

Концепция элементарных ячеек в теории квазикристаллов

© А.Е. Мадисон,¹ П.А. Мадисон,^{1,2} В.А. Мошников²

¹ Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,
190121 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alex_madison@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2023 г.

В окончательной редакции 22 декабря 2023 г.

Принято к публикации 28 декабря 2023 г.

Для описания структуры икосаэдрических квазикристаллов в качестве альтернативы многомерному подходу предложена концепция (квази-) элементарных ячеек. На основе разработанного алгоритма сгенерированы репрезентативные фрагменты всех трех типов зонаэдральной упаковки Соколара–Стейнхардта, которые наглядно проиллюстрировали основные структурные особенности и иерархические мотивы икосаэдрических квазикристаллов. Обсуждена теоретическая возможность расчета интенсивностей рентгеновских рефлексов при структурном анализе квазикристаллов без привлечения методов многомерной кристаллографии.

Ключевые слова: икосаэдрические квазикристаллы, правила подстановок, зонаэдры, упаковка.

DOI: 10.61011/JTF.2024.04.57526.284-23

Введение

Открытие икосаэдрических квазикристаллов [1] является одной из важнейших вех в развитии современной кристаллографии. Теперь понятие кристалла включает в себя возможность существования не только периодического, но также и аperiodического порядка. Первое теоретическое объяснение дальнего порядка в структурах с икосаэдрической симметрией было дано в работах [2,3], где было рассмотрено разбиение трехмерного пространства на четыре типа „золотых“ зонаэдров (зонаэдральное разбиение Соколара–Стейнхардта).

На сегодняшний день атомную структуру квазикристаллов обычно описывают в рамках многомерной кристаллографии с помощью проецирования 3D-срезов многомерных решеток в физическое пространство [4,5]. В основе этого подхода лежит разложение квазикристаллической функции плотности в ряд Фурье, для которого число базисных векторов обратного пространства больше размерности физического пространства. В качестве коэффициентов Фурье, как правило, используются непосредственно результаты дифракционного эксперимента. Если же материал еще не синтезирован и ставится задача предсказания его вероятной структуры, то метод проецирования (*cut-and-project*) встречает серьезные трудности.

Многомерный подход успешно применялся для расшифровки структур многокомпонентных квазикристаллических сплавов с икосаэдрической симметрией. Уточнение структуры осуществляется путем подгонки расчетных интенсивностей дифракционных рефлексов к экспериментальным в рамках некоторой заранее выбранной модели. Широко распространена модель с взаимно перекрывающимися ромбическими триаконтаэдрами [6–8].

Заметим, что такая модель, скорее всего, не гарантирует ни точной икосаэдрической симметрии, ни самоподобия, если речь идет о дальнем порядке. Интересно, что разбиение Соколара–Стейнхардта само по себе также было получено с помощью проецирования из 6D-пространства (и, как следствие, полностью согласуется с многомерным подходом), однозначным образом воспроизводит икосаэдрический дальний порядок, полностью удовлетворяет критерию самоподобия, но при этом для расшифровки структур реальных квазикристаллических сплавов практически никогда не использовалось. Возможно, это было связано с существовавшими длительное время сложностями при реализации алгоритма его построения.

В последнее время наблюдается рост интереса к фотонным квазикристаллам и квазикристаллам из неатомарных субъединиц [9–14]. Для их создания более перспективным может оказаться альтернативный подход, базирующийся на применении операций инфляций и дефляций к квазиэлементарным ячейкам [15]. В частности, в качестве таких ячеек также может быть использован набор из четырех „золотых“ зонаэдров.

Ранее нами были выведены правила подстановок для зонаэдрального разбиения Соколара–Стейнхардта, и на их основе был разработан эффективный итерационный алгоритм генерации икосаэдрических упаковок [16–20]. Алгоритм был существенно оптимизирован, благодаря чему стала возможной относительно быстрая генерация крупных фрагментов икосаэдрических упаковок, содержащих десятки миллионов элементарных ячеек. Целью настоящей работы является иллюстрация структурных особенностей икосаэдрических упаковок и наглядная демонстрация того факта, что икосаэдрические квази-

кристаллы могут рассматриваться как самоподобные упаковки элементарных ячеек.

1. Алгоритм построения икосаэдрических упаковок

Концепция (квази-) элементарных ячеек имеет очевидную аналогию с классической кристаллографией. Структура обычного периодического кристалла может быть описана его элементарной ячейкой, в которой задается определенное распределение атомов, и которая затем размножается на все пространство с помощью подгруппы трехмерных трансляций. Структура икосаэдрических квазикристаллов может быть описана абсолютно аналогично. Разница лишь в том, что вместо одной элементарной ячейки следует использовать четыре, а для заполнения ячейками всего пространства вместо трансляций следует использовать итерационный алгоритм инфляций и дефляций.

Таким образом, задача описания структуры икосаэдрических квазикристаллов распадается на два этапа: заполнение ячеек атомами и заполнение пространства ячейками.

В основе нашего подхода лежит зоноэдральное разбиение Соколара—Стейнхардта. Алгоритм его построения пояснен на рис. 1. Существует 4 типа элементарных ячеек: вытянутый ромбоэдр, ромбический додекаэдр Билинского, ромбический икосаэдр Федорова и ромбический триаконтаэдр Кеплера (рис. 1, *a*). Они заполняют все пространство без зазоров и перекрытий по принципу „грань к грани“. Любая ячейка в глобальной упаковке задается ее типом, положением и ориентацией.

Генерация упаковки осуществляется путем применения алгоритма инфляций—дефляций к некоторой допустимой стартовой конфигурации элементарных ячеек. На первом шаге 4 типа зоноэдров увеличиваются в размерах в соответствии с заданным масштабным множителем (операция инфляции). Напомним, что коэффициент самоподобия для икосаэдрических квазикристаллов зависит от типа порождающей $6D$ -решетки и равен τ^3 (для P - и I -типов) или τ (для F -типа), где τ — золотое сечение [21]. Для разбиения Соколара—Стейнхардта масштабный множитель равен τ^3 . На втором шаге получившиеся суперъячейки заполняются копиями ячеек первоначальных размеров в соответствии с правилами подстановок (правилами дефляции). Затем этот процесс повторяется.

В основе выведенных нами правил подстановок [16] лежит минимальная базовая конфигурация из 12 зоноэдров (рис. 1, *b*). Еще один ромбоэдр добавится к этой конфигурации, если вокруг соответствующих вершин увеличенных ячеек образовать характерные звезды ромбоэдров. Затем минимальный набор полиэдров размножается под действием группы симметрии икосаэдра. В итоге правило дефляции триаконтаэдра включает в себя 533 различным образом ориентированных полиэдра

различных типов (рис. 1, *c*), причем в глобальной упаковке некоторые из них будут принадлежать одновременно сразу нескольким соседним суперъячейкам.

Правила подстановок для меньших зоноэдров получаются из соответствующего правила для триаконтаэдра. Соколар и Стейнхардт показали, что зоноэдры можно разбить на части плоскостями Аммана [3]. При этом оказывается, что зоноэдры состоят из совпадающих фрагментов. Естественно предположить, что и правила подстановок для совпадающих фрагментов также должны совпадать. Иными словами, чтобы получить правила подстановок для всех остальных зоноэдров, надо попросту наложить их поверх подвергнутого дефляции триаконтаэдра и скопировать попавшие внутрь полиэдры, после чего остается лишь добавить несколько недостающих полиэдров так, чтобы в вершинах суперъячеек образовались соответствующие звезды ромбоэдров. Получающиеся в итоге правила подстановок иллюстрирует рис. 1, *a*: в верхнем ряду представлены 4 типа зоноэдров после инфляции, а ниже — результат их дефляции (показаны слои, вырезанные перпендикулярно глобальной оси второго порядка). При дефляции зоноэдров важно учитывать правила локального соответствия и соблюдать правильную ориентацию полиэдров, так как для всех зоноэдров за исключением триаконтаэдра их геометрические центры не являются центрами симметрии.

Выведенные нами правила подстановок [16] гарантируют, что генерируемая упаковка будет самоподобной с масштабным множителем τ^3 . Икосаэдрическая симметрия глобальной упаковки сохраняется после любой итерации, в том числе и после декорирования ячеек атомами. Правила дефляции разных зоноэдров согласованы между собой, так что дефляция соседних ячеек на любом этапе не приводит к взаимным конфликтам. Поочередное применение операций инфляции и дефляции к любому зоноэдру или любой допустимой их конфигурации позволяет заполнить ячейками область произвольных заранее заданных размеров. Все разбиение в целом обладает свойством локального изоморфизма наподобие разбиения Пенроуза.

Правила дефляции позволяют сформулировать так называемые естественные правила локального соответствия, состоящие в том, что в упаковке существует 3 типа узлов (рис. 1, *d*), 2 типа ребер (рис. 1, *e*) и 3 типа граней (рис. 1, *f*). При упаковке ячеек соприкасающиеся вершины, ребра и грани всегда должны быть одинаковых типов. Эти требования согласуются с декорированием граней плоскостями Аммана в многомерном подходе [3].

У зоноэдров два типа вершин. Мы их обозначили A и B соответственно. Ребра всегда соединяют вершины альтернативных типов. После нескольких итераций любая вершина типа A превращается в звезду ромбоэдров, окруженную ромбическими икосаэдрами, а любая вершина типа B превращается в звезду по-другому ориентированных ромбоэдров (собранных вокруг противоположной вершины), окруженную триаконтаэдрами. Узлы

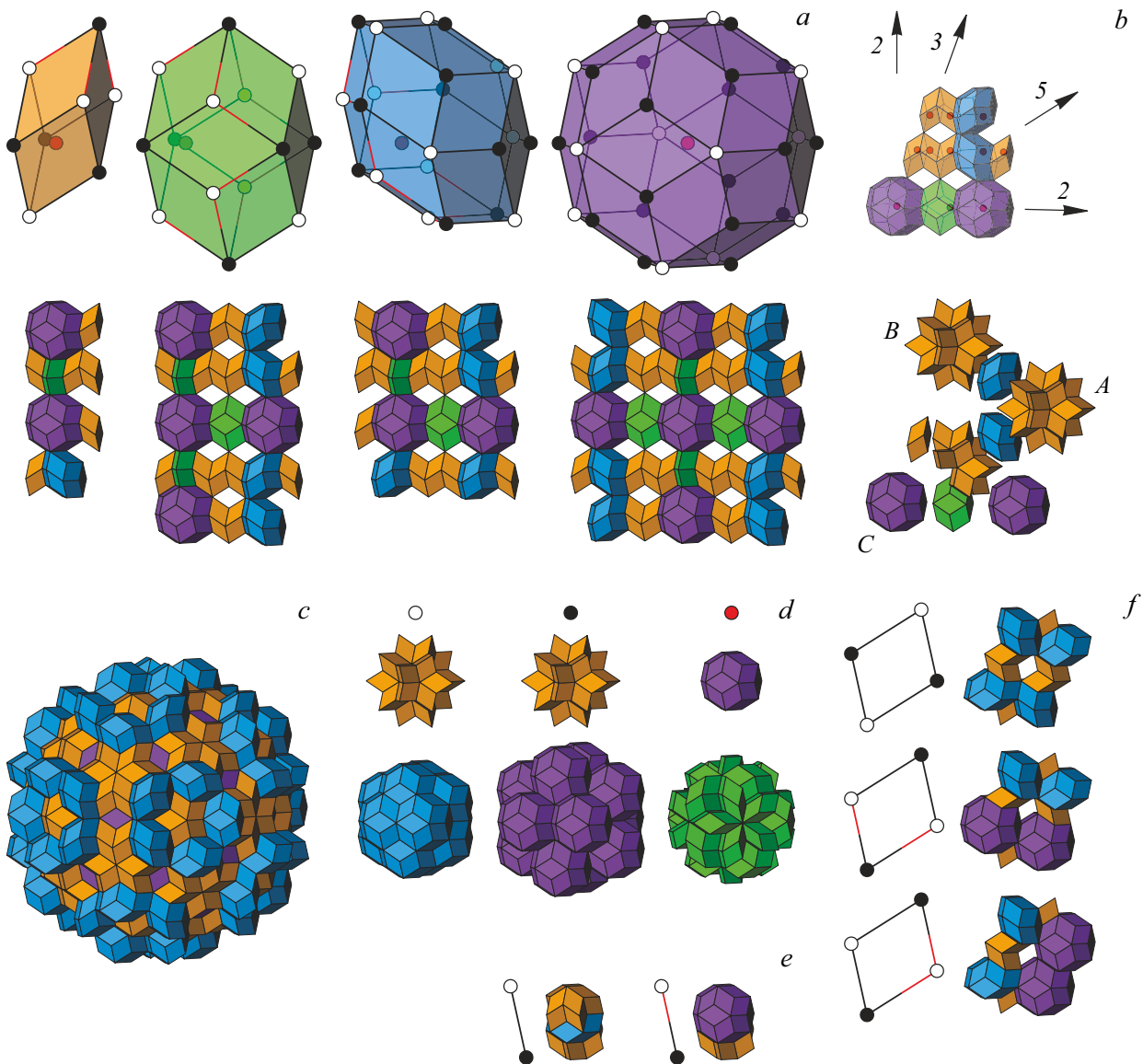


Рис. 1. Принципы построения икосаэдрических упаковок: *a* — 4 типа элементарных ячеек (вытянутый ромбоэдр, ромбический додекаэдр, ромбический икосаэдр и триаконтаэдр) и иллюстрация правил подстановок для них (слои вырезаны перпендикулярно глобальной оси 2-го порядка); *b* — минимальная базовая конфигурация из 12 зоноэдров, лежащая в основе всех правил подстановок, и иллюстрация взаимного расположения 3-х типов неэквивалентных узлов; *c* — правило дефляции триаконтаэдра, включающее в себя суммарно 533 полиэдра; *d* — 3 типа узлов и, как следствие, 3 способа инициализации алгоритма для построения всех трех типов локально-изоморфных икосаэдрических упаковок. Естественные правила локального соответствия: *e* — 2 типа ребер, *f* — 3 типа граней.

типа *C* соответствуют локальным центрам зоноэдров (совпадают с началом координат локальной системы координат соответствующего зоноэдра). После нескольких итераций узел типа *C* превращается в триаконтаэдр, окруженный ромбическими додекаэдрами.

Поясним алгоритм генерации упаковки. Как уже отмечалось, для любой ячейки следует задать ее тип, положение и ориентацию. Тогда все правила подстановок, стартовые конфигурации ячеек, упаковки, полученные как на промежуточных этапах после применения очередной итерации, так и на финальной стадии, а также

вырезанные из них различным образом слои — все эти конфигурации могут быть записаны как списки ячеек.

Тип ячейки задается целым числом и соответствует одному из четырех типов зоноэдров. Положение конкретного зоноэдра определяется координатами его локального центра в глобальной системе координат и задается шестеркой целых чисел. Связано это с тем, что при надлежащем выборе системы координат и единиц измерения координаты всех вершин и локальных центров всех ячеек являются алгебраическими целыми. Они принадлежат кольцу целых $\mathbb{Z}[(1 + \sqrt{5})/2]$ квадратично-

го поля $\mathbb{Q}(\sqrt{5})$. Иными словами, координаты любого узла A -, B - или C -типа в любой корректно сгенерированной икосаэдрической упаковке задаются двучленами вида $m + nt$ с целочисленными коэффициентами [20].

Ориентация ячейки в пространстве задается ее поворотом относительно некоторой ориентации, выбранной предварительно в качестве стандартной, т.е. номером некоторого элемента группы симметрии икосаэдра I . Определение возможных ориентаций зоноэдров в пространстве соответствует задаче разложения группы симметрии икосаэдра на классы левых сопряженных элементов относительно заданной подгруппы стабилизатора [20].

Например, для ромбического икосаэдра подгруппа-стабилизатор образована одной из осей пятого порядка и ее степенями. Она определяет внутреннюю симметрию ячейки, т.е. правила заполнения ячейки атомами. Классы левых сопряженных элементов определяют 12 возможных ориентаций ромбического икосаэдра в пространстве, т.е. орбиту ячейки по отношению к стабилизатору. Аналогично для вытянутого ромбоэдра подгруппа-стабилизатор генерируется осью третьего порядка, а соответствующая орбита определяет 20 его возможных ориентаций. Для ромбического додекаэдра подгруппа-стабилизатор генерируется осью второго порядка, а соответствующая орбита определяет 30 его возможных ориентаций.

В результате алгоритм генерации упаковки приобретает чрезвычайно простой вид:

$$\mathbf{R}_k = \tau^3 \mathbf{R}_i + g_i \mathbf{R}_j,$$

$$g_k = g_i g_j.$$

Здесь \mathbf{R}_i и g_i обозначают положение и ориентацию порождающей (родительской) ячейки, \mathbf{R}_j и g_j обозначают положение и ориентацию порождаемой (дочерней) ячейки в схеме дефляции для стандартной ориентации родительской ячейки, а \mathbf{R}_k и g_k обозначают положение и ориентацию порождаемой ячейки, но уже в глобальной упаковке. Эффективность алгоритма значительно возрастает, если вместо перемножения матриц вращения использовать таблицу умножения группы икосаэдра, а при вычислении координат вместо операций с плавающей запятой использовать умножение в кольце алгебраических целых.

На каждой итерации осуществляется перебор элементов входного списка. В зависимости от типа ячейки происходит обращение к нужному правилу подстановки, в соответствии с которым по вышеуказанным формулам генерируются дочерние ячейки и добавляются в выходной список. По окончании итерации осуществляется упорядочение списка и удаление дублирующих записей. Полученные в итоге списки ячеек используются для графической отрисовки упаковок.

2. Характерные особенности икосаэдрической упаковки зоноэдров

Известно, что существует всего три различных зоноэдральных упаковки, обладающих точной икосаэдрической симметрией и заполняющих все трехмерное пространство целиком, причем все они локально изоморфны друг другу. Длительное время знания о них были ограничены лишь информацией о первых двух координационных сферах: звезда ромбоэдров, окруженная ромбическими икосаэдрами, звезда ромбоэдров, окруженная триаконтаэдрами, и триаконтаэдр, окруженный ромбическими додекаэдрами [3]. Нами было показано, что все они генерируются по единому алгоритму [16–18]. Разница лишь в выборе стартовой конфигурации.

Рассмотрим один ромбоэдр и размножим его группой икосаэдра с образованием звезды ромбоэдров. Звезда из двадцати ромбоэдров (ромбический гексеконтаэдр) — это полная орбита одного единственного ромбоэдра в группе симметрии икосаэдра. Обратим внимание, что сам ромбоэдр асимметричен, и его локальный центр (узел типа C) не совпадает с геометрическим центром ячейки (рис. 1, a). Узел C делит главную диагональ $[AB]$ в отношении $1 : \tau$, при этом он расположен ближе к вершине A . Следовательно, существует 2 неэквивалентных способа образовать звезду ромбоэдров. Если 20 ромбоэдров сгруппировать вокруг вершины A , и затем полученную конфигурацию использовать в качестве стартовой для алгоритма инфляций—дефляций, то получится первая искомая упаковка (с центром в узле A). Если же 20 ромбоэдров сгруппировать вокруг противоположной вершины, то получится вторая искомая упаковка (с центром в узле B). Если же в качестве стартовой конфигурации использовать триаконтаэдр, то получится третья и последняя из искомым упаковок (с центром в узле C).

Анализ полученных упаковок позволил выявить их характерные структурные мотивы и некоторые интересные особенности икосаэдрических упаковок в целом. Результаты представлены ниже на рис. 2–9.

Рис. 2, 3 иллюстрируют упаковку с центром в узле A . Показаны два последовательных слоя, вырезанных перпендикулярно оси пятого порядка. Первый слой (рис. 2) содержит только ромбоэдры. Вторым слоем (рис. 3) располагается поверх предыдущего.

Рис. 4–6 иллюстрируют упаковку с центром в узле B . Вновь показаны два последовательных слоя. На рис. 4 изображен первый слой, в котором оставлены только ромбоэдры. Становятся очевидными различия в локальном окружении узлов A и B , которые генерируются из одного и того же ромбоэдра. Это еще раз подчеркивает важность учета асимметрии элементарных ячеек. Если учесть полиэдры всех типов, то первый слой приобретает вид, представленный на рис. 5. Вторым слоем (рис. 6) располагается поверх первого.

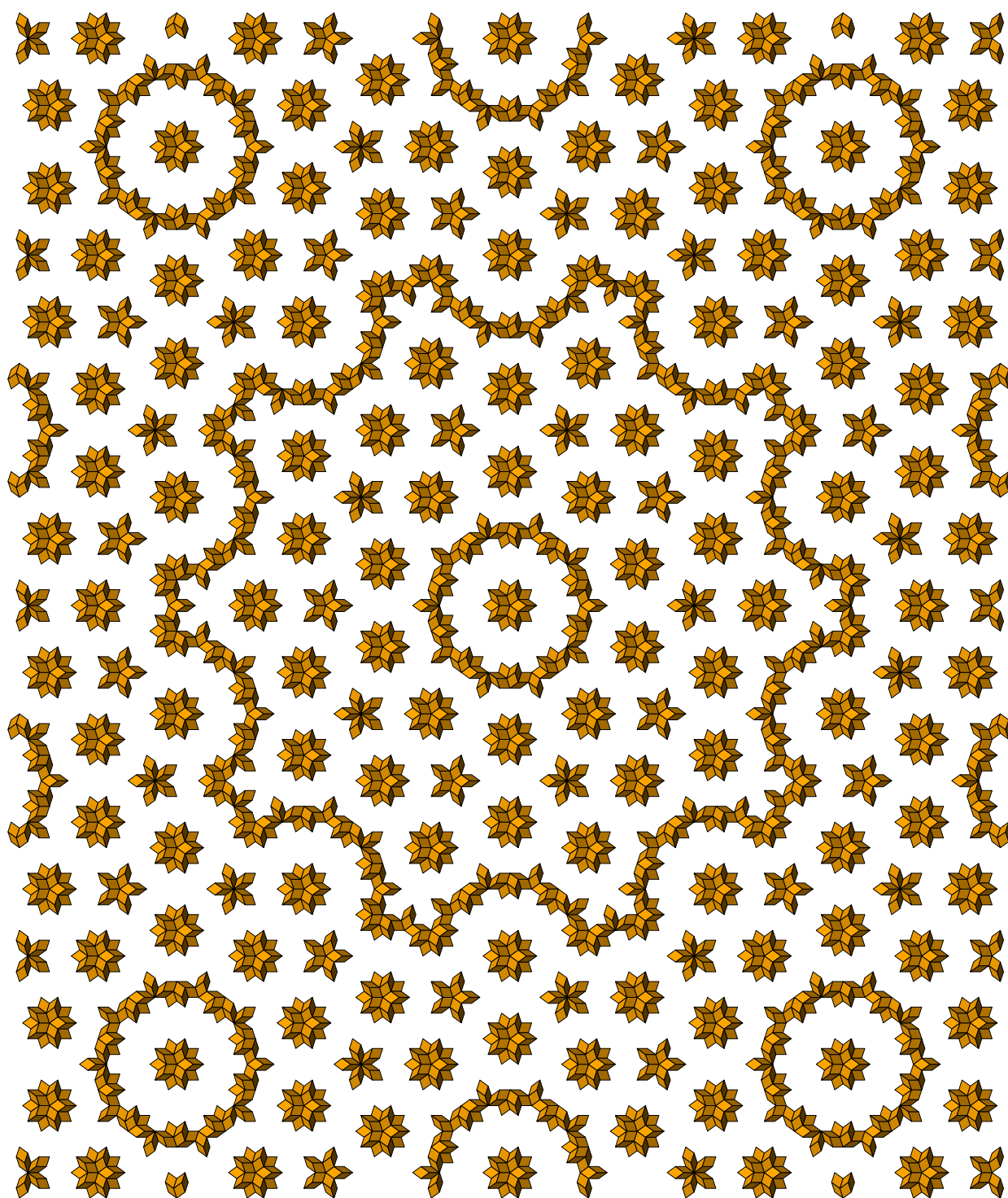


Рис. 2. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа A , слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан первый слой полиэдров.

Рис. 7–9 иллюстрируют упаковку с центром в узле C . Так же как и в предыдущих случаях, показаны два последовательных слоя. На рис. 7 изображен первый слой, в котором оставлены только триаконтаэдры. Первый слой с учетом полиэдров всех типов представлен на рис. 8. Второй слой (рис. 9) располагается поверх первого.

Такое представление результатов, когда в слое оставляется только тот тип ячеек, который этот слой и порождает, позволяет выявить особенности иерархического строения квазикристаллических упаковок. Если элементарные ячейки заполнить конкретными атомами с соблюдением определенных правил [20], то в узлах A , B

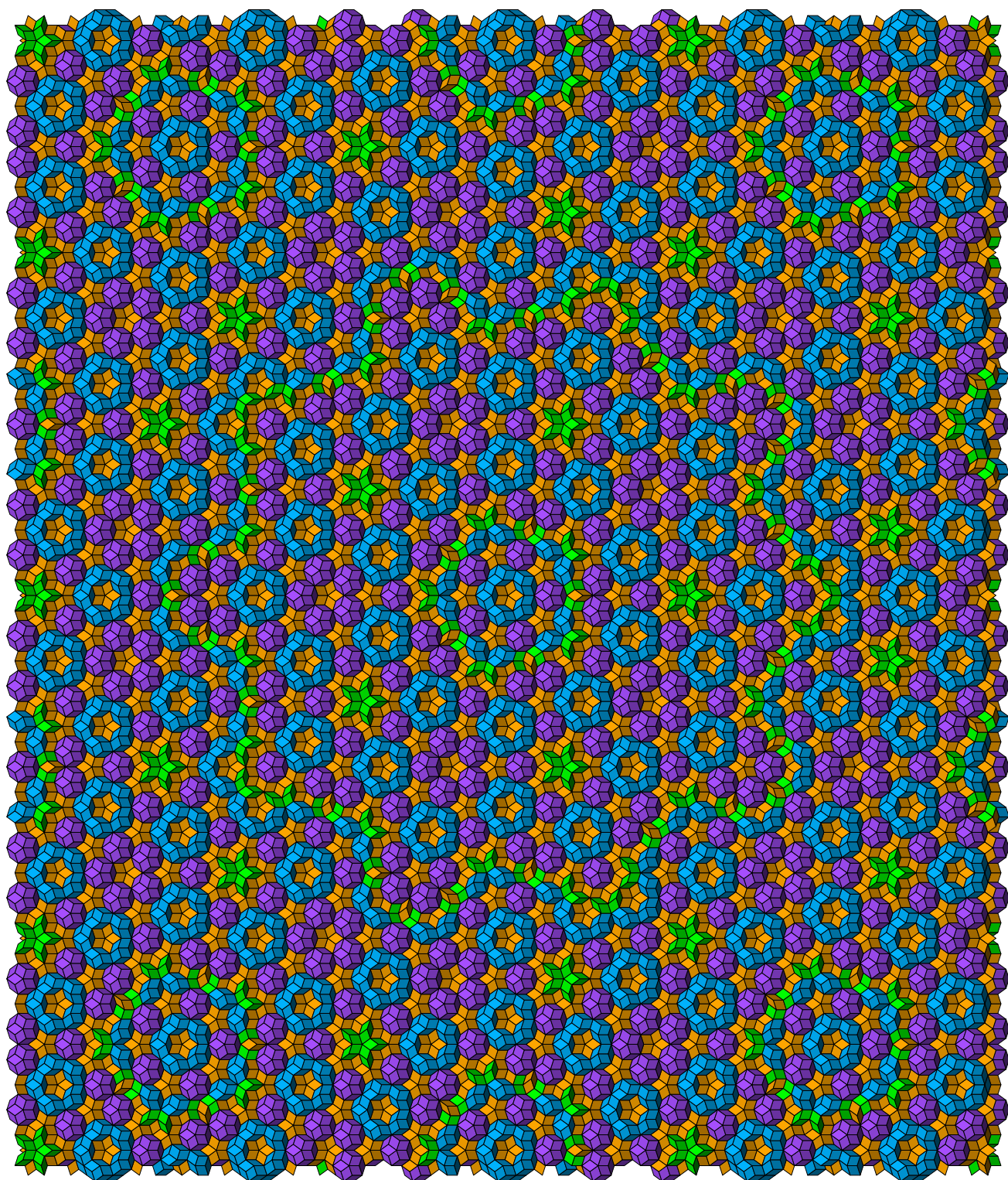


Рис. 3. Икосаэдрическая упаковка зонэдров. Центр упаковки расположен в узле типа А, слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан второй слой полиэдров.

и С, вообще говоря, должны появиться икосаэдрические кластеры трех разных типов. Рис. 2, 4 и 7 показывают, как эти кластеры будут расположены друг относительно друга в пространстве. Заметим, в частности, что распо-

ложение триконтаэдров вокруг центрального триконтаэдра в точности воспроизводит взаимное расположение кластеров Тсая [7]. Подчеркнем, что структурные мотивы иерархических кластеров (суперкластеров, кла-

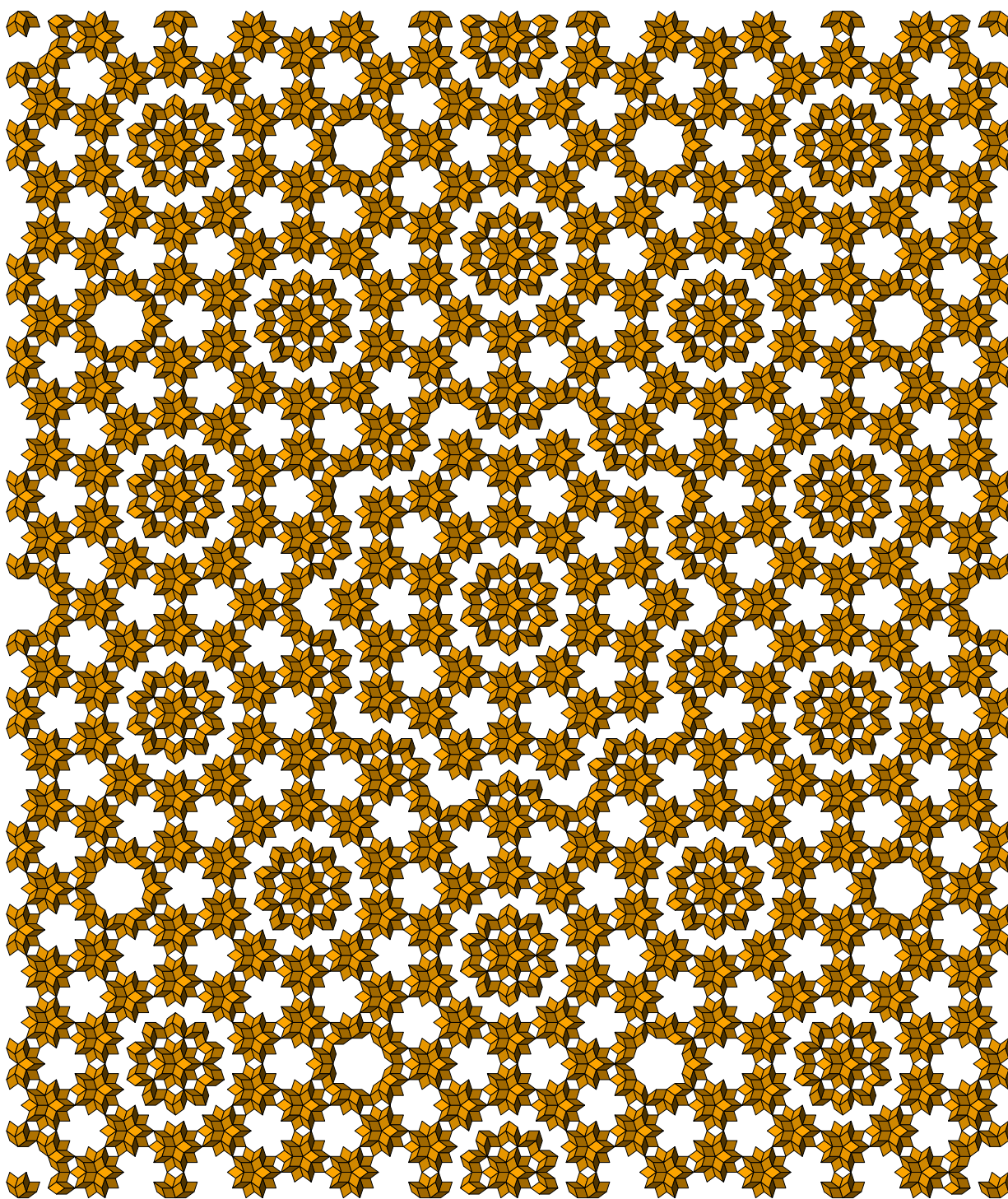


Рис. 4. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа B , слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан первый слой полиэдров, в слое оставлены только ромбоэдры.

стеров из кластеров) характерны для упаковки в целом и не должны зависеть от конкретного способа декорирования ячеек атомами. Кроме того, знание особенностей иерархического строения суперкластеров позволяет сопоставлять между собой икосаэдрические упаковки, построенные из разных базовых наборов полиэдров.

Таким образом, икосаэдрические упаковки зоноэдров обладают строгим дальним порядком и являются примером детерминированных апериодических структур. Мы предполагаем, что структуру любого идеального икосаэдрического квазикристалла можно описать в рамках концепции элементарных ячеек. Для этого надо

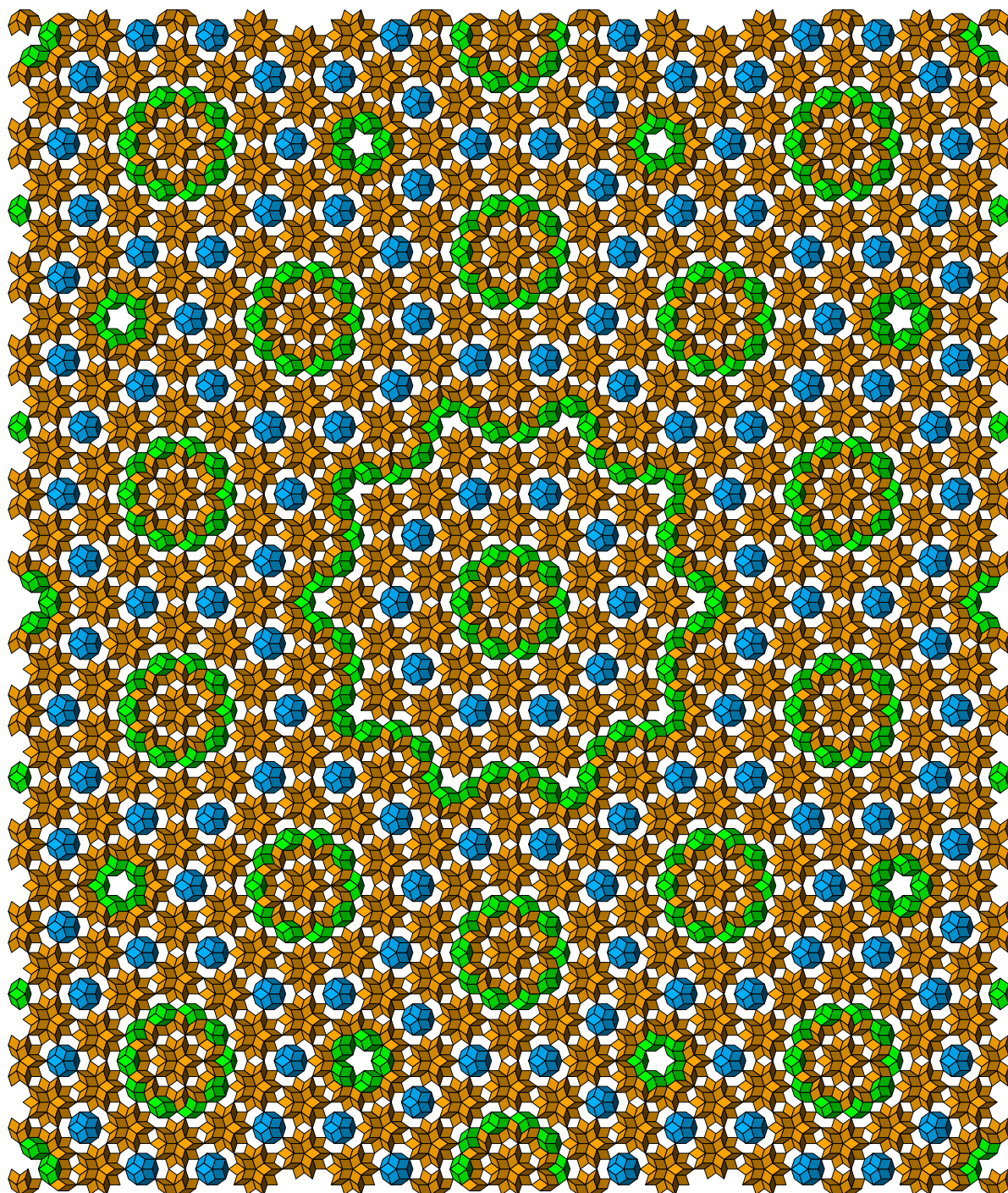


Рис. 5. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа B , слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показаны все полиэдры первого слоя.

лишь заполнить элементарные ячейки конкретными атомами.

3. Усреднение по объему упаковки с помощью правил подстановок

Пусть 4 типа ячеек заполнены атомами каким-то определенным образом, и построена 3D-структура иде-

ального квазикристалла. Какова плотность полученной упаковки? Каков ее стехиометрический состав? В случае обычного периодического кристалла ответ тривиальный: для вычисления рентгеновской плотности надо просуммировать массы всех атомов в элементарной ячейке и разделить на ее объем. Существует ли аналогичный способ для квазикристаллов? Согласно нашим исследованиям [19,20], такой способ возможен. Он основан на приме-

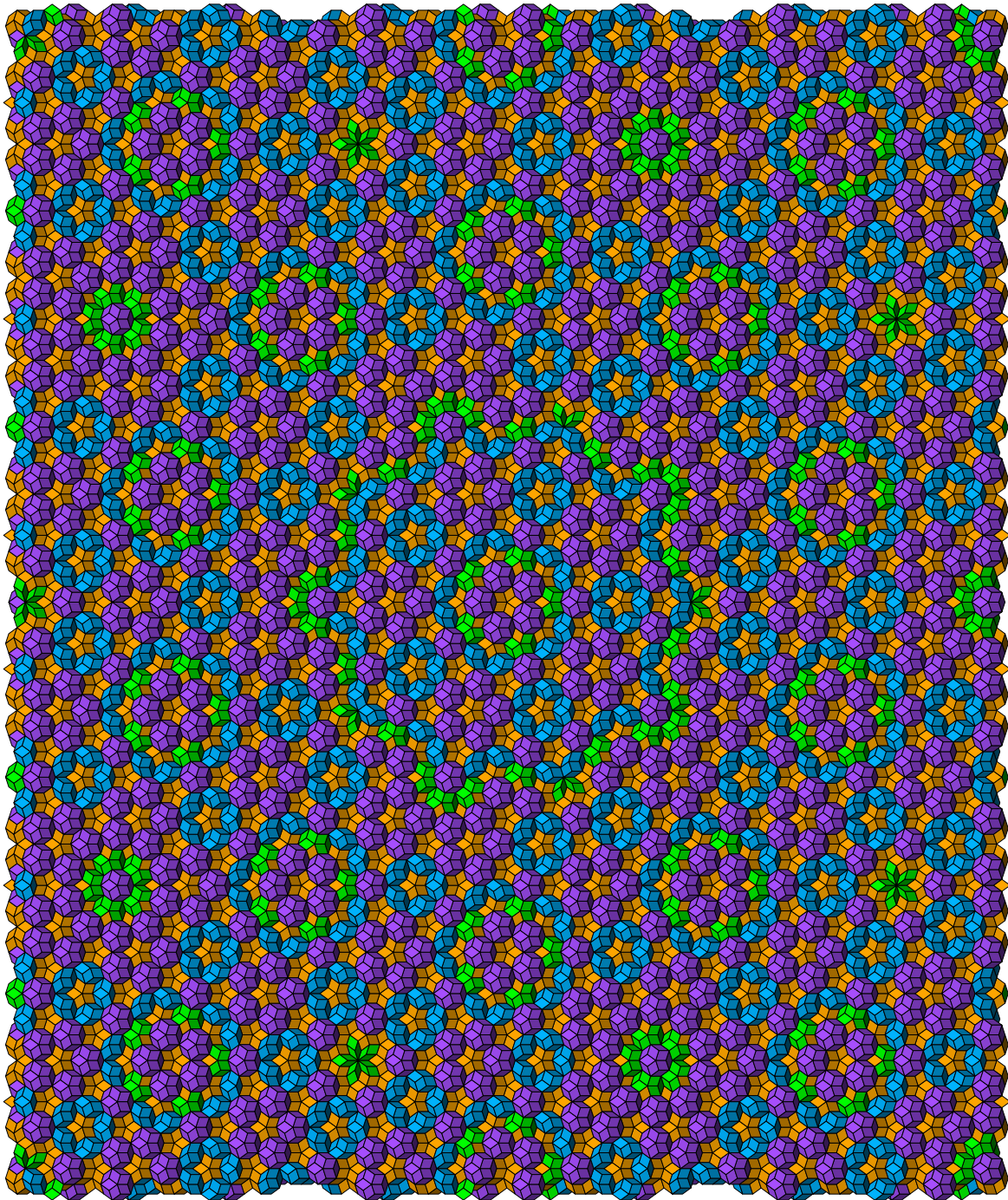


Рис. 6. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа *B*, слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан второй слой полиэдров.

нении проецирования Перрона к (транспонированной) матрице подстановок разбиения Соколар–Стейнхардта.

Поясним сказанное. Матрица подстановок **M** для разбиения Соколар–Стейнхардта была получена нами ранее [16]. Элементы матрицы подстановок M_{ij} показывают, сколько подъячеек типа *i* входит в суперячейку типа *j*. Умножим транспонированную матрицу **M**^T на вектор-столбец объемов ячеек **v**. Объем вытянутого ромбоэдра примем равным единице, а объемы всех

зоноэдров относятся друг к другу как 1 : 2τ : 5τ : 10τ.

$$\begin{pmatrix} 21 & 3 & 2\frac{2}{5} & 1\frac{3}{5} \\ 68 & 11 & 6\frac{2}{5} & 5\frac{3}{5} \\ 170 & 20 & 17 & 15 \\ 340 & 30 & 36 & 31 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2\tau \\ 5\tau \\ 10\tau \end{pmatrix} = \tau^9 \begin{pmatrix} 1 \\ 2\tau \\ 5\tau \\ 10\tau \end{pmatrix}.$$

Масштабный множитель для разбиения Соколар–Стейнхардта равен τ^3 и показывает, во сколько

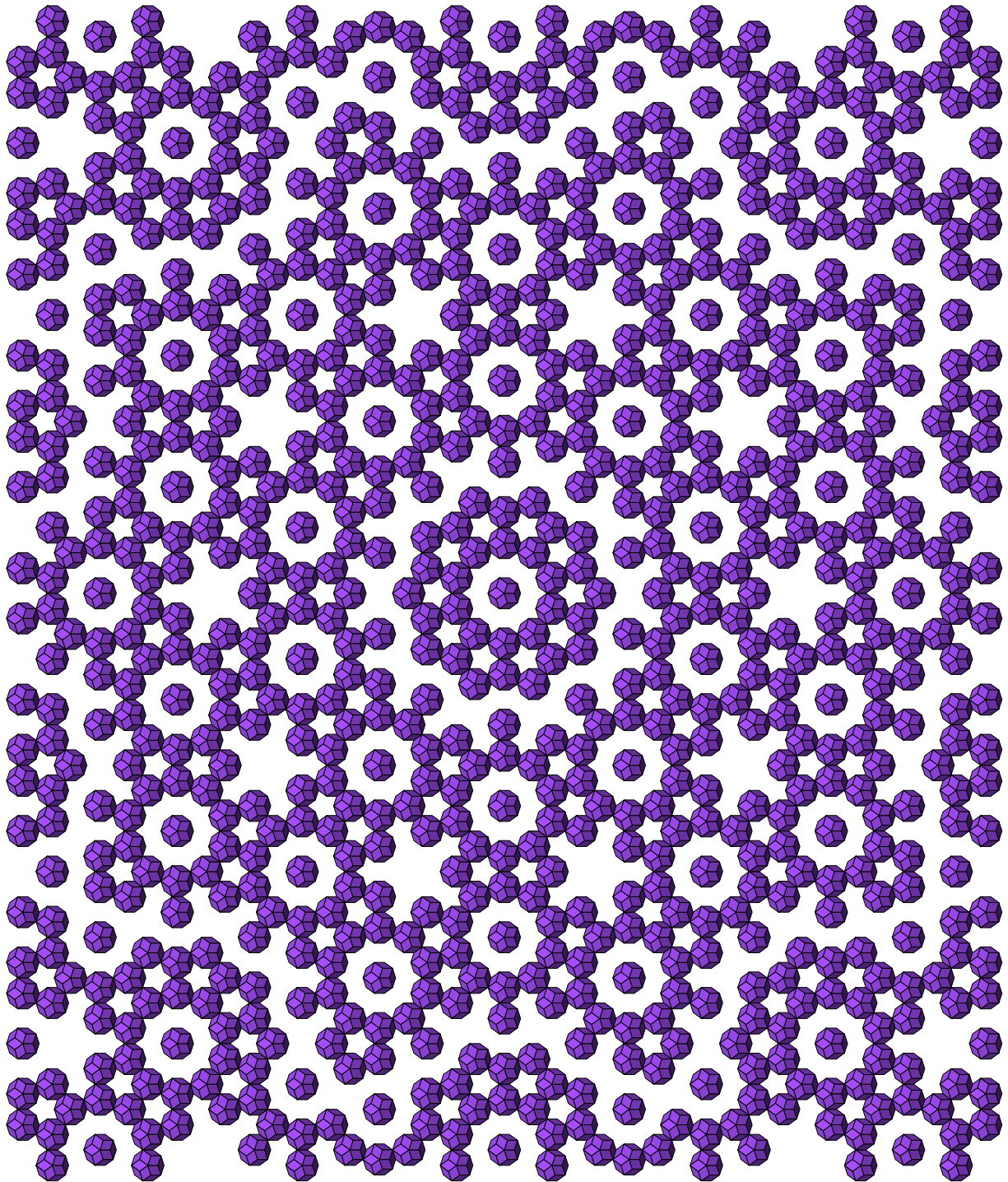


Рис. 7. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа C , слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан первый слой полиэдров, в слое оставлены только триаконтаэдры.

раз увеличатся линейные размеры ячеек при инфляции. Следовательно, объемы ячеек увеличатся в τ^9 раз. Умножение \mathbf{M}^T на \mathbf{v} по обычному правилу „строка на столбец“ показывает, сколько полиэдров и какого типа заполняют суперъячейки увеличенного объема. Дробные значения появляются из-за того, что некоторые ячейки входят в схему дефляции лишь частично, оказываясь

поделенными между соседними суперъячейками. Видно, что умножение матрицы на вектор свелось к умножению вектора на скаляр: τ^9 — это собственное значение Перрона–Фробениуса, а вектор объемов ячеек \mathbf{v} — это соответствующий ему правый собственный вектор.

Применение очередной итерации инфляций–дефляций соответствует повторному умножению этого урав-

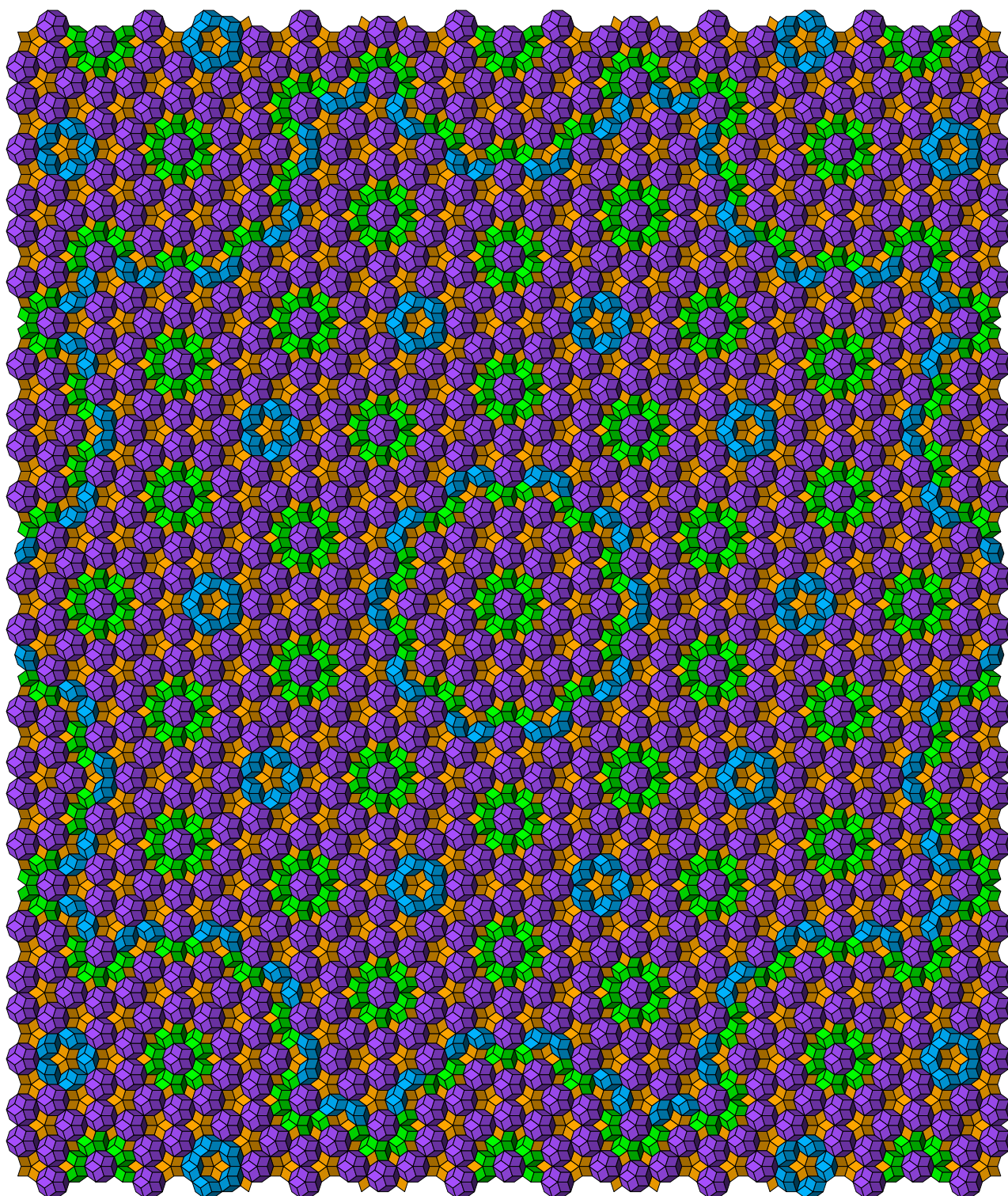


Рис. 8. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа *C*, слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показаны все полиэдры первого слоя.

нения слева на матрицу M^T . Возведение M^T в степень k даст число ячеек каждого типа после k -й итерации, при этом объемы рассматриваемых областей пространства увеличатся в τ^{9k} раз. По сути, эта процедура сводится к проецированию Перрона и позволяет рассчитать

число ячеек каждого типа в макроскопической упаковке, нормированное на единицу объема (на объем единичного ромбоэдра). Результатом применения проецирования Перрона к матрице M^T является прямое произведение ее правого и левого собственных векторов v и w соот-

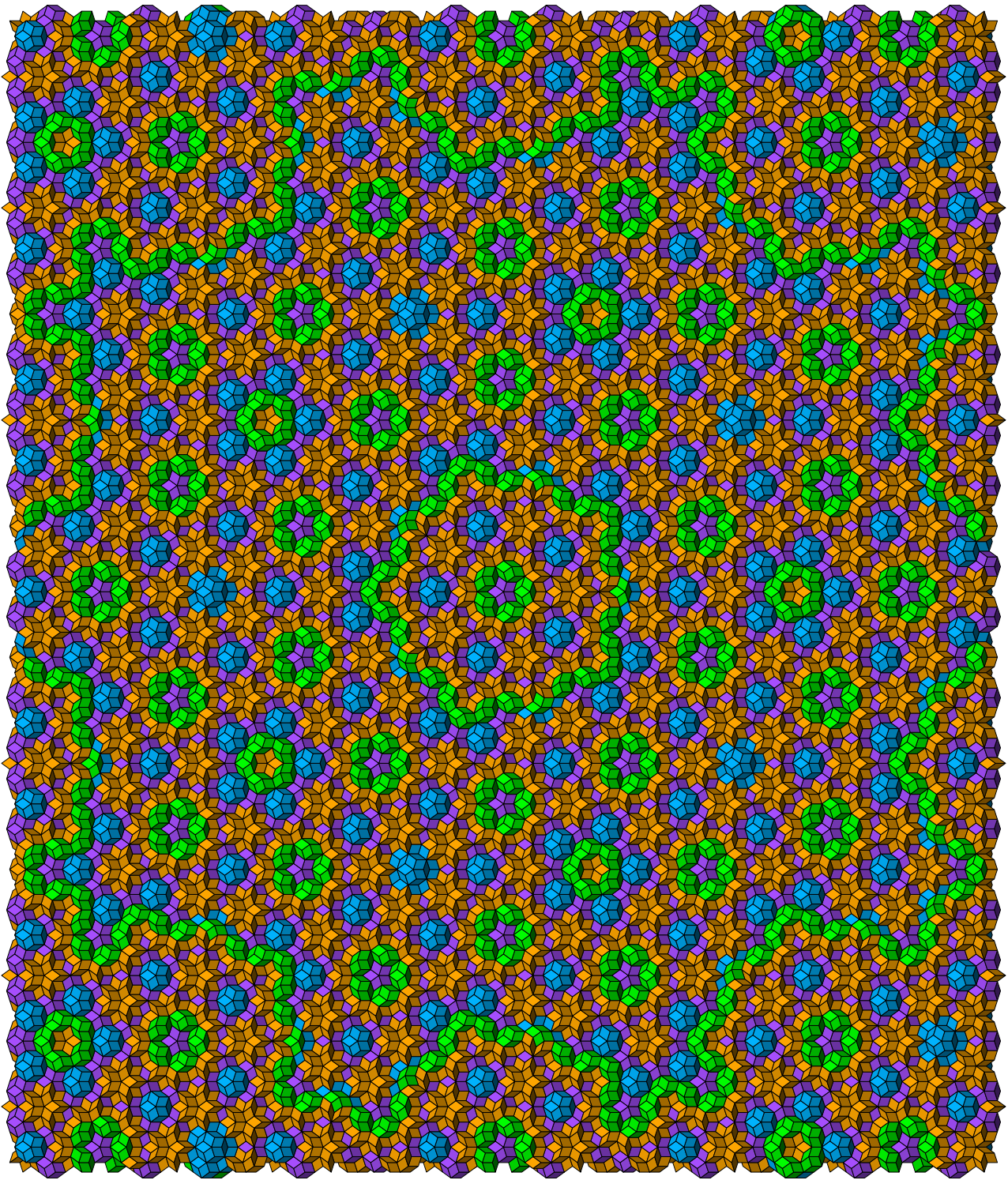


Рис. 9. Икосаэдрическая упаковка зоноэдров. Центр упаковки расположен в узле типа C , слой вырезан перпендикулярно оси пятого порядка, показан второй слой полиэдров.

ветственно. Левый собственный вектор \mathbf{w} — искомый вектор вероятностей (показывает относительное число ячеек каждого типа в глобальной упаковке):

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\tau^9} \mathbf{M}^T \right)^k = \mathbf{v} \otimes \mathbf{w},$$

$$\mathbf{v}^T = (1, 2\tau, 5\tau, 10\tau),$$

$$\mathbf{w}^T = \frac{1}{10} (6 - 2\tau, -11 + 7\tau, 10 - 6\tau, -3 + 2\tau).$$

После завершения процедуры проецирования Перрона мы получим вырожденную матрицу. Первая строка

этой матрицы даст вероятности ячеек каждого типа, нормированные на единичный объем вытянутого ромбоэдра. Вторая строка даст относительное число ячеек каждого типа, нормированное на объем ромбического додекаэдра. Третья строка даст число ячеек, нормированное на объем ромбического икосаэдра. Последняя четвертая строка даст число ячеек, нормированное на объем триаконтаэдра.

Важнейшим результатом нашего исследования является то, что подобную процедуру можно использовать для усреднения практически любой функции, однозначно зависящей от объема.

В частности, интенсивность дифракционных максимумов в кинематическом приближении прямо пропорциональна объему рассеивающего вещества. В случае обычного периодического кристалла интенсивность рефлекса с индексами Миллера $\{hkl\}$ принимается прямо пропорциональной квадрату модуля структурного фактора F_{hkl} . Он, в свою очередь, рассчитывается путем суммирования атомных факторов рассеяния с соответствующими фазовыми множителями по всем атомам, входящим в элементарную ячейку. Это соответствует нормировке на объем одной элементарной ячейки. Можно ли для квазикристаллов рассчитать некие „парциальные“ структурные факторы для каждого типа элементарных ячеек, а затем усреднить полученные величины по всему объему квазикристалла с использованием алгоритма инфляций–дефляций? Иными словами, возникает вопрос: можно ли полностью отказаться от многомерного подхода?

Согласно нашим предварительным оценкам [20], расчет интенсивностей дифракционных рефлексов в рамках концепции элементарных ячеек возможен, но процедура усреднения в этом случае оказывается существенно более сложной. Из-за появления фазовых множителей следует учитывать не 4 типа ячеек в стандартных ориентациях, а все орбиты всех ячеек целиком, т.е. $20 + 30 + 12 + 1 = 63$ варианта ячеек с учетом всех их возможных ориентаций.

Поясним суть метода. Заселим элементарные ячейки конкретными атомами и рассмотрим дифракционный рефлекс для некоторого вектора рассеяния \mathbf{H} . Как и в многомерном подходе, он характеризуется шестью целочисленными индексами, но является трехмерным вектором. Рассчитаем парциальные структурные факторы четырех типов ячеек с учетом всех их возможных ориентаций (здесь имеет место полная аналогия с вычислением структурных факторов для обычного периодического кристалла). Осуществим инфляцию и дефляцию ячеек. Вновь рассмотрим структурные факторы получившихся увеличенных суперъячеек. Очевидно, что сумма по всем атомам, входящим в суперъячейку, может быть разбита на суммы по подъячейкам. Иными словами, парциальные структурные факторы суперъячеек являются линейными комбинациями парциальных структурных факторов образующих их субъячеек, а соответствующие коэффициенты определяются правилами подстановок. Ячейки

состоят из атомов, а суперъячейки — из субъячеек. Формулы для расчета структурных факторов остаются прежними, но вместо форм-факторов атомов следует использовать парциальные структурные факторы субъячеек.

Итак, при вычислении структурных факторов суперъячеек мы приходим к аналогичной задаче усреднения по объему, когда с каждой последующей итерацией объем рассматриваемых областей увеличивается в τ^9 раз. Отличие состоит лишь в том, что элементы соответствующих матриц являются комплексными, а фазовые множители на каждой последующей итерации не равны предыдущим [20]. Процедура определения структурных факторов сводится к расчету вектора-столбца парциальных структурных факторов ячеек и последовательному применению итерационного алгоритма, на каждом шаге которого проводится расчет специальной матрицы размером 63×63 в соответствии с правилами подстановок, умножение ее на вектор-столбец, полученный на предыдущей итерации, и нормирование элементов столбца к первоначальным объемам элементарных ячеек. На конечной стадии алгоритма все элементы столбца структурных факторов будут соответствовать одному и тому же среднему значению. На практике можно взять любой элемент. Первый элемент соответствует нормировке на единичный объем элементарного ромбоэдра, а последний будет в 10τ раз больше (по модулю), поскольку соответствует нормировке на объем триаконтаэдра, объем которого больше. Полученный таким способом средний структурный фактор F_H характеризует икосаэдрический квазикристалл в целом (в предположении, что его структура может быть представлена как самоподобная упаковка нескольких типов элементарных ячеек). Его смысл полностью аналогичен структурному фактору обычного периодического кристалла F_{hkl} в классической кристаллографии.

Мы провели тестирование метода для нескольких достаточно простых вариантов заполнения ячеек атомами. Во всех исследованных случаях алгоритм демонстрировал достаточно быструю сходимость. Это позволило нам сделать вывод, что расчет интенсивностей рефлексов посредством усреднения парциальных структурных факторов ячеек может стать полноценной альтернативой методу проецирования из $6D$ -пространства.

Заключение

Для описания структуры икосаэдрических квазикристаллов в качестве альтернативы многомерному подходу предлагается концепция (квази-) элементарных ячеек. По аналогии с периодическими кристаллами структуру икосаэдрических квазикристаллов предлагается описывать с помощью элементарных ячеек. Разница состоит лишь в том, что вместо одной элементарной ячейки следует использовать четыре, а для заполнения ячейками

всего пространства вместо трансляций следует использовать итерационный алгоритм инфляций и дефляций. При этом икосаэдрические упаковки описываются как списки ячеек, для каждой из которых задается ее тип, положение и ориентация. На основе разработанного алгоритма сгенерированы достаточно крупные фрагменты всех трех типов упаковки Соколар–Стейнхардта, которые наглядно иллюстрируют основные структурные особенности и иерархические мотивы икосаэдрических квазикристаллов. Показана принципиальная возможность расчета интенсивностей рефлексов при структурном анализе квазикристаллов без привлечения методов многомерной кристаллографии. Для этого нужно сначала рассчитать парциальные структурные факторы для каждого типа элементарных ячеек, а затем усреднить их по объему квазикристалла с использованием выведенных правил подстановок.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда за счет гранта № 23-23-00392, <https://rscf.ru/project/23-23-00392/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 70 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.1951
- [2] D. Levine, P.J. Steinhardt. *Phys. Rev. B*, **34**, 596 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevB.34.596
- [3] J.E.S. Socolar, P.J. Steinhardt. *Phys. Rev. B*, **34**, 617 (1986). DOI: 10.1103/PhysRevB.34.617
- [4] P. Kramer, R. Neri. *Acta Cryst. A*, **40**, 580 (1984). DOI: 10.1107/S0108767384001203
- [5] W. Steurer, S. Deloudi. *Crystallography of Quasicrystals. Concepts, Methods and Structures* (Springer, Berlin-Heidelberg, 2009), DOI: 10.1007/978-3-642-01899-2
- [6] A. Yamamoto, H. Takakura, A.-P. Tsai. *Phys. Rev. B*, **68**, 094201 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevB.68.094201
- [7] H. Takakura, C. Pay Gómez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A.-P. Tsai. *Nature Mater.*, **6**, 58 (2007). DOI: 10.1038/nmat1799
- [8] T. Yamada, H. Takakura, H. Euchner, C. Pay Gómez, A. Bosak, P. Fertey, M. de Boissieu. *IUCrJ*, **3**, 247 (2016). DOI: 10.1107/S2052252516007041
- [9] W. Man, M. Megens, P.J. Steinhardt, P.M. Chaikin. *Nature*, **436**, 993 (2005). DOI: 10.1038/nature03977
- [10] S.V. Boriskina. *Nat. Photon.*, **9**, 422 (2015). DOI: 10.1038/nphoton.2015.107
- [11] S.-Y. Jeon, H. Kwon, K. Hur. *Nat. Phys.*, **13**, 363 (2017). DOI: 10.1038/nphys4002
- [12] A. Poddubny, E. Ivchenko. *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructur.*, **42**, 1871 (2010). DOI: 10.1016/j.physe.2010.02.020
- [13] A.D. Sinelnik, I.I. Shishkin, X. Yu, K.B. Samusev, P.A. Belov, M.F. Limonov, P. Ginzburg, M.V. Rybin. *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 2001170 (2020). DOI: 10.1002/adom.202001170
- [14] Y. Nagaoka, J. Schneider, H. Zhu, O. Chen. *Matter.*, **6**, 30 (2023). DOI: 10.1016/j.matt.2022.09.027
- [15] M. Baake, U. Grimm. *Acta Cryst. A*, **76**, 559 (2020). DOI: 10.1107/S2053273320007421
- [16] A.E. Madison. *RSC Adv.*, **5**, 5745 (2015). DOI: 10.1039/C4RA09524C
- [17] A.E. Madison. *RSC Adv.*, **5**, 79279 (2015). DOI: 10.1039/C5RA13874D
- [18] A.E. Madison. *Struct. Chem.*, **26**, 923 (2015). DOI: 10.1007/s11224-014-0559-3
- [19] A.E. Madison, P.A. Madison. *Proc. Roy. Soc. A*, **475**, 20180667 (2019). DOI: 10.1098/rspa.2018.0667
- [20] A.E. Madison, P.A. Madison. *Struct. Chem.*, **31**, 485 (2020). DOI: 10.1007/s11224-019-01430-w
- [21] D.A. Rabson, N.D. Mermin, D.S. Rokhsar, D.C. Wright. *Rev. Mod. Phys.*, **63**, 699 (1991). DOI: 10.1103/RevModPhys.63.699