проблема тривиальна, и её решениями будут только тетраэдр, октаэдр и икосаэдр. Если дополнительно требуется, чтобы атомы оболочки создавали равносторонний треугольник с центром, никакого решения не будет вообще. Поэтому необходимо принимать некоторые отклонения от равенства расстояний, при этом не делая их очень большими, чтобы не внести неопределенность, рассуждая, являются ли два рассматриваемых атома соседями или нет. Фактически, эти неясности можно устранить при помощи введения нового координационного числа и нового «соседа». Определения, которые последуют за этими изменениями, помогут идентифицировать любую полностью известную структуру. Возможно, что существует некая пограничная линия, в частности, на плоскостях симметрии кристаллической структуры. Однако эти структуры очень редко оказываются в числе обсуждаемых: ни одна из четырех характеристик специальных координационных оболочек этих структур не близка даже к границе этого определения.

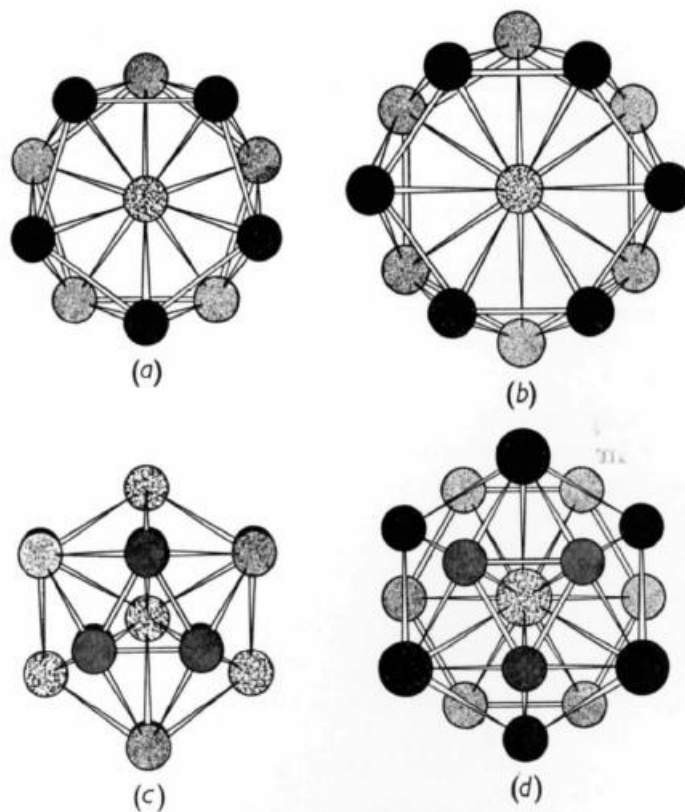


Рис. 1. Общий вид многогранников Франка-Каспера.

### §2.1. Координационное число.

Определим область атома как пространство, в котором все точки находятся ближе к центру этого атома, чем к центру любого другого. Это многогранник, каждая грань которого представляет собой плоскость, расположенную на одинаковом расстоянии между этим атомом и его соседом. Если мы описываем все плоскости разделяющими пополам (биссекторными) линиями, которые соединяют центральный атом со всеми другими атомами, а затем внутренний многогранник (пустоту), ограниченный этими плоскостями и являющийся доменом этого центрального атома, и каждый атом, домен которого имеет общую грань с доменом центрального атома, по этому определению, будет одним из его соседей. Число соседей будет называться координационным числом центрального атома, и множество соседей — его координационной оболочкой. Многогранник, рёбра которого будут соединять все атомы координационной оболочки, также являющиеся соседями друг друга, будет называться его координационным многогранником или полиэдром. Координационный полиэдр и домен имеют двойную связь, каждая из которых имеет вершину, соответствующую каждой грани другого полиэдра. Следует заметить, что термин "коор-

динационное число" был использован в двух направлениях в кристаллографии, одно из которых было точно определено, хотя и редко использовалось, а другое использовали интуитивно, без точного определения. В соответствии с первым, координационное число ( $Z$ ) — это число ближайших к атому соседей. Согласно этому определению, в гексагональной упаковке  $Z=6$ , если  $c^2/a^2$  равно  $8/3$ , и в этом случае оно равно 12. Определение редко применяется строго в этом случае:  $Z$ , как правило, рассматривается как 12. В кубической объемно-центрированной решетке, тем не менее, некоторые авторы, даже, вероятно, большинство, считают  $Z=8$  в соответствии с количеством ближайших соседей, но другие предпочитают рассматривать его как 14. Определения, приведенные выше, обеспечивают строгое основание для второй точки зрения. Согласно ей координационное число  $Z=12$  в металлах, структура которых слагается по принципу гексагональной плотнейшей упаковки, и 14 в металлах, структура которых имеет вид кубической объемно-центрированной ячейки. В более сложных структурах металлов и соединений интерметаллидов это определение даёт такие числа как 14, где определение ближайшего соседа даст числа 1 или 2.

Логично, что если существует взаимно одинаковое соответствие между координационным полиэдром атома и его двойником, доменом этого атома, то нет необходимости рассматривать оба этих атома. Мы могли бы объяснить весь аргумент с точки зрения пространственной упаковки полиэдра, который является определённой комбинацией атомных доменов. Причина, по которой мы предпочитаем думать, что, прежде всего, координационным полиэдром является кристаллическая структура, где сфера, представляющая каждый атом, соединена с каждым из своих соседей, и её легче построить, нарисовать или увидеть, чем структуру, в которой представлены атомы, сложенные по принципу плотнейшей упаковки в многогранниках. Нам необходимо рассматривать домены атомов только в случае, если мы не уверены, можно ли соединить эти атомы друг с другом в качестве соседей или нет. Для этого нужно ввести термин поверхностного координационного числа — количество соседей атома, для которых он лежит в указанной поверхности. В частности, мы будем применять этот термин к поверхности координации одного атома координационной оболочки относительно других атомов координационной оболочки. Таким образом, в двенадцативершинной координации оболочки атомов в гранецентрированных кубических или гексагональных структурах, сложенных по принципу плотной упаковки (которые не являются скоординированными треугольными гранями в нашем понимании), поверх-

ностное координационное число любого атома будет равно 4. В икосаэдрическом двенадцативершиннике поверхностное координационное число будет равно 5. Для краткости будем называть атом с Q-кратной поверхностной координацией как кв. атом.

## §2.2. Топология многогранников с треугольными вершинами.

Число равносторонних треугольников, которые могут встретиться в точке неповторяющегося многогранника, равно 3, 4, 5 или 6 (расположены в одной или в шести плоскостях). При наличии касающихся сфер единичного радиуса в каждом углу этих треугольников, в этих четырёх случаях радиус внутренней сферы, касающейся всех этих сфер, может составлять 0,225, 0,414, 0,901 и бесконечность. Очевидно, что случай пяти треугольников, встречающихся в одной точке, прекрасно подходит для координации атомов, которые лишь незначительно отличаются в размерах, и поверхностные координации трёх и четырёх треугольников больше подходят для координации малых атомов по значительно более крупным. Тем не менее, т.к. все атомы не могут быть S5 (далее Sn – атом, имеющий n соседей – см. рис. 2). Остаётся вопрос в том, какой из типов, S4 или S6, обеспечивает искажение равносторонних треугольников, если речь идёт об атомах примерно одинакового размера. Из различных геометрических соображений можно сделать вывод, что S6 подходит больше всего. Например, если мы рассматриваем равные сферы, размещённые в углах симметричного трёх-, четырёх-, пятивершинника и шестивершинной бипирамиды, и если в каждом случае деление сфер вдоль оси выполнено одинаковым ребром в окружности, то эти треугольники будут равными и равнобедренными.

Однако если тип S6 подходит больше, чем S4, нет необходимости исключать последний тип атомов. У неё есть преимущества, если рассматривать её как отдельный объект или многочисленные комбинации типа S4, такие же, как комбинации S5 или S6, но главным вопросом в данном случае является класс структур, где случай расположения атомов очень близок к нереальному и недостижимому, в котором атомы по всей структуре образуют тетраэдрические группировки. Это класс с поверхностными координациями 5 или 6 уже довольно большой. В теореме Эйлера есть утверждение, что в многограннике, имеющем V вершин, E рёбер и F граней:

$$V-E+F = 2. \tag{1}$$



Если  $V_q$  - это число вершин, которые соединены по  $q$  рёбрам с другими вершинами (кратко:  $V$  – число  $Q$ -кратных вершин), мы имеем:

$$V = \sum(q) * V(q) \quad (2)$$

$$E = \frac{1}{2} * \sum(q) q * V(q) \quad (3)$$

т.к. каждая  $Q$ -кратная вершина имеет по  $Q$  рёбер, соединяющих её с каждой другой вершиной.

Для многогранников, все грани которых треугольные, мы дополнительно имеем:

$$F = \frac{1}{3} * \sum(q) q * V(q) \quad (4)$$

Т.к. каждая  $Q$ -кратная вершина имеет  $Q$  граней совместно с двумя другими вершинами, теорему Эйлера (1) можно преобразовать следующим образом:

$$\sum(q) V(q) + \frac{1}{2} * \sum(q) q * V(q) + \frac{1}{3} * \sum(q) q * V(q) = 2, \quad (5)$$

что эквивалентно:

$$\sum(q) (6-q) * V(q) = 12. \quad (6)$$

Для нас представляют интерес случаи с 4-, 5- и 6-вершинными треугольными полиэдрами, для которых:

$$2V_4 + V_5 = 12, \quad (7)$$

и в особенности случаи 5- и 6-вершинных треугольных многогранников, для которых

$$V(5) = 12, \quad (8)$$

и

$$V(6) = Z - 12, \quad (9)$$

где мы заменили  $V$  на  $Z$  – обычный символ координационного числа.

При равных сферах, если две или более смежных из них имеют 6-вершинную поверхностную координацию, где эти сферы и их соседи находятся в одной плоскости. Такое расположение применимо только для сфер относительно больших радиусов, если они не производят большие искажения равносторонних треугольников. Следовательно, необходимо договориться, что координационная оболочка будет большой. Мы можем выделить важ-

ный класс тех треугольных координационных оболочек с пятью и шестью вершинами, в которых нет соприкасающихся атомов с 6-кратной координационной поверхностью. Оказывается, что таких оболочек 4, и что они признаны (Kasper, 1956) как характеристика сложных структур сплавов переходных металлов.

Рассмотрим эти случаи в порядке возрастания, используя уравнения (7) и (8).

Двенадцативершинник:  $Z=12, n(6)=0$  — вокруг S5-атома А мы имеем кольцо из пяти S5-атомов В, С, D, E, F. Для образования треугольников они обязательно должны касаться. Каждая пара BC, CD, , , , FB также должна образовывать треугольники с последующими атомами G, H, I, J, K соответственно. Не исключено, что атомы G и H одинаковые, и тогда С будет S4. Не исключено, что атомы G и I одинаковые, и тогда H будет S A. Все остальные совпадения между G, , , , K эквивалентны этим двум: следовательно, G, , , , K различны. GH, HI и т.д., для образования треугольников обязательно должны пересекаться. Каждый из этих 5 атомов требует больше одного соседа типа S5, и для образования двенадцативершинника требуется еще один S5-атом. Таким образом, один и только один механизм удовлетворяет сопутствующим условиям. Это обычный икосаэдрический двенадцативершинник.

Тринадцативершинник:  $Z = 13, n(6) = 1$  — вокруг S6-атома А мы должны иметь соприкасающееся с ним кольцо из 6 S5 атомов В, С, D, E, F, G, а еще кольцо атомов H, I, J, K, L, M, которые будут образовывать треугольники с каждой из пар BC, CD, , , , GB. Как и в предыдущем случае, не представляется возможным, что любые два атома из H, , , , M были одинаковыми. То, есть, они различны, и, образуя треугольники, они создают кольцо из шести соседей. Каждый из них требует более одного соседа, чтобы стать S5-атомом, следовательно, затем мы будем иметь 12 S5-атомов. Структура не может быть завершена без ещё одного атома S6. Следовательно, мы не получаем треугольную тринадцативершинную оболочку.

Четырнадцативершинник:  $Z = 14, n(6)= 2$  — оболочка может быть завершена. Мы должны также рассмотреть возможность того, что один из атомов во втором кольце, скажем, H, является S6-атомом. Тогда это кольцо требует ещё 7 контактов, но мы добавим только еще один S5-атом, чтобы обеспечить их. Следовательно, существует один и только один четырнадцативершинник с треугольными вершинами.

Пятнадцативершинник:  $Z = 15, n(6) = 3$  — прежде чем разрешить два атома в кольце H, , , , M быть S6-атомами, обязательно нужно более 8 контактов с этим кольцом. Они могут быть предоставлены двумя S5-атомами, соприкасающимися друг с другом тре-

буемым образом, тогда и только тогда, когда атомы типа S6 находятся по диагонали друг напротив друга. Следовательно, существует одна и только одна пятнадцативершинная координация с треугольными вершинами.

Шестнадцативершинник:  $Z = 16$ ,  $n(6)=4$  — кольца H, , , M S6-атомов требуют 8 контактов, которые не могут обеспечиваться двумя S5-атомами и одним S6-атомом, требующими 10 контактов, если они образуют треугольник, и т.д. Поэтому мы позволяем 3 атомам кольца H, , , M быть S6-атомами. Далее атомам этого кольца необходимо 9 контактов. Они обеспечиваются тремя дополнительными S5-атомами в треугольнике, когда три S6-атома находятся в чередующихся позициях вокруг кольца и никак иначе. Следовательно, существует одна и только одна треугольная шестнадцативершинная координация без смежных 6-кратных вершин, и все треугольные координационные оболочки, имеющие  $Z > 16$  только с 5-кратными и 6-кратными вершинами имеют, по крайней мере, одну пару смежных 6-кратных вершин.

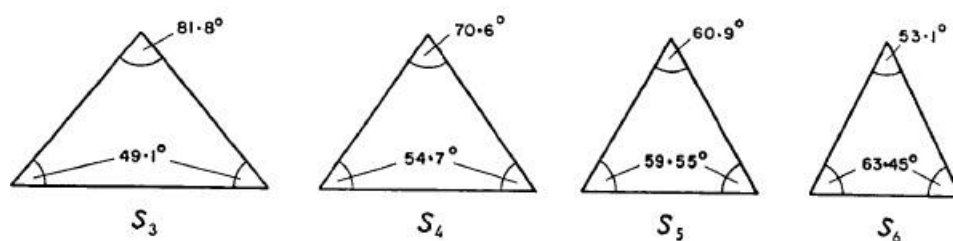


Рис. 2. Типы атомов.

### §2.3. Подробная геометрия четырех специальных координационных оболочек.

Мы предполагаем, что 6-кольца являются плоскостями правильных шестиугольников, расположенных симметрично относительно центрального атома, и длина каждой стороны шестиугольника равна 2. Определим  $a_1$  как расстояние от центрального атома до средней точки шестиугольника,  $(a_2 + 1)$  в качестве расстояния от центрального атома к одному из атомов в шестиугольнике, и  $2b$ , как расстояние между соседними атомами в различных шестиугольниках. Для правильного икосаэдрического двенадцативершинника

мы берем расстояние между всеми соседями в координационной сфере, равное 2. Определим  $(a(1) + 1)$  (их удаленность от центрального атома).

Отклонение этих значений  $a$  и  $b$  от единицы является мерой степени несовместимости расположения жёстких сфер, а разница между  $a_1$  и  $a_2$  является мерой несовместимости с контактной упаковкой жёстких сфер, то есть, эти значения могут быть неравными.

$$Z12: a(1) = [\frac{1}{2}(5+\sqrt{5})]^{1/2} - 1 = 0.902.$$

$$Z14: a(2) = (a(1)^2 + 4)^{1/2} - 1,$$

$$b = (a(1)^2 + 2 - \sqrt{3})^{1/2}.$$

Некоторые соответствующие значения:

$a(1) = 0.8$	0.856	0.9	1.0	1.1	1.2
$a(2) = 1.15$	1.18	1.19	1.24	1.28	1.33
$b = 0.953$	1	1.04	1.13	1.22	1.31

$a(1)$  меньше 2 и меньше  $b$ . Таким образом, эта координация требует, чтобы центральный атом был сжат вдоль оси симметрии координационной сферы. Когда  $b=1$ ,  $a(1) = (\sqrt{3} - 1)^{1/2}$ ,  $a(2) = (3 + \sqrt{3})^{1/2} - 1$ , это искажение является довольно серьёзным. Требуемая асферичность центрального атома происходит за счёт того, что  $b$  становится несколько больше, чем  $a(1)$ .

$$Z15: a(1) = 1,$$

$$a(2) = \sqrt{5} - 1 = 1.24,$$

$$b = \frac{1}{2}\sqrt{3} = 0.866.$$

$$Z16: a(1) = \sqrt{3/2} = 1.225,$$

$$a(2) = (\sqrt{11/2} - 1) = 1.34,$$

$b$  не существует.

### ГЛАВА 3. Комбинация нормальных координационных оболочек.

До сих пор мы обсуждали только координацию атомов вокруг одного атома. Мы установили некоторые причины, из-за которых, как правило, предпочитают четырех конкретных координационных оболочки 12, 14, 15, и 16 атомов. Их можно назвать нормальными координациями. Рассмотрим теперь условия расположения атомов для полных структур, когда требуется, чтобы атомы не только координировались вокруг одной из форм, но чтобы эти атомы, в свою очередь, координировались вокруг нормальной структуры.

В этом случае возникают два основных принципа, которые имеют существенное значение для описания особенностей сложной структуры сплава. Одним из них является существование того, что мы называем основным скелетом, смысл которого будет ясен ниже. Другой принцип говорит о необходимости существования в таких структурах плоских (или хотя бы примерно плоских) слоёв атомов, содержащих некоторые необходимые закономерности узоров. Последний принцип предусматривает возможность систематической классификации некоторых семейств структур с точки зрения не запрещенного правилами расположения последовательности этих слоев.

#### §3.1. Основные структурные единицы.

Мы выделяем двенадцативершинники как незначительные структурные единицы и координации, имеющие более 12 вершин, как основные. Если атом А находится в незначительном месте, он не имеет соседа, с которым он разделяет 6 соседей в общем случае. Если атом А находится в основном месте при координационном числе  $Z$ , он имеет  $Z=12$  таких соседей. Если В является одним из них, то отсюда следует, что В есть сосед (а именно) в его координационной оболочке, с которой он имеет 6 соседей. Поэтому В также располагается в основном месте. Мы называем линию, соединяющую атомы А и В или соединяющую любую пару атомов, которые вместе имеют 6 соседей, главным лигандом. Каждое основное место координационного числа  $Z$  является местом встречи ( $Z=12$ ) основных лигандов. Их, по меньшей мере, 2, так как случай  $Z=13$  не существует. Поэтому основные лиганды образуют одну или несколько цепей соединений, совокупность которых мы называем основными структурными единицами. Узлы основного скелета включают в себя все основные места структуры. Геометрия основного скелета регулируются правилами, которые обычно работают проще, чем структура в целом. Местоположения  $Z=14$ ,

Z15, Z16 являются точками встречи двух, трёх или четырёх главных лигандов, которые (точно или приблизительно) расположены под углом  $120^\circ$  друг к другу в плоскости, или в тетраэдрическом расположении соответственно. Вкратце, это приводит к геометрии, аналогичной геометрии в органической химии при отсутствии одновалентных элементов. Это отсутствие соответствует отсутствию Z13. Это приводит к тому, что каждая соединённая система главных лигандов бесконечна. Наименьшее ветвление обеспечивается сплошной линией атомов Z14. В топологическом принципе, такая линия может быть замкнутой; но с оговоркой, что в этом случае, если пары лигандов у каждого атома находятся, по крайней мере, приблизительно на одной линии друг с другом, это замыкание может быть осуществлено только в очень большой цепи, требующей структуры с очень большой элементарной ячейкой. Мы считаем, что, без формального доказательства, принцип многослойности, разработанный ниже, исключает возможность этого вида замыкания. В следующей степени разветвленности, мы имеем бесконечное количество плоских сетей основного скелета, состоящего из атомов Z15 с или без атомов Z14. Без больших искажений ячейки такая цепь будет состоять из топологических шестиугольников. Атомы одного и того же координационного числа также могут сделать трехмерными цепи в основном скелете. Трехмерные цепи возникают естественным образом, когда атомы Z16 присутствуют из-за тетраэдрического расположения главных лигандов этих местоположений. Полный спектр примеров будет дан позже, но в качестве иллюстрации характерных основных скелетов мы можем упомянуть на данном этапе три примера.

В  $\beta$ -вольфраме структура основного скелета состоит исключительно из 14 вершинных рядов, параллельных каждой оси куба. В  $\zeta$ -фазе он содержит 14-вершинные ряды параллельно тетрагональной оси, пересекающей плоскость, и Z14 и Z15-атомы, которые расположены параллельно базовой плоскости. В фазах Лавеса основной структурной единицей является алмазоподобная структура, состоящая из атомов Z16. Основные структурные единицы, как правило, определяется однозначно, за исключением небольших перемещений и искажений, то есть, всегда существует полная структура (если она вообще может существовать). Вокруг каждого главного лиганда есть дополнительное кольцо из 6 атомов. Любой из них может быть незначительным или основным местоположением в структуре (Tsai et. al., 1990).

(Важно отметить, что, хотя главный лиганд определяется как линия, соединяющая два участка, которые вместе имеют 6 соседей, не каждая такая линия, соединяющая соседнюю пару основных местоположений структуры, может являться одним из главных

лигандов.) Вдоль последовательности 14-вершинной атомной структуры дополнительные кольца находятся в антипризматическом положении друг относительно друга, так что её ряды и дополнения образуют столбец толщиной примерно в три атома. Если какие-либо основные местоположения в структуре будут являться следствием вышеописанного факта, то они также будут относиться к основному скелету, и их положения по условию будут зафиксированными. Свободы выбора местоположений Z15 или Z16 нет. Следовательно, свобода может существовать только для дополнительных позиций вокруг длинных цепей Z14, и то только тогда, когда все эти дополнительные позиции — незначительные.

Если такие случаи существуют, очень вероятно, что самых простых соображений относительно совместимости упаковки будет достаточно, чтобы показать, что существует только один вариант выбора позиций расположения атомов, если таковые варианты имеются. Как это ни парадоксально, основными лигандами (хотя название выбрано подходящее, потому что они соединяют атомы в многогранниках с достаточно большими координационными числами и в основном подходят для больших атомов) могут быть более короткие лиганды, чем в среднем. В облегчённых 14- и 15-вершинниках атомы основного скелета находятся в относительно тесном контакте друг с другом. Этот факт, наряду с геометрическими правилами, регулирующими основную скелет структуры, может быть наводящим ковалентной связи. Относительно химической важности данного факта этот аргумент сомнителен. Описания упаковки, так или иначе, достаточно для того, чтобы объяснить систему псевдовалентностей, наблюдающихся в основной структурной единице. С другой стороны ковалентного связывания тенденция, совместимая с этой системой, может быть фактором, обуславливающим устойчивость принятой конструкции.

### §3.2. Расслоение в структурах с нормальной координацией

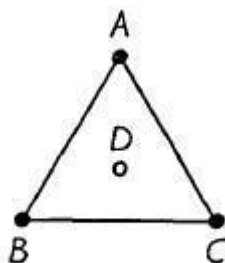


Рис. 3.

Рассмотрим треугольник, образованный соприкасающимися атомами ABC, принадлежащими к структуре, в которой все координации являются нормальными (рис 3). Эти атомы требуют присутствия пары атомов  $D^+$ ,  $D^-$  выше и ниже точек, приблизительно совпадающей с центром треугольника. Мы используем индексы  $+$  и  $-$  для обозначения позиций атомов выше и ниже плоскости  $A(0)B(0)C(0)$ , и ноль, чтобы обозначить положение, которое достаточно близко к этой плоскости. Из лигандов AB, BC, CA один и только один может быть главным, так как главные лиганды одного атома не образуют друг с другом острых углов. Таким образом, мы получаем два случая:

- (i) : все лиганды являются незначительными. Тогда существуют пары атомов  $E^+$ ,  $E^-$ ;  $F^+$ ,  $F^-$ ;  $G^+$ ,  $G^-$  выше и ниже точки вне ребер AB, BC, CA. Затем, для завершения тетраэдра с  $A(0)E^+E^-$ , должен существовать атом  $H_0$ , и, соответственно, атомы  $I_0, J_0, K_0, L_0, M_0$ , находящиеся, по крайней мере, приблизительно в одной плоскости с ABC (рис. 4).
- (ii) : одно ребро, скажем, AB, является основным. Тогда, помимо атома E есть атом  $H_0$ , и оба этих атома симметрично размещены для C относительно AB. Есть также атомы  $G_0, K_0, L_0, M_0$ , как и прежде, и имеются дополнительные атомы  $N_0, P_0$ , симметричных по отношению к  $L_0, K_0$  с AB, что следует из подобия треугольников ABC и ABH.

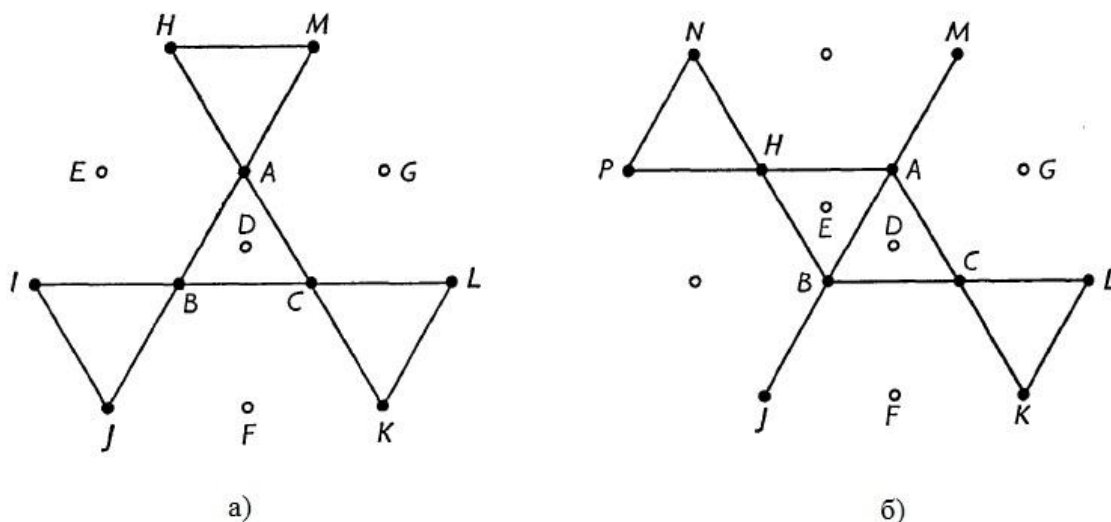


Рис. 4.

В любом случае новые треугольники касающихся атомов, по крайней мере, приблизительно компланарные исходному треугольнику, были закреплены, и продолжение



доказательства со ссылкой на данные треугольники требует существования бесконечной цепи хотя бы примерно компланарных смежных атомов. Углы между лигандами в такой цепи будут приблизительно равны либо  $60^\circ$ , либо  $120^\circ$ , и отсюда следует, что самое простое продолжение будет иметь вид либо шестиугольных мозаик, либо треугольников. Однако продолжение доказательства в данном случае не определено однозначно: по одной из причин, из-за альтернативного способа связи, по другой — потому что допустимые искажения могут позволить замену пятиугольников на шестиугольники в схеме (угол примерно  $120^\circ$  может также быть приблизительно равным  $108^\circ$ ).

Теперь применим аналогичные соображения к компланарным касающимся шестиугольникам, образованных атомами  $A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, F_0$  вокруг главного лиганда  $G + G-$ . Если  $AB$  не является главным лигандом, то помимо  $AB$  есть внешний атом  $H_0$ , расположенный в плоскости шестиугольника. Должны быть дополнительные компланарные атомы, связанные с треугольником  $A_0B_0H_0$ . Если  $DE$  является одним из главных лигандов, то будет существовать внешняя пара атомов  $I +, I-$ , образующая тетраэдр с  $D$  и  $E$ , а для завершения второго тетраэдра на  $DI + I-$  и  $EI + I-$  требуются атомы  $J_0, K_0$ , находящиеся в плоскости шестиугольника. Завершение тетраэдра на  $JI + I-$  и  $KI + I-$  требует атомов  $L_0, M_0$ , но можно предположить, что они совпадают, то есть  $DJ(LM)KE$  будет являться пятиугольником, а не шестиугольником (рис. 5). Продолжение доказательства требует наличия цепи дополнительных хотя бы приблизительно компланарных атомов, и опять же эта цепь должна быть бесконечной. Примеры компланарных массивов, полученных из шестиугольников, аналогичны тем, что получены из треугольников, за исключением того, что они включают в себя тесселяцию, состоящую исключительно из шестиугольников.

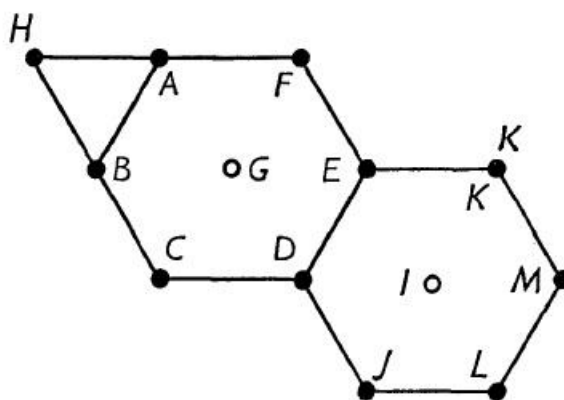


Рис. 5

Начиная с компланарного пятиугольника вокруг побочного лиганда, мы можем строить доказательство так же, как и для шестиугольника. Повторяющиеся аргументы, используемые здесь, должны рассматриваться как имеющие скорее разрешительный характер, а не вынуждающий, потому что однократное применение аргумента удовлетворяет как приближительной, так и точной компланарности. Тем не менее, они дают весомый признак того, что структуры, содержащие исключительно нормальную координацию, будут так называемыми "слоистыми структурами", имеющими неограниченное количество компланарных или приблизительно компланарных массивов соседних атомов (каждый из которых является соседом по крайней мере трёх других атомов в одной плоскости или приблизительно в одной плоскости), а образцы этих массивов будут соответствовать мозаикам треугольников, шестиугольников и пятиугольников. Такой слой, в котором все соединения соответствуют межатомным расстояниям, мы будем называть первичным слоем. Кроме того, следует отметить, что атомы выше и ниже плоскостей слоев определены. Аналогичным образом, в рассмотренных примерах, в слое могут наблюдаться расположения атомов, удовлетворяющие таким же правилам упаковки. В предыдущем разделе этот момент не был исследован достаточно полно, и можно сказать, что другой тип во всех известных или предсказанных структурах с нормальной координацией будет состоять из квадратов и правильных треугольников (рис.6). Этот тип слоя можно обозначить в качестве вторичного слоя.

Эти два примера являются наиболее простыми примерами полуправильных мозаик.

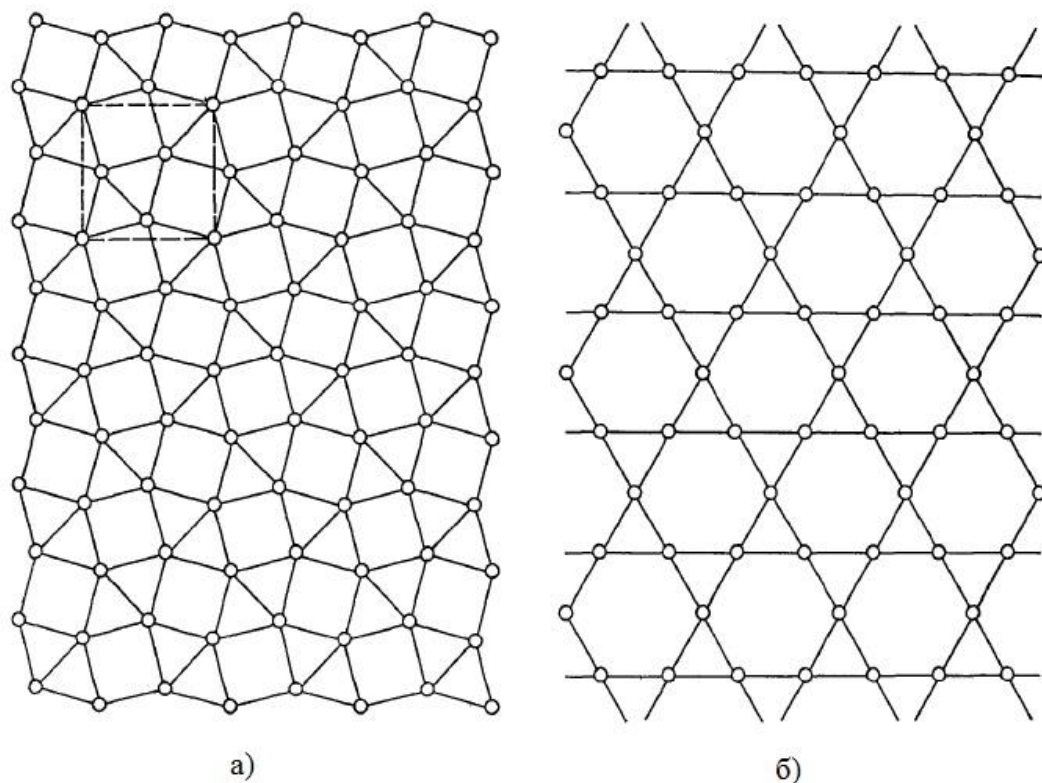


Рис. 6. Мотивы структур.

### Заключение.

В данной работе были подробно рассмотрены виды полиэдров Франка-Каспера, особенности их кристаллических структур и различные нюансы их строения, были описаны как общие, так и частные, более редкие, но простые типы кристаллических решёток большой группы многогранников. Сведения, приведённые в работе, могут помочь читателю ознакомиться и разобраться с принципами и условиями образования тех или иных структур интерметаллидов.

### **Список литературы:**

1. Acta Cryst. (1958);
2. Voerdjik (1952);
3. Kasper (1956);
4. Tsai et al. (1990).

### **Интернет-ресурсы:**

Материалы для работы взяты с сайта [sci-hub.io](https://sci-hub.io)



