

УДК 548

АНАЛИЗ ЗАКОНА УПАКОВКИ ВЕРОЯТНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ МОДУЛЯРНОГО ДИЗАЙНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ КОНФИГУРАЦИИ

Иванов В.В.

ФГУП ОКТБ «ОРИОН», e-mail: valivanov11@mail.ru

Проанализирована возможность определения закона упаковки вероятных асимметричных модулей для модулярного дизайна методом теоретико-решеточного анализа.

Ключевые слова: асимметричный модуль, закон упаковки, модулярный дизайн

ANALYSIS OF PACKING LOW OF THE PROBABLE ASYMMETRIC MODULES FOR MODULAR DESIGN AND DEFINITION OF ITS CONFIGURATION

Ivanov V.V.

FGUE SDTU «ORION», e-mail: valivanov11@mail.ru

The possible of packing low identification of the probable asymmetric modules for modular design by theoretic lattice analysis method was analyzed.

Keywords: asymmetric module, packing low, modular design

Анализ основан на том, что для любой пространственной группы G_3^3 все занятые решеточные комплексы в определенном структурном типе могут быть в первом приближении представлены через один из решеточных инвариантов [1]. В случае, например, структурного типа шпинели состава AB_2X_4 для занятых решеточных комплексов D , T и $D4xxx$ формально имеем [1]:

$$D = 0,0,0F + 1/4,1/4,1/4F,$$

$$T = 5/8,5/8,5/8F + 7/8,5/8,7/8F + 5/8,7/8,7/8F + 7/8,7/8,5/8F,$$

$$D4xxx \cong F_2 = 7/8,7/8,7/8F + 1/8,1/8,7/8F + 7/8,1/8,1/8F + 1/8,7/8,1/8F + 3/8,3/8,3/8F + 5/8,3/8,5/8F + 3/8,5/8,5/8F + 5/8,5/8,3/8F.$$

С учетом изменения базовых координат (левые верхние «индексы») первых трех

F -комплексов подрешетки T и последних четырех F -комплексов подрешетки $D4xxx$ для достижения компактности модуля наряду с комплексом $0,0,0F$ получим [1]:

$$T = 1/8,1/8,5/8F + 7/8,1/8,3/8F + 1/8,7/8,3/8F + 7/8,7/8,5/8F,$$

$$D4xxx \cong F_2 = 7/8,7/8,7/8F + 1/8,1/8,7/8F + 7/8,1/8,1/8F + 1/8,7/8,1/8F + 7/8,7/8,3/8F + 1/8,7/8,5/8F + 7/8,1/8,5/8F + 1/8,1/8,3/8F.$$

Базовые координаты полученных F -комплексов будем считать координатами для атомов A , B и X в изолированном и достаточно компактном асимметричном модуле $A_{1(1)}B_{2(1)}X_{4(1)}$ и производном от него неизолированном модуле $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ (табл. 1).

Таблица 1

Описания модулей для модулярного дизайна структуры шпинели

Модуль	Закон упаковки	Координаты атомов		
		A	B	X
$A_{1(1)}B_{2(1)}X_{4(1)}$ (изолированный)	F	(0,0,0)	(1/8,7/8,3/8), (7/8,1/8,3/8)	(1/8,7/8,1/8), (7/8,1/8,1/8), (7/8,7/8,7/8), (1/8,1/8,7/8),
	$1/4,1/4,1/4F$	(1/4,1/4,1/4)	(1/8,3/8,7/8), (3/8,1/8,7/8)	(1/8,3/8,1/8), (3/8,1/8,1/8), (3/8,3/8,3/8), (1/8,1/8,3/8)
$A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ (неизолированный)	F	(0,0,0)	(7/8,7/8,5/8), (1/8,1/8,5/8), (1/8,7/8,3/8), (7/8,1/8,3/8)	(1/8,7/8,1/8), (7/8,1/8,1/8), (7/8,7/8,7/8), (1/8,1/8,7/8), (1/8,7/8,5/8), (7/8,1/8,5/8), (7/8,7/8,3/8), (1/8,1/8,3/8)
	$1/4,1/4,1/4F$	(1/4,1/4,1/4)	(3/8,3/8,5/8), (1/8,1/8,5/8), (1/8,3/8,7/8), (3/8,1/8,7/8)	(1/8,3/8,1/8), (3/8,1/8,1/8), (3/8,3/8,7/8), (1/8,1/8,7/8), (1/8,3/8,5/8), (3/8,1/8,5/8), (3/8,3/8,3/8), (1/8,1/8,3/8)

Аналогично получим соответствующие координаты атомов для комплекса $^{1/4,1/4,1/4}F$.

Полученный неизолированный модуль $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ (см. табл. 1) представляет собой достаточно компактное объединение $AX_{4(1/2)}$ -тетраэдра и $B_{4(1/2)}X_{4(1/2)}$ -гексаэдра. Данный асимметричный модуль использован для комбинаторного моделирования вероятных шпинелеподобных структур неорганических веществ [2-18].

Отметим, что существует более компактный модуль состава $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{6(1/2)}X_{1(1)}$ с симметрией $3m$, представляющий собой объединение $AX_{4(1/2)}$ -тетраэдра и $B_{4(1/2)}X_{4(1/2)}$ -гексаэдра через X -вершину [3, 4]. Расстояние между геометрическими центрами полиэдров в нем равно $(r_{A-X} + r_{B-X})$, что меньше, чем $2r_{B-X}$ в полученном ранее модуле.

Данный модуль также использован при описании вероятных модульных шпинелеподобных структур и моделировании их вероятных низкосимметричных модификаций [19-31]. В работах [32, 33] описанный способ идентификации асимметричного модуля представлен как один из трех методов выявления модуля, пригодного для получения вероятных модулярных структур на основе заданного структурного типа.

Отметим, что F -закон упаковки модулей является инвариантным для большинства структурных типов, основанных на КПУ атомов [34]. Имеются многочисленные примеры заполнения F -решеток в структурах типа $NaCl$, Li_2O и Li_3Bi . Некоторые из них, в частности координационные соединения сложного состава [35], приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав структурных единиц в модифицированных структурных типах $NaCl$, Li_2O и Li_3Bi

Формула вещества	Структурные единицы в узлах решетки		
	F	F'	P ₂
Тип $NaCl$	Cl	Na	-
$Ag[Co(NH_3)_2(NO_3)_4]$	октаэдры [Co(NH ₃) ₂ (NO ₃) ₄]	Ag	-
Co_9S_8	гексаэдр из тетраэдров CoS _{4(1/6)} S _{3(1/8)} Co ₈₍₁₎ S _{2(1/4)} S _{6(1/2)}	октаэдры Co ₁₍₁₎ S _{6(1/2)}	-
Тип Li_2O	O	-	Li
$[Co(NH_3)_6]X_2$	октаэдры [Co(NH ₃) ₆]	-	атомы X – Cl, Br, I
			тетраэдры или октаэдры X – BF ₄ , ClO ₄ , BF ₆
			атом и тетраэдры X – BrSO ₄ , ISO ₄
Тип Li_3Bi	Bi	Li	Li
$[Co(NH_3)_6]X_3$	октаэдры [Co(NH ₃) ₆]	атомы или тетраэдры X – I, ClO ₄ , BF ₄	
$Na(NH_4)_2[Ni(NO_3)_6]$	октаэдры [Ni(NO ₃) ₆]	атомы Na	тетраэдры NH ₄
$MAI(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	октаэдры [Al(H ₂ O) ₆]	октаэдры [M(H ₂ O) ₆]	тетраэдры SO ₄

Таким образом, для каждого структурного типа по характеристическому решеточному комплексу может быть определен закон упаковки соответствующих базовых модулей и, по крайней мере, один асимметричный неизолированный и более компактный, чем базовый, модуль, для которого упаковка по тому же закону соответствует некоторой модулярной структуре, подобной исходному структурному типу. Можно предположить, что из всех вариантов формально возможных модулей наиболее вероятным для получения некоторого многообразия модулярных структур будет

неизолированный и достаточно компактный асимметричный модуль [3, 4, 32, 33].

Список литературы

1. Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H. Space groups and lattice complexes. US Dep. Commerce. Nat. Bur. Stand., Washington, 1975. V.134. 178 p.
2. Иванов В.В., Таланов В.М. // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 1995. № 2. С.38-43.
3. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 204 с.
4. Иванов В.В., Таланов В.М. Физика и химия стекла, 2008. Т.34, № 4. С.528-567.
5. Ivanov V.V., Talanov V.M. Phys. Stat. Sol. (a), 1990. V.122, № 2. P. K109-112.

6. Иванов В.В., Таланов В.М. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т.27, № 11. С. 2356-2360.
7. Иванов В.В., Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т.27, № 11. С. 2386-2390.
8. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. 1992. Т.33, № 3. С.137-140.
9. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. 1992. Т.33, № 5. С.96-102.
10. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы, 1992. Т.28, № 8. С.1720-1725.
11. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. 1992. Т.28, № 9. С.2022-2024.
12. Иванов В.В., Пашенко Н.В., Сеньюшкин П.Б., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. 1994. Т.35, № 5. С.41-49.
13. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. 1995. Т.31, № 4. С.527-529.
14. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорганические материалы. 1995. Т.31, № 4. С.530-535.
15. Иванов В.В., Таланов В.М., Кирсанова А.И., Шабельская Н.П. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 1995. № 2. С.34-38.
16. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. 1995. Т.31, № 1. С.107-110.
17. Иванов В.В., Таланов В.М. Неорганические материалы. 1995. Т.31, № 2. С.258-261.
18. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 1996. № 1. С.67-73.
19. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Неорганические материалы, 2000. Т.36, № 11. С.1386-1391.
20. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2001. № 1. С.91-95
21. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Неорганические материалы, 2001. Т.37, № 8. С.990-996.
22. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Изв. вузов. Сев.-кавк. регион. Техн. науки, 2001. № 4. С.104-105.
23. Иванов В.В., Шабельская Н.П., Таланов В.М. Изв. вузов. Сев.-кавк. регион. Техн. науки, 2001. № 4. С.105-106.
24. Ходарев О.Н., Филимонов Б.П., Ерейская Г.П., Иванов В.В. Электрохимия. 1991. Т.27, № 8. С. 1046-1049.
25. Иванов В.В., Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В. и др. Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2008. Спецвыпуск: Проблемы электрохимии и экологии. С. 52-56.
26. Беспалова Ж.И., Иванов В.В., Смирницкая И.В. и др. Журнал прикладной химии, 2010. Т.83. Вып.2. С.244-248.
27. Беспалова Ж.И., Иванов В.В., Смирницкая И.В. и др. Журнал прикладной химии, 2010. Т.83. Вып.5. С.779-782.
28. Шабельская Н.П., Таланов В.М., Ульянов А.К. и др. // Современ. проблемы науки и образования. 2009. № 3. С. 43-46.
29. Иванов В.В., Таланов В.М., Широков В.Б., Таланов М.В. // Неорганические материалы. 2011. Т.47. № 9. С.1091-1100.
30. Иванов В.В., Таланов В.М., Широков В.Б., Таланов М.В. // Кристаллография. 2013. Т.58. № 1. С.101 –112.
31. Иванов В.В., Ульянов А.К., Шабельская Н.П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства. – М.: Издательский дом «Академия Естествознания», 2013. – 94 с.
32. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал неорганической химии, 2010. Т.55 № 6. С.980-990.
33. Иванов В.В., Таланов В.М. Кристаллография, 2010. Т.55. № 3. С.385-398.
34. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 276 с.
35. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. – М.:Л.: Гостехиздат, 1950. – 968 с.