

---

---

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ФОРМЫ БУДУЩЕГО СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ НОВЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. В. Я. Шевченко\*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*\*e-mail: Shevchenko@isc.nw.ru*

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г.

Принята к публикации 05.06.2020 г.

В работе предложены идеи, базирующиеся на представлениях о трижды периодических поверхностях минимальной энергии. Большое количество структур можно описать очень ограниченным количеством минимальных поверхностей. Существует определенная связь между симметрией поверхностей, пространственными группами и структурами.

**Ключевые слова:** структура вещества, трижды периодические поверхности минимальной энергии, физические свойства

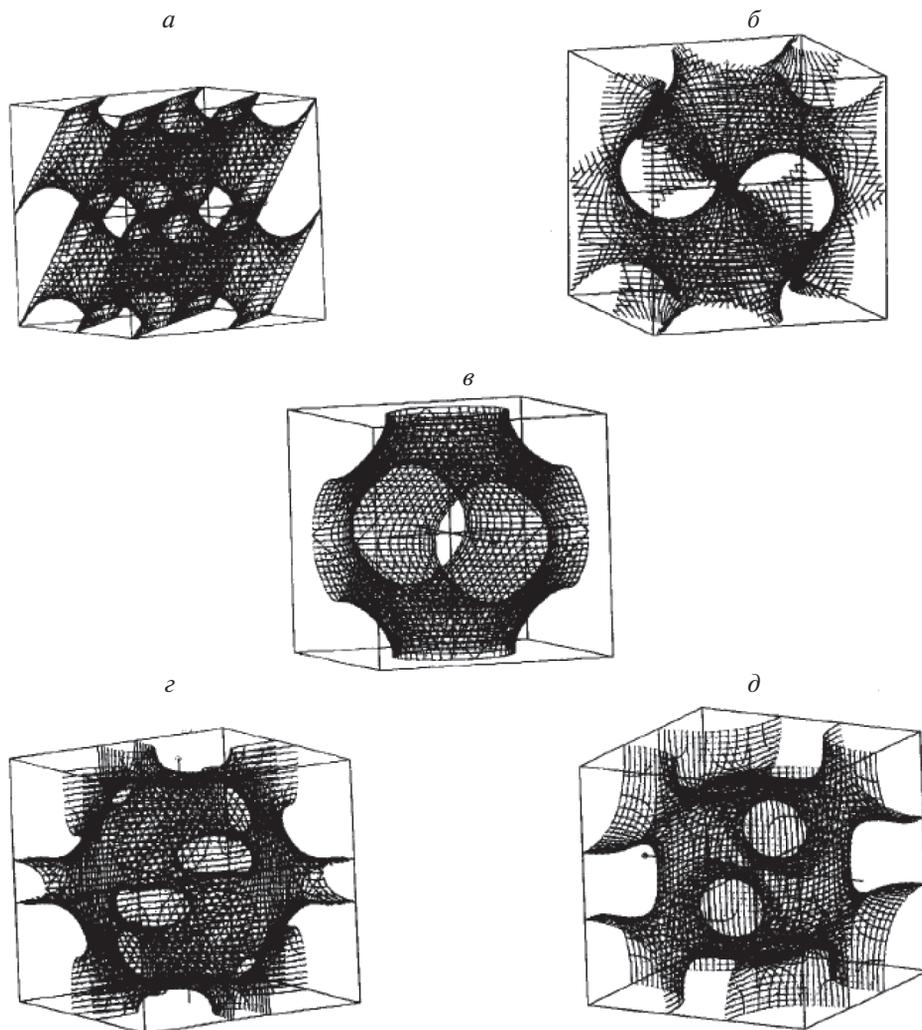
**DOI:** 10.31857/S0132665120050091

Внутри совершенно обычных материалов могут скрываться странные топологические эффекты. До недавних пор исследователи не уделяли должного внимания топологии — математическому изучению форм и их расположения в пространстве. В органической химии понятие “топохимия” использовали для описания и предсказания ряда принципиально важных веществ, однако в неорганической химии, а тем более в материаловедении, эти представления не использовались. В последнее время обратили внимание, что топология представляет уникальную возможность заглянуть в физическую и структурную химию веществ, помогает решать проблемы твердых материалов. Многие исследователи считают, что настоящей наградой для топологической структурной химии будет более глубокое понимание природы самой материи.

Существует два принципиально различных качества вещества: — наноразмерное состояние, где следует ожидать новых и странных эффектов и — макросостояние, где следует ожидать весьма неожиданных физических свойств.

К новым странным эффектам можно отнести открытие “частиц-кентавров” и нарушения правила фаз Гиббса в его классическом виде. Ко второму — удивительные композиции на основе трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ).

В начале девятнадцатого века первая периодическая минимальная поверхность (Т) была выведена французским математиком Жергонном. В 1853 г. Риман обнаружил поверхность D. Около 1880 г. Шварц повторно открыл две эти топологические поверхности и добавил три новых H, CLP, и P. Позднее, Неовиус понял, что поверхности P и D связаны преобразованием Бонне и вывел новую поверхность (NS) (рис. 1) [1].

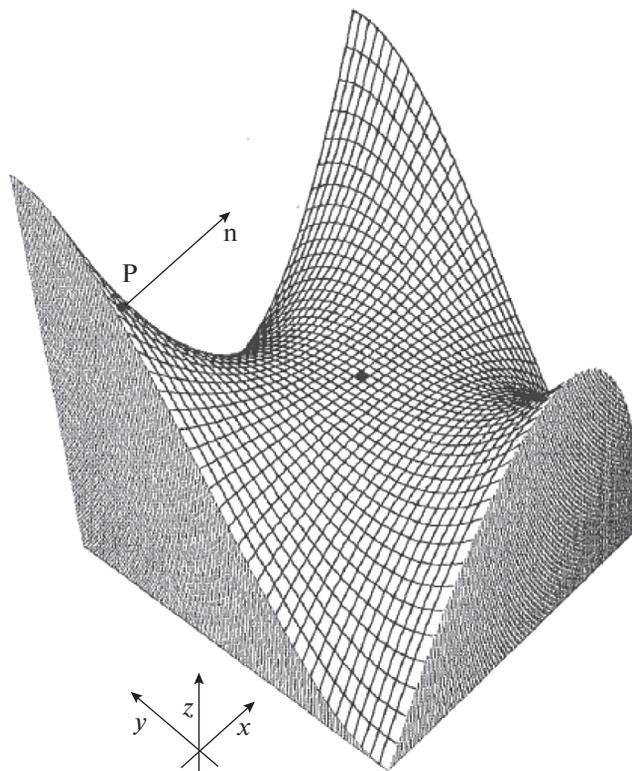


**Рис. 1.** Элементарные ячейки периодических поверхностей: D-поверхность (а), G-поверхность (б), P-поверхность (в), Неовиус-поверхность (г), I-WP-поверхность (д).

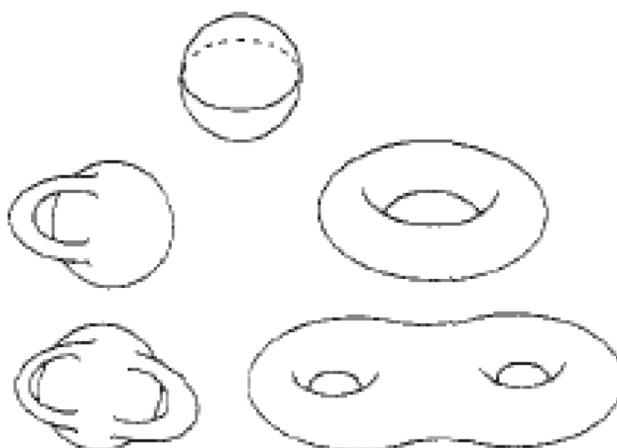
Минимальная поверхность проще всего определяется в контексте дифференциальной геометрии, как поверхность нулевой средней кривизны. Наиболее наглядно это представлено мыльной пленкой, натянутой на проволочную петлю. Простым примером (непериодической) минимальной поверхности, исключая тривиальный случай плоскости, можно считать поверхность, которую Гильберт назвал “обезьяньим седлом”. Она имеет три углубления – две для ноги и одна для хвоста (рис. 2) [2].

Для простоты восприятия приведем пример топологических операций, с которыми мы сталкиваемся ежедневно (рис. 3–5) [3].

Для генерирования периодических поверхностей мы выбираем ячейки, которые являются ассиметричными единицами трехмерных пространственных групп. Эти



**Рис. 2.** Обезьянье седло, показывающее нормальный вектор ( $n$ ) в точке  $P$ . Черная точка указывает начало координат.



**Рис. 3.** Стандартно ориентированные топологические поверхности: сфера ( $g = 0$ ), валик ( $g = 1$ ) (с топологией эквивалентной односторонней сферы) и двухсторонняя сфера с топологией эквивалентной поверхности “кренделя” ( $g = 2$ ).

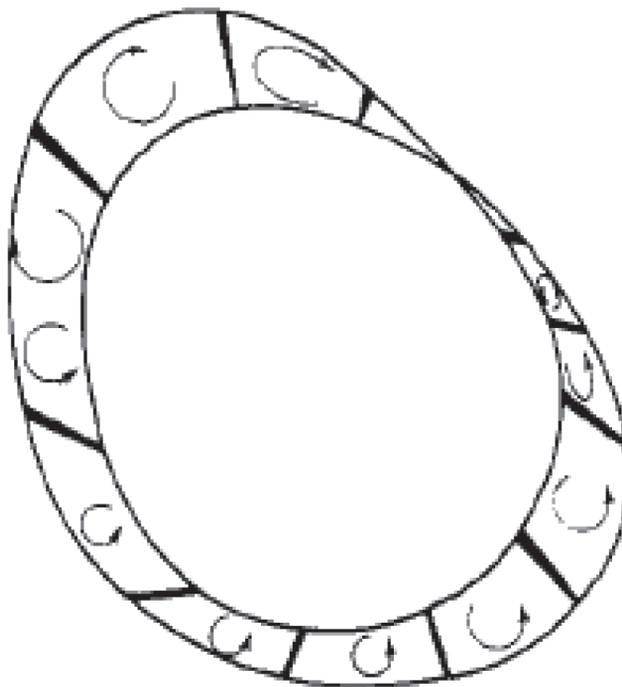


Рис. 4. Лента Мебиуса.

ячейки эквивалентны калейдоскопическим ячейкам с плоскими гранями системы Коксетера для групп отражения, которые качественно были использованы Шеном для получения известных классических поступательно упорядоченных минимальных поверхностей (IPMS).

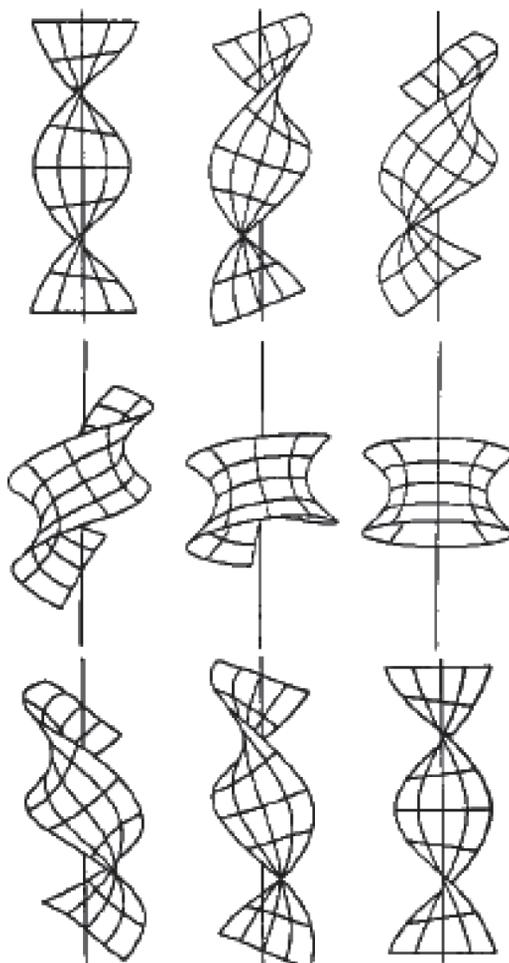
Было найдено, что дорожки нулевой кривизны и, таким образом, неположительной Гауссовой кривизны, могут быть гладко соединены вместе. Получаются трижды периодические сотовые структуры.

В последнее время с помощью компьютерной графики открытие и построение периодических минимальных поверхностей активно развивается. К пяти поверхностям, известным еще с девятнадцатого века (Шварц и Неовиус), добавились еще 18 поверхностей, которые были найдены и описаны с кристаллографической точки зрения Флешером и Кохом.

Было доказано, что такая граница может быть проведена через ассиметричную ячейку в пространственной группе так, что все пространство разделяется на два конгруэнтных региона.

Сорок три семейства поверхностей, полученных таким путем, называют “сбалансированными”. Существует также бесконечное число несбалансированных трижды периодических поверхностей, которые хотя и минимальны, но при этом делят пространство на две неравных области. Примером таких поверхностей являются Ферми поверхности монетных металлических сплавов.

К середине прошлого века общая теоретическая основа для дальнейшего изучения ТПП была сформирована. Появление вычислительной техники дало возможность



**Рис. 5.** Преобразование Бонне, связывающий геликоид и катеноид. Видно изменение в направленности геликоида. Линии в катеноиде – плоские линии изгиба, которые трансформируются при Бонне трансформации в прямые линии геликоида.

приступить к новой стадии решения этой проблемы, которую можно коротко сформулировать так: “Как природа реализует периодические минимальные поверхности в химических структурах?”. Исследование, обобщение и использование связей между структурой веществ и их свойствами является одной из великих проблем химии.

Имеют ли какое-либо место в реальном кристалле поверхности, на которых находятся атомы, кластеры или молекулы и являются ли они характерной особенностью строения? Ответы на эти вопросы были получены группой выдающихся специалистов нашего времени в области структурной химии С. Андерсоном, А. Маккеем и Г. фон Шнерингом и их коллегами.

В кристаллических структурах атомы выбирают очень ограниченное множество в бесконечном множестве возможных позиций. В структуре периодические поверхно-

сти разделяют области различных взаимодействий между атомами, кластерами и молекулами. В определенном смысле, их можно рассматривать как внутренние поверхности, знание о которых позволяет обнаружить сущность в организации кристаллического вещества.

Есть много доказательств, что слабосвязанные электроны преимущественно сосредоточены в атомах разделения. Этот подход очень важен для понимания сложных трехмерных взаимодействий при проектировании их свойств на двумерную поверхность. Структуры молекул и кристаллов поражают воображение не только вследствие их сложной симметрии, но также и симметрии трансляционной, распространяющейся через весь кристалл. Не всегда симметрия начальной ячейки (фундаментальной конфигурации) соответствует симметрии всей структуры. Примером может служить квазикристалл. В химических структурах было показано в самом общем виде, что кривизна играет важную роль в адаптации части к целому. После размещения атомов на периодических минимальных поверхностях, они стали квалифицироваться как периодические эквипотенциальные поверхности (PEPS) и среди них периодические поверхности нулевого потенциала (POPS).

Любопытно наблюдение А. Маккея, показавшего зависимость кривизны от среднего координационного числа атомов на поверхности КЧ. Когда координационное число равно 6, получаем плоскую поверхность или цилиндр. Если меньше 6, имеем замкнутую сферическую поверхность (например фуллерен), если больше 6, то будут наблюдаться бесконечные структуры. Конкретные расчеты могут быть проведены только с использованием соответствующих программ. Здесь мы только перечислим использованные программы без их детального анализа. Это программы OBERFLEX, MADKUG, LINES, POLIGON, EXPAND, STRUKTUR, KVEXPOL. Графическое построение осуществляли с помощью программ AED 767, FNETZ, RASTER, CAPTURE. Замечательным обобщением этих программ и их развитием является программа TOPOS, предложенная В.А. Блатовым.

Основная идея использования таких представлений заключается в том, что внутренние свойства этих поверхностей в молекулах и кристаллах должны предоставить нам информацию о связи между кривизной и химической связью. Это поможет понять, как стоят или двигаются молекулы в твердых телах, и как пористые твердые вещества, такие как цеолиты, “бочко”-подобные белки и молекулы спиралевидной формы, такие как целлюлоза, коллаген и крахмал, поглощают и/или преобразовывают другие молекулы или катализируют реакции. Известно, что сложные структуры можно описывать как построенные из небольших единиц простых структур или строительных блоков.

Блоки всегда повторяются для построения структуры классическими операциями: перемещение, вращение, отражение. Другим важным способом формирования структуры может быть взаимопроникновение двух структур идентичной или различной формы. Например, когда гигантская структура цеолита 28 была решена объединением частей двух более простых цеолитов – содалита и ZK5 (рис. 6).

Граница раздела между ними может быть описана как периодическая несамопересекающаяся минимальная поверхность. Все структуры, построенные через взаимопроникновение, могут быть описаны получением минимальных поверхностей. Большое количество структур можно описать очень ограниченным количеством минимальных поверхностей. Существует четкая связь между симметрией поверхностей, пространственными группами и структурами.

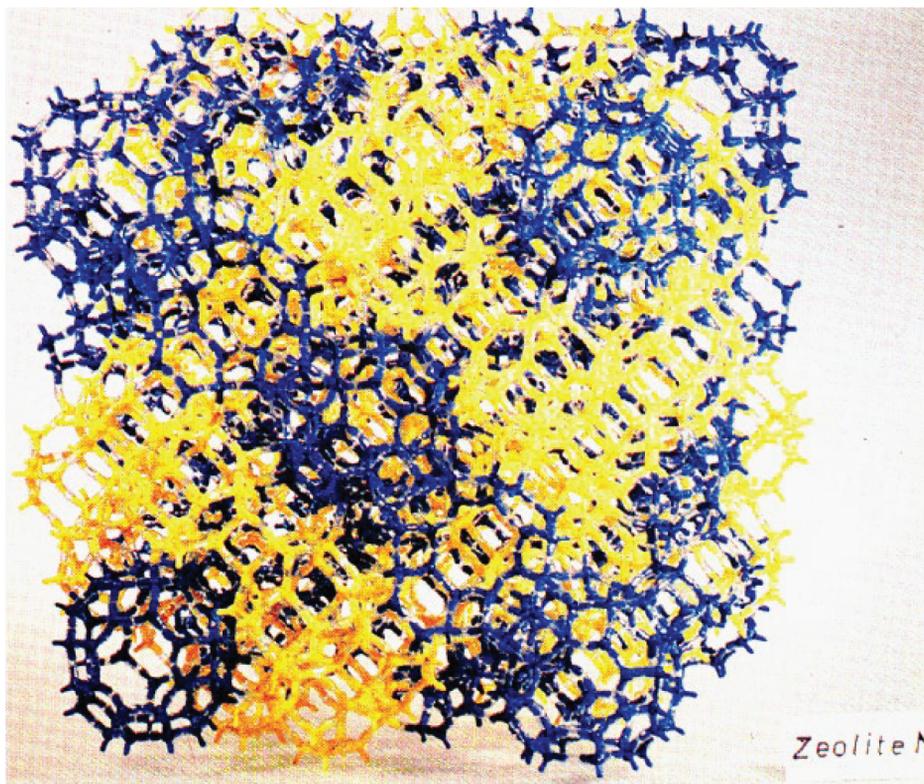


Рис. 6. Структура цеолита N.

F-поверхность может быть использована для описания нескольких структур: кристобаллита, алмаза,  $Mg\ I_c$ ,  $Mg\ VII$ ,  $MgZn_2$ , пирохлора, кубического  $Sb_2O_3$ ,  $W_3Fe_3C$  (т. н. быстрорез) (рис. 7–8), фюзита (рис. 9), цеолита N (рис. 6) и других (рис. 10–13) [2].

На рис. 8 показано, как атомы вольфрама и железа располагаются на разных сторонах F-поверхности.

Используя F-поверхность, можно описать много структур.

Полезность минимальных поверхностей при описании структур, возможно, лучше всего демонстрирует структура  $Nb_6F_{15}$ . Не вдаваясь в детальное описание структуры, мы видим, что это искривленная структура неевклидова слоя, где слои следуют периодической кривизне P-поверхности Шварца.

Интересно теперь сравнить периодические минимальные поверхности (PMS) и периодические поверхности нулевого потенциала (POPS) (табл. 1).

Рассмотрим, в заключение, некоторые органические системы. Например, сурфактанты (поверхностно-активные агенты) состоят из молекул, называемых амфифилами, которые имеют гидрофильную головку и гидрофобный хвост (фосфолипиды имеют более одного хвоста). В зависимости от концентрации и температуры можно обнаружить различные формы с различной кривизной (такие как мицеллы, пузырьки ( $K > 0$ ), слои и двойные слои и кубические фазы) (рис. 14) [2].

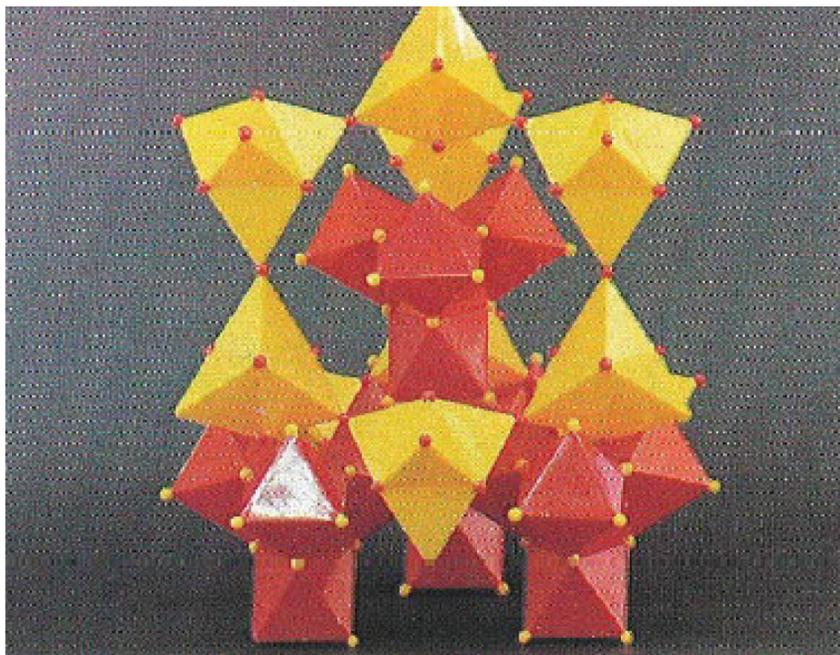


Рис. 7. Структура  $W_3Fe_3C$  (красные шары – атомы Fe и желтые шары – атомы W).

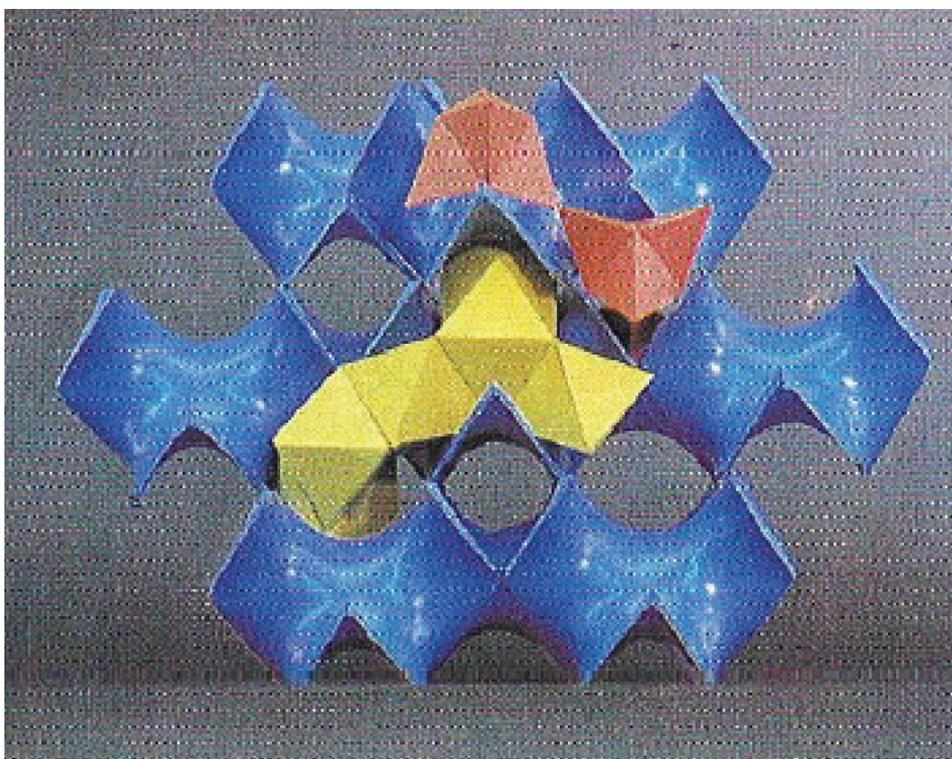


Рис. 8. Структура  $W_3Fe_3C$ , где F-поверхность разделяет атомы Fe и W.

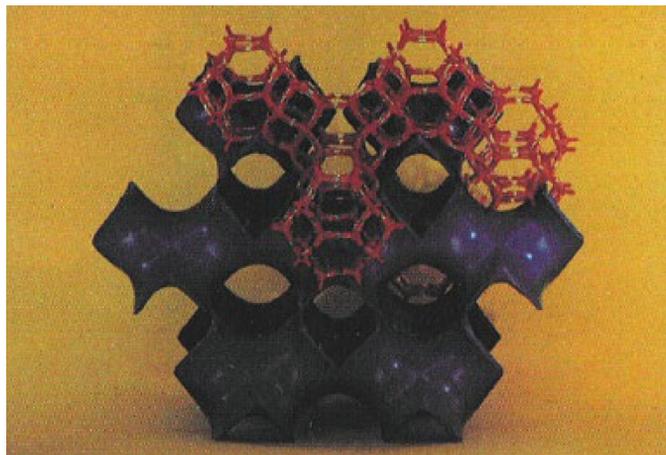


Рис. 9. Структура фоязита, расположенная на одной стороне F-поверхности.

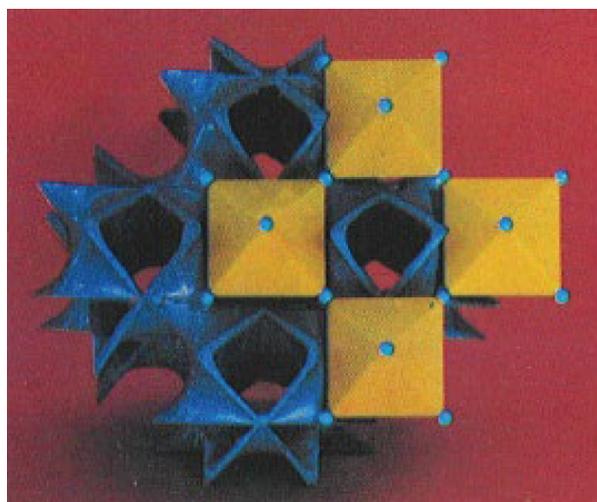
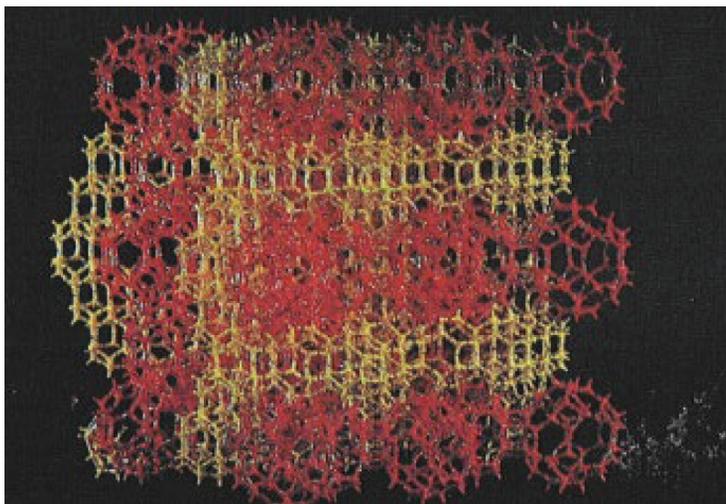
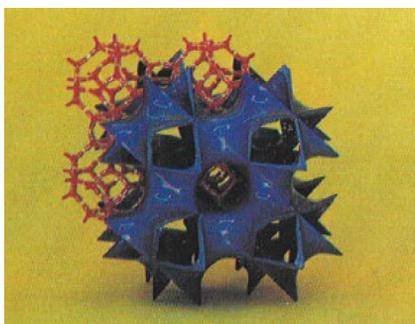


Рис. 10. Структура  $\text{Re}_2\text{O}_3$  на одной стороне P-поверхности, часть кубической структуры вольфрамовой бронзы  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

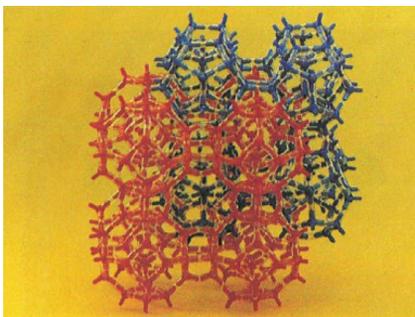
Наиболее сложные из липидно-водных фаз показывают кубическую симметрию. Кубическая липидно-водная фаза состоит из бесконечного двойного мембранного слоя, который на самом деле является бесконечной периодической минимальной поверхностью. Молекулярная жидкокристаллическая фаза также может быть описана как минимальная поверхность с бесконечной кривизной.



**Рис. 11.** Структура цеолита N, демонстрирующая структуру содалита ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  – желтый цвет) частично взаимопроникающую в ZK5 структуру. F-поверхность разделяет две структуры.



**Рис. 12.** Линде-А каркас на одной стороне P-поверхности.



**Рис. 13.** Целая структура Линде-А, демонстрирующая связанные молекулы воды, взаимопроникающие в каркас цеолита. Структура воды (синий цвет) идеализирована.

**Таблица 1.** Периодические поверхности нулевого потенциала (POPS), их соответствующие точечные конфигурации РК и известные периодические минимальные поверхности PMS. В верхних скобках – заряды РК, в нижних скобках – положения атомов (по Вайкоффу). С, h, t – обозначают кубический, гексагональный и тетрагональный характер решеток Браве ( $\Lambda$  – значит  $n$ ) [4]

POPS	POPS symmetry	Generating SG for POPS	Generating PK	Complete POPS symbol	Synonym	PMS
P*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(1+)} \wedge P_{(1m)}^{(1-)}$	$cI \left\langle P \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} P \right\rangle$	CsCl	Schwarz's <i>P</i> surface
D*	$Pn\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$D_{(8a)}^{(1+)} \wedge D_{(8b)}^{(1-)}$	$cP \left\langle D \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} D \right\rangle$	NaCl	Schwarz's <i>D</i> surface
P* J*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(3+)} J_{(3c)}^{(1+)} \wedge P_{(1b)}^{(3-)} J_{(3c)}^{(1-)}$	$cI \left\langle PJ \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} PJ \right\rangle$	2ReO <sub>3</sub>	Neovius's surface
IP <sub>2</sub> -J*	$Im\bar{3}m$	$Im\bar{3}m$	$I_{(2a)}^{(2+)} P_{(8c)}^{(1+)} \wedge J_{(6n)}^{*(2-)}$	$cI \left\langle IP_2  000  J^* \right\rangle$	–	Schoen's <i>I-WP</i> surface
Y**	$Ia\bar{3}d$	$I4_132$	$Y_{(8a)}^{*(1+)} \wedge Y_{(8b)}^{*(1-)}$	$cI \left\langle Y^* \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} Y^* \right\rangle$	–	Schoen's gyroid
F*	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$F_{(4a)}^{(1+)} \wedge F_{(1-)}^{(1-)} (4b)$	$cP \left\langle F \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} F \right\rangle$	NaCl	
F-P <sub>2</sub>	$Fm\bar{3}m$	$I\bar{4}dm$	$F_{(4a)}^{(2+)} \wedge P_{(2)(8c)}^{(1-)}$	$cF \left\langle F  000  P_2 \right\rangle$	CaF <sub>2</sub>	
S*	$Ia\bar{3}d$	$I\bar{4}3d$	$S_{(12a)}^{(1+)} \wedge S_{(12b)}^{(1-)}$	$cI \left\langle S \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} \times S \right\rangle$	2β'-Ca	Fisher Koch's <i>S</i> surface
I-W	$Pm\bar{3}n$	$Pm\bar{3}n$	$I_{(2a)}^{(3+)} \wedge W_{(6c)}^{(1-)}$	$cP \left\langle F  000  W \right\rangle$	Cr <sub>3</sub> Si	
D	$Fd\bar{3}m$	$F\bar{4}3m$	$F_{(4a)}^{(1+)} \wedge F_{(4b)}^{(1-)}$	$cF \left\langle F \begin{array}{c}  111  \\  444  \end{array} F \right\rangle$	ZnS	
+Y*	$I4_132$	$P4_332$	$+Y_{(4a)}^{(1+)} \wedge +Y_{(4b)}^{(1-)}$	$cI \left\langle +Y \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} +Y \right\rangle$	–	Fisher Koch's <i>Y</i> surface
-Y*	$I4_132$	$P4_132$	$-Y_{(4a)}^{(1+)} \wedge -Y_{(4b)}^{(1-)}$	$cI \left\langle -Y S \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} \times -Y \right\rangle$	–	Fisher Koch's <i>Y</i> surface
W*	$Im\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$W_{(6c)}^{(1+)} \wedge W_{(6d)}^{(1-)}$	$cI \left\langle W \begin{array}{c}  111  \\  222  \end{array} W \right\rangle$	–	
PPIP-J	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$P_{(1a)}^{(2+)} P_{(1b)}^{(2+)} J_{(3c)}^{(1+)} \times = \frac{1}{8} \wedge J_{(3d)}^{(5-)}$	$cP \left\langle P^* JP^*  8000  J \right\rangle$	–	Schoen's <i>OC-TO</i> surface

Таблица 1. Окончание

POPS	POPS symmetry	Generating SG for POPS	Generating PK	Complete POPS symbol	Synonym	PMS
$F^*Y^*\{x\}$	$I2_13$	$P2_13$	$Y_{(4a)}^{(1+)} [x] \wedge FY_{(4a)}^{(1-)} \left[ x + \frac{1}{2} \right]$	$I \left\langle FY \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{vmatrix} \middle  FY \right\rangle$	—	$x = 0: F^*$ , $x = 1/8: Y^*$
$P^*Y^*\{x\}$	$I\bar{4}3d$	$I2_13$	$P_2Y_{(8a)}^{*(1+)} [x] \wedge P_2Y_{(8a)}^{(1-)} \left[ x + \frac{1}{4} \right]$	$cI \left\langle P_2Y^* \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{vmatrix} \middle  P_2Y^* \right\rangle$	—	$x = 0: \text{Schwarz's } P$ , $x = 1/8: \text{Schoen's gyroid}$
$+Q^*$	$P6_22$	$P6_422$	$-Q_{(3c)}^{(1+)} \wedge -Q_{(3d)}^{(1-)}$	$hP \left\langle -Q \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  -Q \right\rangle$	Quartz	
$-Q^*$	$P6_422$	$P6_422$	$+Q_{(3c)}^{(1+)} \wedge +Q_{(3d)}^{(1-)}$	$hP \left\langle +Q \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  +Q \right\rangle$	Quartz	
E	$P6_3/mmc$	$P\bar{6}m2$	$P_{(1a)}^{(1+)} \wedge P_{(1d)}^{(1-)}$	$hP \left\langle P \begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \middle  P \right\rangle$	WC	
E*	$P6_3/mcm$	$P\bar{6}2c$	$E_{(2a)}^{(1+)} \wedge E_{(2d)}^{(1-)}$	$hP \left\langle E \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  E \right\rangle$	2WC	
P-G	$P6/mmm$	$P6/mmm$	$P_{(1a)}^{(2+)} \wedge G_{(2d)}^{(1-)}$	$hP \langle P000   G \rangle$	AIB <sub>2</sub>	Schoen's $H-T$ surface (with $c/a = 1$ )
R*	$I\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R_{(3a)}^{(1+)} \wedge R_{(3b)}^{(1-)}$	$hR \left\langle R \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  R \right\rangle$	—	Schoen's D <sub>T</sub> surface (with $c/a = 2$ )
${}^vD^*$	$C4_2/amd$	$I4_1/amd$	${}^vD_{(4a)}^{(1+)} \wedge D_{(4b)}^{(1-)}$	$tC \left\langle {}^vD \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  {}^vD \right\rangle$	NbAs	Schoen's CLP surface (with $c/a = 1/\sqrt{2}$ )
$P_c^*I$	$C4_2/mmc$	$P4_2/mmc$	$P_{c(2a)}^{(1+)} I_{c(2c)}^{(1+)} \wedge P_{c(2d)}^{(1-)} I_{c(2d)}^{(1-)}$	$tC \left\langle P_c I \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{vmatrix} \middle  P_c I \right\rangle$	—	$\left\{ \begin{array}{l} (x = 0, c/a = 1/\sqrt{2}): D^*, \\ (x = 1/8, c/a = 1): Y^*, \\ x = 1/4, c/a = 2: F^* \end{array} \right.$
$F_c[x]$	$I4_1/fcd$	$I4_122$	${}^vD2xx_{(8d)}^{(1+)} [x] \wedge {}^vDxx_{(8e)}^{(1-)} \left[ x + \frac{1}{2} \right]$	$tI \left\langle {}^vD2xx \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  {}^vD2xx \right\rangle$	—	
${}^vD[x]$	$I4_1/amd$	$I4_122$	${}^vD2xx_{(8d)}^{(1+)} [x] \wedge {}^vDxx_{(8e)}^{(1-)} [x]$	$tI \left\langle {}^vD2xx \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \middle  {}^vD2xx \right\rangle$	—	

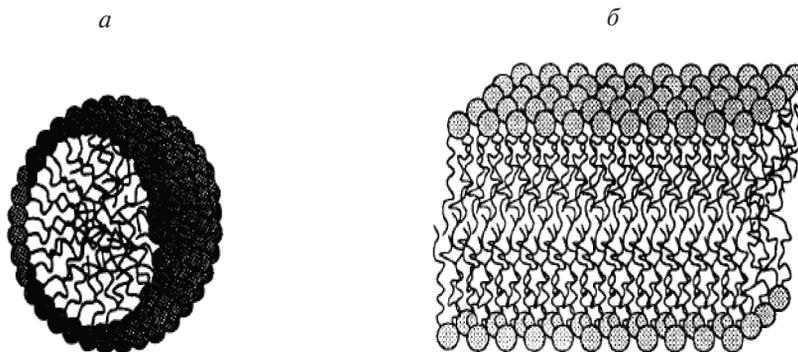


Рис. 14. Мицелла, где  $K > 0$  (а); двойной слой, где  $K = 0$  (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Периодические узловые поверхности (PNS) рядов Фурье получаются и классифицируются как фундаментальные инварианты структурированной материи, органически связанные с периодическими минимальными поверхностями (PMS) и периодическими поверхностями нулевого потенциала.

Взаимопроникающие (и непересекающиеся) структуры можно описать поверхностями, параллельными минимальным поверхностям.

Свойства поверхностей PNS и POPS дают информацию о связи между кривизной и свойством, т.е. позволяют описать химическую связь используя аппарат дифференциальной геометрии. Это помогает понять, как твердые тела (или пористые твердые тела), такие как цеолиты, бочкоподобные белки и молекулы спиралевидной формы, такие как целлюлоза, коллаген, крахмал и другие, поглощают и/или преобразовывают другие молекулы (атомы) или катализируют реакции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrones H., Mackay A.L. Micelles and foams: 2D Manifolds Arising from Local Interactions. – Growth Patterns in Physical Sciences and Biology / Ed. J.M. Garcia-Ruiz // Plenum Press. N.Y., 1993. P. 315–329.
2. Andersson S., Hyde S.T., von Schnering H.G. The intrinsic curvature of solids // Zeitschrift für Kristallographie. 1984. V. 168. P. 1–17.
3. Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S. Minimal Surfaces and Structures: From Inorganic and Metal Crystals to Cell Membranes and Biopolymers // Chem. Rev. 1088. V. 88. P. 221–242.
4. von Schnering H.G., Nesper R. How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces // Angew Chem. Int Ed. Engl. 1987. V. 26. P. 1059–1080.