

УДК 548.1

РАЗБИЕНИЕ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВА, ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МОДУЛЬНОГО КРИСТАЛЛА

Иванов В.В., Таланов В.М.

*Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск,
e-mail: valtalanov@mail.ru*

Обсуждаются проблемы разбиения и структурирования пространства, формирования структурных модулей, которые предназначены для конструирования модульных 3D структур кристаллов.

Ключевые слова: структурирование пространства, модуль, модулярный дизайн

SPLITTING AND STRUCTURING SPACE, DESCRIPTION OF PROCESS OF FORMATION OF THE MODULAR CRYSTAL

Ivanov V.V., Talanov V.M.

The South Russian state technical university, Novocherkassk, e-mail: valtalanov@mail.ru

The problems of splitting and structuring space, formation of structural modules which are used for designing of modular 3D structures crystals are discussed.

Keywords: structuring of space, structural module, modular design

Создание эволюционной модели формирования трехмерных (3D) структур кристаллов и ее реализация могут быть основаны на решении по крайней мере двух взаимосвязанных проблем [1, 2].

Первая проблема – *проблема разбиения* структурированного (вариант 1) или неструктурированного (вариант 2) 3D пространства на пространственные ячейки определенной формы (модулярные ячейки). В варианте 1 после разбиения проводится идентификация соответствующих структурных фрагментов в ячейках, их модифицирование с сохранением геометрической и топологической совместимости с полученными ячейками и последующее их вложение в ячейки по определенному эволюционному закону [1]. В варианте 2 – формирование структурного фрагмента, геометрически и топологически совместимого с полученными модулярными ячейками, и вложение их в полученные после разбиения ячейки до образования новой модулярной структуры.

Второй проблемой является *проблема структурирования 3D пространства* путем заполнения его структурными модулями с определенной геометрией и топологией, которые получены путем модифицирования известных структурных фрагментов (вариант 3) или сформированы из простейших атомных ассоциатов (вариант 4) и упакованы в соответствии с определенными упаковочными кодами. Следствием упаковки этих модулей в обоих случаях является самопроизвольное разбиение пространства на пространственные ячейки (модульные ячейки) [2]. Формирование локальной структуры

фрагмента (по варианту 4) или целенаправленное модифицирование известного фрагмента (по варианту 3) обязательно сопровождается геометрической и топологической идентификацией их пространственных ячеек. Закономерности заполнения пространственных ячеек в процессе структурирования пространства или после его разбиения определяются в процессе использования конкретного метода моделирования.

Проанализируем возможность решения этих проблем на основе использования готовых кристаллографических и кристаллохимических решений [3-24].

Одномерные периодические разбиения 3D пространства представляют собой различные варианты упаковок 2D слоев. Анализ всех вариантов слоевых упаковок вплоть до 12-ти слоев проведен в [3]. Кодирование слоевых плотнейших упаковок по некоторому фиксированному периоду осуществляется в виде последовательности букв из двух символов: z – гексагональный, k – кубический. Представление этих разбиений на окружности называется паттерсоновским циклотомическим набором точек [2].

В [4] отмечено, что одной из важнейших задач современной кристаллохимии является поиск закономерностей, связанных с геометрическими и топологическими свойствами структур. Большое внимание при этом уделяется, в частности, методам топологического анализа атомных сеток, атомных и молекулярных упаковок, конфигурации пустот и структурных каналов. Наиболее эффективным для изучения топологических характеристик сеток структурных каналов является анализ результатов

тайлинг-разбиения пространства. Каждой сетке в случае базовых упаковок атомов соответствует натуральный тайлинг, который удовлетворяет определенным критериям. Одно из свойств натурального тайлинга – соответствие ему дуальной сетки, описывающей систему пустот и структурных каналов [4, 5].

Один из классических подходов к структурированию 3D пространства основан на использовании упаковок правильных и полуправильных изогонов [6]. Из данных изогонов можно получить 28 топологически различных полиэдрических комбинаций, соответствующим базовым упаковкам атомов [6]. Если рассматривать любую из известных базовых упаковок атомов, то в 3D пространстве им соответствуют сетки структурных каналов с определенными геометрическими и топологическими характеристиками. Формирование модульных структур кристаллов может быть представлено как процесс закономерного заполнения полиэдрических пустот одной из этих атомных упаковок или как процесс закономерного заполнения атомами (например, катионами) вершин полиэдров Вороного, построенных на заданной упаковке анионов, в соответствии с определенными правилами [6]. Если учесть, что в роли атомов анализируемых упаковок могут выступать их устойчивые ассоциаты (полиэдры, атомные и полиэдрические микрокластеры и другие структурные модули), то в результате моделирования могут быть получены модульные кристаллические структуры, стоящие на разных ступенях иерархической лестницы.

Геометрические образы и конфигурации сетки структурных каналов могут быть также получены с помощью линий, соединяющих ближайшие центры изогонов. В этом случае ячейкой такой 3D сетки будут Дирихле многогранники. Топологические характеристики вершин Дирихле многогранников полностью определяют геометрию структурных каналов для каждой комбинации [6]. Таким образом, переход от комбинации изогонов к соответствующему Дирихле многограннику позволяет, по-видимому, упростить процедуру анализа вероятных структурных особенностей, связанных с составом и симметрией структуры.

В методе дискретного моделирования (см., например, работы [7–9]) решение проблемы основано на разбиении 3D пространства кристаллической решетки молекулярного кристалла на поликубы произвольной формы – дискретные модели молекул. Про-

цесс формирования структуры кристалла может быть представлен заполнением пространственных ячеек поликубами в соответствии с симметричным кодом путем многоэтапного присоединения к исходному затравочному элементу этого разбиения соседних аналогичных поликубов до образования возможных периодических упаковок с заданным коэффициентом. В рамках этого же метода моделирования разработан вариант формирования структуры из димеров – двух трансляционно независимых поликубов, связанных центром инверсии [7].

Аналогичное решение получено и для 2D разбиений на плоской решетке. При этом образуются полимино – связные фигуры, которые являются результатом объединения некоторого конечного числа единичных квадратов координатной сетки с вершинами, расположенными в точках с целочисленными координатами и внутренней областью. Получена комбинаторная формула для количества вариантов конфигураций полимино с фиксированным числом клеток. Проанализирована проблема однозначности разбиения упаковочного пространства на гометрические (изовекторные) полимино и сформулирован частный критерий разбиения: если свертка составлена из точечных структур, одна из которых центрально-симметрична, то она представляет собой гометрическую пару.

В методе детерминированного модульного дизайна [10–12] используются возможности метода разбиения Делоне предварительно структурированного с помощью плотнейшей упаковки атомов 3D кристаллического пространства на симплексы – простейшие пространственные ячейки. Процесс формирования кристалла осуществляется из ячеек-модулей, включающих кластер или молекулу, с использованием только бинарных операций симметрии по определенному радиальному алгоритму (радиальному коду) сборки регулярных аperiodических структур.

В методе, основанном на использовании работы клеточных автоматов [13, 14], разбиение пространства задано априори в виде одинаковых ячеек – в общем случае параллелепипедов. Распознавание образов вероятных модульных структур происходит в результате работы клеточных автоматов, заполняющих пространственные ячейки атомами или группами атомов по вполне определенной заранее заданной программе (последовательному эволюционному упаковочному коду). В частности, в работе [14] по-

казана возможность получения за четыре цикла работы четырехцветного клеточного автомата на квадратной решетке послойное изображения бипирамидального наноконплекса, который является модулем ряда цеолитных структур, в частности, структуры цеолита RHO и паулингита.

Разбиение 3D пространства на ячейки в соответствии со структурно-топологическим методом моделирования процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах [15-24] является результатом согласованного процесса матричной конвергентной самосборки локально организованных супраполиэдрических кластеров. В основе эволюционного формирования структур заложены единые физические принципы – принцип максимального заполнения пространства и требование максимальной связности структуры. Локальное структурирование пространства происходит за счет образования простейших ассоциатов из атомов, соответствующих фундаментальным конфигурациям (первичных атомных кластеров – супраполиэдрических предшественников), и образования из них супракластеров по симметрично-топологическому коду формирования вторичных фундаментальных конфигураций и с учетом достижения максимальной термодинамической устойчивости. Эффективность данного метода моделирования процессов самоорганизации подтверждена результатами структурно-топологического анализа и моделирования кристаллических структур силикатов, германатов, фосфатов, сульфатов, селенатов [15-20] и некоторых структур интерметаллидов [21-24].

Необходимо отметить, что все проанализированные выше методы разбиения и структурирования пространства, формирования структурных модулей, а также формирования из них модульных структур кристаллов предполагают определенный символизм описания. Идея кодирования структур в виде последовательности символов, из которой структура может быть воспроизведена, имеет фундаментальное значение. Такая последовательность символов может рассматриваться как «ген» структуры [2]. Символьному описанию модульных структур кристаллов в форме представле-

ния их структурных и генетических кодов посвящены, в частности, следующие работы [25-28].

Список литературы

1. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of modular structures // IUC Oxford Science Publications, 2008.
2. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: Физматлит, 2010.
3. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947.
4. Блатов В.А. // Журн. структурн. химии. – 2009. – 50, Приложение. С.166.
5. Blatov V.A., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Proserpio D.M. // Acta Crystallogr., 2007. – A63. –P.418.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. – М.: Мир, 1987/88.
7. Малеев А.В. // Кристаллография. – 2002. – 47, №5. – С. 797.
8. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. // Кристаллография. – 2005. – 50, №5. – С. 788.
9. Рау В.Г., Пугаев А.А., Рау Т.Ф. // Кристаллография. – 2006. – 51, №1. – С. 8.
10. Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – №1. – С. 1.
11. Тытик Д.Л. // Кристаллография. – 2008. – 53, №6. – С. 971.
12. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. // Кристаллография. – 2008. – 53, №6. – С. 1126.
13. Krivovichev S.V. // Acta Cryst. A. – 2004. – 60. – P. 257.
14. Shevchenko V.Ya., Krivovichev S.V. // Struct. Chem. – 2008. – 19. – P. 571.
15. Ilyshin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. // Acta Crystallogr. B. – 2002. – 58. – P. 948.
16. Илюшин Г.Д., Блатов В.А. // Кристаллография. – 2006. – 51, №3. – С. 400.
17. Демьянец Л.Н., Илюшин Г.Д. // Кристаллография. – 2007. – 52, №1. – С. 17.
18. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. // Кристаллография. – 2008. – 53, №3. – С. 397.
19. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. // Журн. неорганической химии. – 2008. – 53, №1. – С. 101.
20. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. // Журн. неорганической химии. – 2009. – 54, №3. – С. 484.
21. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. // Glass Phys. Chem. – 2008. – 34, №1. – P. 1.
22. Ilyushin G.D., Blatov V.A. // Acta Crystallogr. B. – 2009. – 65. – P. 300.
23. Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. // Inorgan. Chem. – 2010. – 55, №4. – P. 1811.
24. Илюшин Г.Д., Блатов В.А. // Журн. неорганической химии. – 2010. – 55, №12. – С.2023.
25. Иванов В.В., Демьян В.В., Таланов В.М. // Междунар. журн. эксп. образования. – 2010. – №11. – С. 153.
26. Иванов В.В., Таланов В.М. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2010. – 1, №1. – С. 72.
27. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2011. 2, № 3. – С. 121.
28. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М., Попов В.П. // Успехи совр. естеств. – 2012. – №2. – С. 60.