

## ОБЗОРЫ

УДК 548.1

**СИМВОЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ УПАКОВОК МОДУЛЕЙ  
И КОДЫ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ****В.В. Иванов, В.М. Таланов***Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск*

E-mail: valtalanov@mail.ru

*Статья поступила 8 февраля 2012 г.**С доработки — 31 марта 2012 г.*

Представлен краткий обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения и способам описания структурных типов кристаллов. Предложен вариант универсальной системы символьного описания структурных типов кристаллов и модулярных структур с помощью структурных кодов. В основу структурного кода заложено описание геометрии и топологии базового модуля структуры. Структурные коды предназначены для идентификации и систематизации структурных типов веществ, формализации топологических преобразований структур, определения структурных модулей и выявления генетических взаимосвязей между структурами.

**Ключевые слова:** базовый структурный модуль, структурный тип кристаллов, модулярные структуры, структурные коды кристаллов.

**ВВЕДЕНИЕ**

Систематизация, описание и классификация структурных типов кристаллов, а также установление генетической взаимосвязи между ними — одна из основных задач теоретической кристаллохимии. Отметим, что не все существующие подходы к описанию кристаллических структур веществ и способы их представления (символьные описания, геометрические изображения и др.) полностью раскрывают генетические связи между структурными типами кристаллов. Символьное описание структур кристаллов в основном ограничивается описанием законов упаковки структурных модулей в кристаллическом пространстве, представленным, в частности, в виде упаковочного кода. Этот код достаточен для проведения сравнительного кристаллохимического анализа и классификации, однако для определения генетических связей анализируемой структуры с другими родственными ей структурами необходима дополнительная структурная информация.

Представление о модулярном строении существенно расширяет систему структурной систематики и классификации кристаллических веществ, в особенности для неорганических кристаллов, а также позволяет описать целое множество классов модулярных структур.

Для описания модулярных структур предлагается введение системы структурных кодов. Символика кода должна отражать в латентном виде не только способ упаковки и основные геометрические и топологические характеристики модулей в структуре, но и возможные кристаллохимические соотношения и особенности формирования вероятных модулярных структур. В дополнение к описанию структурного модуля символьное описание модульных структур позволит существенно раскрыть эвристические возможности метода комбинаторного модулярного дизайна. Анализ известных описаний структур кристаллов, обсуждение способа символично-

го описания и методики комбинаторного модулярного дизайна кристаллов составляют основное содержание данной работы.

### ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА КРИСТАЛЛОВ

В общем случае под кодом кристаллической структуры можно понимать ее символическое описание, в котором содержится информация о геометрии и кристаллохимической топологии определенных модулей и законе их упаковки в трех кристаллографических независимых направлениях. Данная информация о структуре, представленная в символическом виде, является необходимой и достаточной для получения ее графического изображения, а следовательно, для определения ее пространственной симметрии и последующей идентификации. Существует множество подходов к описанию и классификации структурных типов кристаллических веществ [ 1—38 ]. Приведем краткий обзор этих подходов.

Полное описание структурного типа вещества основано на приведении экспериментальных данных о его кристаллической структуре [ 2, 3, 7, 8, 15, 17, 19, 23—31 ]. Оно состоит из минералогического названия типа структуры или символического его обозначения, общей химической формулы вещества, симметрии структуры с указанием числа формульных единиц в элементарной ячейке кристалла, характеристик занятых атомами кристаллографических позиций (тип, сайт-симметрия, координаты атомов в ячейке) или занятых решеточных комплексов (тип, симметрия).

**Пример.** Структурный тип шпинели  $MgAl_2O_4$ , общая формула  $AB_2X_4$ , симметрия  $Fd\bar{3}m$  ( $Z = 8$ ), занятые кристаллографические позиции, их симметрия и координаты в ячейке:

$$A: 8a(D) - 4\bar{3}m - (1/4, 1/4, 1/4),$$

$$B: 16c(T) - \bar{3}m - (5/8, 5/8, 5/8),$$

$$X: 32e(D4xxx) - 3m - (x, x, x),$$

где символами  $D$ ,  $T$  и  $D4xxx$  обозначены занятые решеточные комплексы.

Этих данных достаточно для получения изображения структуры (рис. 1, *a*).

Кристаллохимические описания и классификации структурных типов веществ основаны на учете особенностей упаковки в пространстве бесконечномерных структурных фрагментов (линейных, плоских) из атомов или атомных полиэдров (рис. 1, *b*), либо особенностей заполнения упаковок атомов, образующих трехмерный каркас [ 1—37 ].

Модель структуры вещества может быть задана также некоторой совокупностью атомов в виде их определенной упаковки [ 9—13, 26—28 ], либо законом чередования двумерных сеток [ 12, 14, 15, 32—34 ]. Используют для этого заполняющие пространство полиэдры [ 6, 25—27, 38 ], геометрические центры и вершины которых заселены по определенному закону различными сортами атомов. В качестве полиэдров удобно рассматривать соответствующие многогранники Дирихле, в центрах которых располагаются атомы, определяющие характер упаковки в целом [ 25, 26, 28 ]. В случае плотнейших упаковок анионов остальные атомы (катионы) распределяются по вершинам многогранника Дирихле, заполняя их полностью или частично. Варианты этого распределения обуславливают многообразие возможных структурных типов, которые в принципе могут быть получены в рамках рассматриваемой упаковки (рис. 2) [ 9—13, 25—28 ].

Отметим, что в комбинациях изогонов, полностью заполняющих пространство, атомная упаковка образована атомами, заселяющими вершины изогонов [ 6 ]. В зависимости от характера заполнения центров изогонов каждой комбинации другими атомами будут образовываться определенные идеализированные структурные типы (рис. 3 и 4). Для их описа-

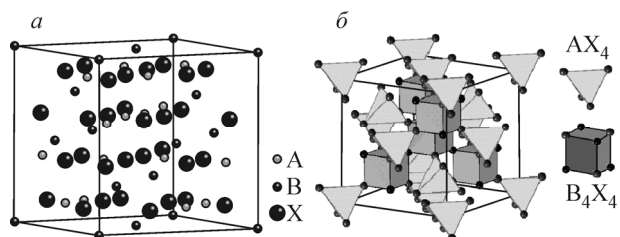


Рис. 1. Изображения структурного типа шпинели  $AB_2X_4$ : атомное (*a*) и полиэдрическое (*b*)

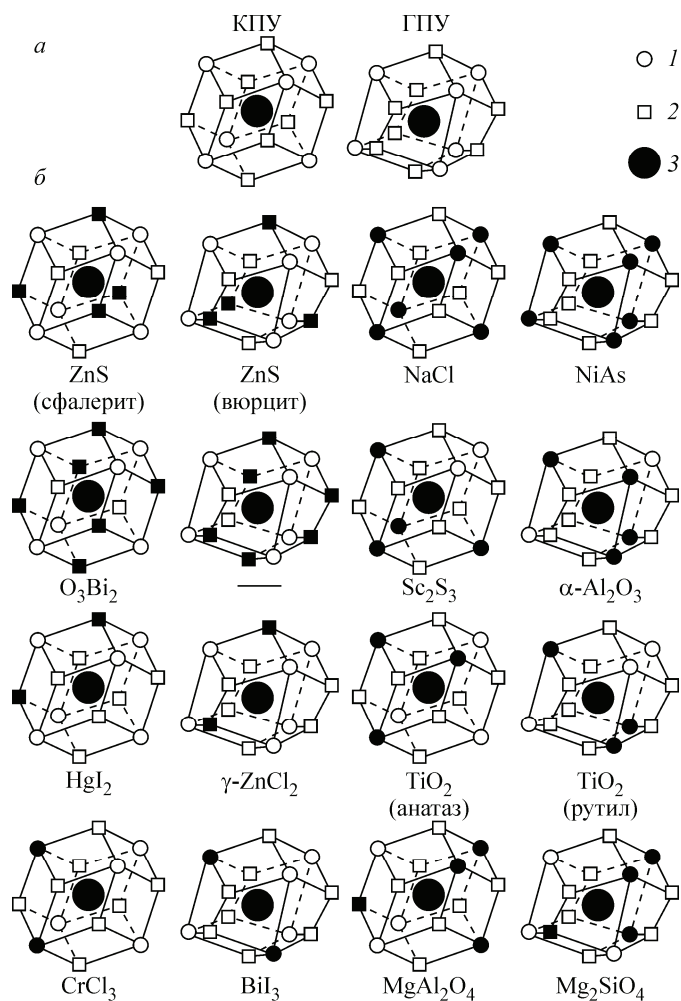


Рис. 2. Додекаэдрическая координация октаэдрических 1 и тетраэдрических 2 позиций в кубической и гексагональной плотнейших упаковках атомов 3 (а) и некоторые варианты их заполнения (б), приводящие к образованию различных структурных типов веществ [ 25, 26, 28 ]

ния достаточно указать комбинацию изогонов, тип заполненного (полностью или частично) изогона и его кристаллохимическую топологию в структуре кристалла (рис. 5).

Комбинаторный модульный дизайн кристаллов — одно из успешно развивающихся направлений проектирования новых материалов. Современные методы модульного дизайна используются в структурной неорганической и органической химии, супрамолекулярной химии, структурной химии наночастиц и металлических кластеров, квазикристаллов и аперiodических кристаллов [ 39—99 ] для достижения следующих целей:

1) вывод вероятных модульных структур на основе анализа модульного строения известных структурных типов кристаллов и установление генетических связей между ними;

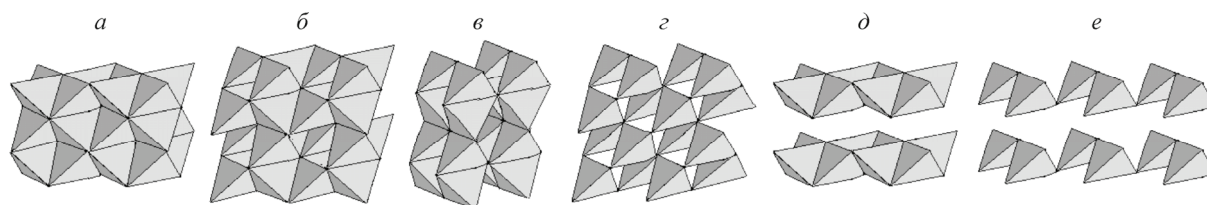
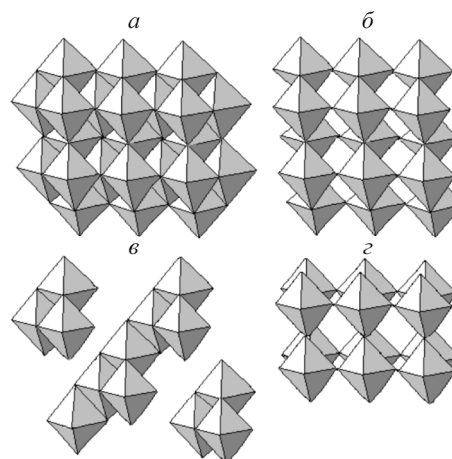


Рис. 3. Варианты заполнения тетраэдров комбинации  $8\{333\}+6\{3333\}$  (КПУ) катионами А в тетраэдрических структурных типах состава  $A_nX_d$  и их вершинная топология: а — Li<sub>2</sub>O (антифлюорит), 4(8); б — Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, 4(6); в — PtS (куперит), 4(4); г — ZnS (сфалерит), 4(4); д — PbO (красный), 4(4); е — HgI<sub>2</sub> (красный), 4(2) [ 25 ]

Рис. 4. Варианты заполнения октаэдров комбинации  $8\{333\}+6\{3333\}$  (КПУ) катионами В в октаэдрических структурных типах состава  $B_pX_d$  и их вершинная топология: а — NaCl (галит), 6(6); б —  $TiO_2$  (анатаз), 6(4); в —  $CdCl_2$ , 6(4); г —  $CrCl_3$  (высокотемпературный), 6(2) [ 25 ]



2) моделирование новых модульных структур с вероятными топологиями модулей, производными от модуля "материнской" структуры, а также идентификация генетической взаимосвязи этих модульных структур с исходной структурой;

3) моделирование вероятных процессов образования различных структурных модулей и процессов формирования из них модульных структур в кристаллообразующей системе;

4) разработка общих алгоритмов и кодов формирования различных модульных структур.

Задача выбора структурного модуля для дизайна и его описание — одна из значимых комбинаторных задач. В разных методах она решается по-разному, а именно:

1) сравнительным кристаллохимическим анализом известных структурных типов и выявлением общего структурного модуля или модифицированного модуля по определенным правилам в методах комбинаторного моделирования [ 36—40 ] и модулярного дизайна [ 88—99 ];

2) симплицальным разбиением Делоне кристаллических упаковок атомов и определением кристаллического модуля в методе детерминированного модульного дизайна [ 71—77 ];

3) разбиением кристаллического пространства на ячейки произвольной формы (в частности, поликубы) с последующим их заполнением модулями, удовлетворяющими определенным условиям, в методе дискретного моделирования [ 41—49 ] и с помощью методов теории клеточных автоматов [ 78, 79 ];

4) комбинаторно-топологическим анализом возможных топологий модуля из известного набора полиэдрических структурных единиц [ 50, 51, 53—70 ].

Во всех случаях описание структурного типа кристаллических веществ является описанием особенностей упаковки определенных структурных элементов в кристаллическом пространстве.

Наряду с кристаллохимическими описаниями существуют и другие теоретические подходы к описанию и классификации структурных типов веществ [ 87, 100—123 ]. В соответствии с одним из них [ 87 ] достаточно большое многообразие структурных типов кристаллов может быть упорядочено и расклассифицировано по неприводимым представлениям (НП) групп симметрии высокосимметричных структурных типов с помощью теоретико-групповых методов теории непрерывных фазовых переходов [ 112—123 ]. Отметим, что данный подход позволяет

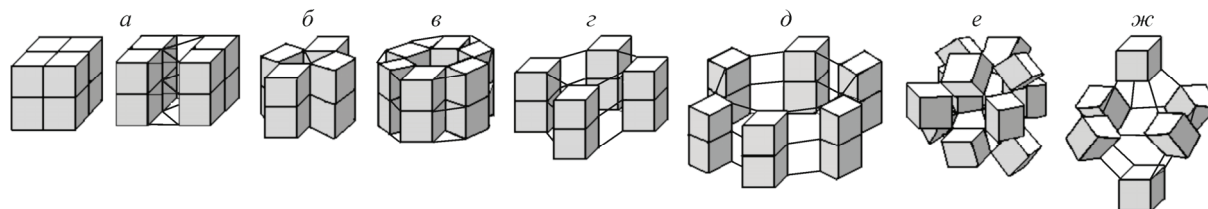


Рис. 5. Взаимная координация и вершинная топология заполненных атомами гексаэдров  $\{444\}$  в различных комбинациях заполняющих пространство изогонов:  $8\{444\}$  (8(8)) (а),  $4\{444\}+6\{344\}$  (8(4)) (б),  $4\{444\}+2\{344\}+2\{644\}$  (8(4)) (в),  $2\{444\}+4\{844\}$  (8(2)) (г),  $2\{444\}+2\{12.44\}+2\{644\}$  (8(2)) (д),  $2\{444\}+2\{3444\}+\{3434\}$  (8(2)) (е),  $\{444\}+2\{468\}+\{466\}$  (8(1)) (ж) [ 39 ].

Обозначения:  $\{n44\}$  —  $n$ -гональные призмы,  $\{3444\}$  — ромбокубооктаэдр,  $\{3434\}$  — кубооктаэдр,  $\{468\}$  — усеченный кубооктаэдр,  $\{466\}$  — усеченный октаэдр [ 25 ]

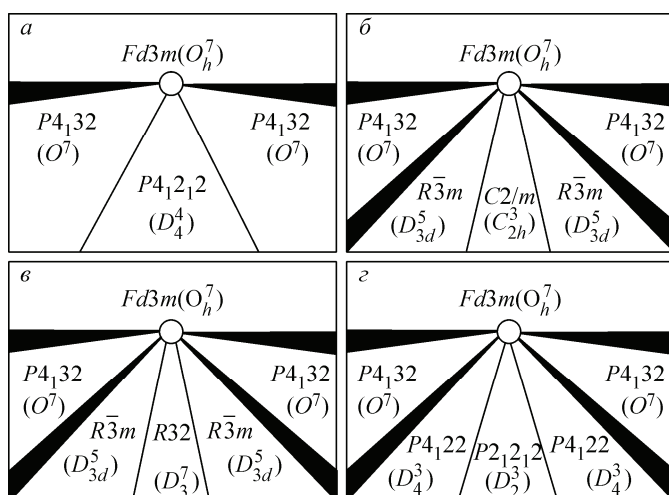


Рис. 6. Диаграммы возможных структурных состояний шпинели, соответствующие НП 10-3 (обозначение НП дано в соответствии с книгой [124]: 10 означает волновой вектор  $k_{10}$ , а 3 — номер неприводимого представления). Приведены некоторые типы сечений полной канонической диаграммы (а—г). Зачерненные участки диаграммы отвечают скачкообразным преобразованиям структур, простые линии — непрерывным трансформациям [87]

ны из данного исходного структурного типа высокосимметричной фазы [87, 123]. Таким образом, все производные от него структурные типы расклассифицированы по неприводимым представлениям определенной пространственной группы. В работе [87] предложена концепция диаграмм возможных структурных состояний кристаллов. Эти диаграммы отражают структурно-симметричные отношения между структурными модификациями кристалла. Некоторые из таких диаграмм для структуры типа шпинели (пр. гр.  $Fd3m$ ) приведены на рис. 6.

Принципиально новые возможности построения полных диаграмм структурных состояний кристаллов продемонстрированы в работах [100—102]. В частности, предлагается классификация структурных состояний кристалла на основе анализа фундаментальной области соответствующей точечной группы симметрии [100, 101]. В общем случае группой симметрии термодинамического потенциала является группа симметрии вещества  $G_0$  [87]. Однако, если считать, что структурные превращения индуцируются одним НП группы  $G_0$ , то фактической группой симметрии термодинамического потенциала будет фактор-группа  $G_0/G_1$  ( $G_1$  — ядро критического  $n$ -мерного НП), изоморфная некоторой точечной группе. Поэтому симметрия термодинамического потенциала определяется симметрией точечной группы. Показано, что в этом случае может быть установлена генетическая связь между различными симметричными состояниями вещества с помощью графов смежности [102]. Метод построения графов смежности разнопараметрических структурных состояний также может быть наглядной иллюстрацией возможных путей фазовых превращений и позволяет сформулировать нетермодинамические геометрические закономерности и ограничения, которым необходимым образом подчиняются фазовые переходы. Предлагаемая в работах [100—102] кристаллогеометрическая теория структурных состояний вещества применена, в частности, к анализу и описанию всего многообразия структурных состояний, порождаемых точечной группой симметрии  $32$  [103].

Результаты теоретических исследований [100—104] позволили авторам сформулировать фундаментальное положение о том, что все многообразие выделенных по симметрии структурных элементов фундаментальных областей точечных групп симметрии, а также многообразия простых форм кристаллов, изоэдров, изогонов, симметрично неэквивалентных структурных состояний кристаллов представляют собой упорядоченные множества с периодической повторяемостью аналогичных (однотипных) структурных элементов [105].

На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что подходы к кодированию структур могут быть следующими: 1) *мнемонические* — минералогические названия структурного типа или их условные символические обозначения с помощью букв и цифр; 2) *кристаллохимические* — описания формул веществ, видов координационных полиэдров и характера их упорядочения в кристаллическом пространстве; 3) *топологические* — описания топологии структурных единиц (первичных и вторичных) и топологии решеток, которые они образуют в структурном типе; 4) *генетические* — символическое описание связей данного структурного типа с родственными ему структурными модификациями.



Таким образом, описание структурного типа веществ может включать не только описание особенностей упаковки структурных элементов, но и описание генетических связей данного структурного типа с родственными ему типами структур.

### ОПИСАНИЕ МОДУЛЯРНЫХ СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Одним из методов конструирования вероятных модулярных структур, производных от определенного "материнского" структурного типа, является метод комбинаторного модулярного дизайна кристаллов. Модулярная структура это структура, состоящая из одинаковых ячеек-модулей — компактных структурных единиц вещества с определенной геометрией и кристаллохимической топологией [125]. Комбинаторный перебор возможных с точки зрения структурной и энергетической кристаллохимии вариантов стыковки этих модулей в 3D пространстве без изменения их кристаллохимической топологии, а также перебор возможных вариантов объединения этих модулей в модульные блоки с последующей их укладкой в слои и упаковкой этих блочных слоев приводит к образованию множества модулярных структур [88—99]. Эффективность подобного комбинаторного модулярного дизайна существенно зависит от топологических характеристик выбранного модуля.

Отметим, что модули для модулярного дизайна любого структурного типа могут быть выбраны на основе сравнительного анализа структуры этого типа и соответствующих ему модулярных структур, экспериментально определенных и описанных в литературе. Априори выбор подобного модуля для заданного структурного типа в отсутствии известных для него модулярных структур затруднителен.

Одним из принципов, определяющих возможность проведения модулярного дизайна, является принцип модулярного строения кристаллов [89]. В соответствии с этим принципом в структуре каждого вещества может быть выбран фрагмент, при действии на который элементами симметрии, образующими пространственную группу симметрии кристалла, получается вся остальная структура в объеме элементарной ячейки. Однако не каждый выбранный таким образом структурный фрагмент — модуль — может быть использован для модулярного дизайна. Степень изолированности и кристаллохимическая топология данного модуля должны предполагать возможность не одновариантного его объединения с такими же модулями в модульные блоки без изменения химического состава. Многообразие модулярных структур должно быть обеспечено множеством вероятных модульных блоков, которые могут быть упакованы с данным модулем и друг с другом по определенному закону.

Теоретическими предпосылками для существования в структурах неорганических веществ, генетически взаимосвязанных друг с другом, инвариантных структурных фрагментов-модулей могут быть следующие положения [1—7, 15—26, 29—31]:

- 1) принцип максимального заполнения пространства атомами, который является главной причиной образования инвариантных атомных группировок в родственных структурных типах,
- 2) явление сохранения топологической идентичности и ориентации в кристаллическом пространстве инвариантных атомных образований при изменении внешних факторов (температуры, давления) при непрерывных фазовых переходах.

В результате реализации положений (1 и 2) формируются структуры политипов (1), морфотропных и полиморфных модификаций (2).

Модуль для модулярного дизайна должен содержать достаточно компактную группировку из атомов всех сортов, входящих в состав вещества, в количестве одной формульной единицы. Неизолированный модуль содержит атомы, которые принадлежат ему частично. Числа принадлежности атомов модулю и его пространственная конфигурация определяют топологическую характеристику модуля.

Степень неизолированности  $b$  модуля определяется как среднее значение отклонения от единицы принадлежности  $a_i$  данному модулю каждого из  $n$  атомов, или среднему значению степеней неизолированности  $b_i$  входящих в его состав атомов:

$$b = (1/n) \sum_{i=1}^n b_i = (1/n) \sum_{i=1}^n (a_i - 1).$$

В дальнейшем модули с любым значением  $b \neq 0$  будем считать неизолрованными.

Мера компактности  $K$  0-мерного модуля введена в [91] по аналогии с мерой плотности расположения точек внутри множества в Евклидовом пространстве (среднее квадрата расстояния между точками). Параметр  $K$  означает относительное среднее расстояние между атомами модуля:

$$K = (n(n-1)d_{\min})^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n d_{ij},$$

где  $d_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и всеми остальными  $j$ -ми атомами модуля;  $d_{\min}$  — минимальное расстояние между атомами;  $n$  — общее количество атомов в модуле. При таком определении параметр локальной компактности  $K$  может принимать значения в интервале от 1 до  $\infty$ . Абсолютно компактными нульмерными модулями ( $K = 1$ ) можно считать гантель, правильный треугольник и тетраэдр. По мере приближения формы модуля к бесконечной атомной или полиэдрической цепочке или сетке параметр  $K \rightarrow \infty$ .

Для неизолрованного модуля должна учитываться степень принадлежности ему каждого атома. В этом случае параметр компактности определяется следующим образом:

$$K = (n(n-1)d_{\min})^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n a_i a_j d_{ij},$$

где общее количество атомов в модуле  $n = \sum_i^m a_i$  ( $n < m$ ).

Одна из составляющих кристаллохимической топологии модуля — конфигурация — с точки зрения энергетической кристаллохимии [29] является для большинства родственных по составу структурных типов веществ достаточно устойчивым топологическим образованием. Это позволяет предсказывать возможные варианты оптимального расположения их в кристаллическом пространстве и, следовательно, возможные варианты родственных кристаллических структур, связанных между собой политипными соотношениями. Вторая характеристика кристаллохимической топологии модуля — количественный и качественный состав в его объеме и на границах — может быть переменной [25]. Отсюда возникает возможность предсказания родственных структур, связанных между собой морфотропными и полиморфными соотношениями. В обоих случаях формирование модулярных структур сопровождается изменением характеристик кристаллографических позиций атомов как за счет изменения состава их ближайшего окружения, так и в связи с изменением ближайшего окружения самого модуля или закона стыковки между собой. Дополнительная возможность изменения заключается в деформировании самого модуля при полиморфных превращениях второго рода и первого рода, близкого ко второму. Все эти возможности привнесения кристаллографического разнообразия в модуль позволяют вывести достаточно обширный класс типов структур, родственных "материнскому" типу.

Рассмотрим модулярные характеристики структурного типа.

**Фундаментальный модуль структурного типа.** Структурный фрагмент, все атомы которого принадлежат одной фундаментальной области группы симметрии кристалла данного типа, будем называть фундаментальным модулем этого типа структуры.

Каждый структурный тип состава  $A_a B_b X_d$  характеризуется вполне определенным фундаментальным модулем состава  $A_{a/d'} B_{b/d'} X_{d/d'}$ , где множитель  $d' = (nr/N_i)$ ;  $n$  — порядок точечной группы  $g$ , характеризующей кристаллографический класс пространственной группы  $G$ ;  $r$  — множитель, характеризующий пространственную решетку кристалла;  $N_i$  — кратность узлов кристаллической решетки  $i$ -го типа, занятой атомами  $X$  (при условии  $\sum N_i(X) = zd$ , где  $z$  — число формульных единиц в объеме элементарной ячейки  $V_{\text{эл.яч.}}$ ).

Для каждой точечной группы  $g$  величина порядка  $n$  известна [8]. В частности, для групп  $m\bar{3}m$ ,  $\bar{4}3m$ ,  $4/m\bar{3}m$  и  $\bar{3}m$  значение величины  $n$  составляет 48, 24, 16 и 12 соответственно. Множитель  $r$  может быть определен по первому символу пространственной группы кристалла:  $r = 1$  (если  $P$ ),  $r = 2$  ( $I, A, B, C$ ),  $r = 3$  ( $R$ ),  $r = 4$  ( $F$ ).

Фундаментальный модуль структурного типа является неизолрованным и занимает объем, равный объему фундаментальной области структуры кристалла:  $V_{\text{ф.о.}} = (V_{\text{эл.яч.}}/zd')$ . Таким

Т а б л и ц а 1

Модулярные характеристики структур состава  $A_nX_m$ ,  $B_nX_m$  и  $A_aB_bX_d$ , основанных на КПУ атомов X

Структурный тип	Симметрия (z)	Решеточные комплексы, занятые атомами		Модули	
		А или В	X	Фундаментальный	Базовые
Структуры состава $A_nX_m$					
SnI <sub>4</sub>	$P\bar{a}3$ (8)	$F + F'$	$F2xxx + F6xyz$	$Sn_{1/6}Sn'_{1/6}I_{1/3}I'_1$	$Sn_{1(1)}Sn'_{6(1/6)}I_{4(1/2)}I'_{12(1/2)}$ $Sn_{6(1/6)}Sn'_{1(1)}I_{4(1/2)}I'_{12(1/2)}$ $Sn_{1(1/2)}Sn'_{1(1/2)}I_{1(1)}I'_{6(1/2)}$ $Sn_{1(1/6)}Sn'_{6(1/6)}I_{2(1/6)}I'_{1(1)}$
HgI <sub>2</sub>	$P4_2/nmc$ (2)	$I$	$CI1z + CI1z$	$Hg_{1/6}I_{1/6}I'_{1/6}$	$Hg_{1(1)}I_{2(1/2)}I'_{2(1/2)}$ $Hg_{4(1/4)}I_{1(1)}I'_{4(1/2)}$ $Hg_{4(1/4)}I_{4(1/4)}I'_{1(1)}$
PbO	$P4/mmm$ (2)	$C$	$CI1z$	$Pb_{1/6}O_{1/6}$	$Pb_{1(1)}O_{4(1/4)}, Pb_{4(1/4)}O_{1(1)}$
PtS	$P4_2/nmc$ (2)	$I$	$P_c$	$Pt_{1/6}S_{1/6}$	$Pt_{1(1)}S_{4(1/4)}, Pt_{4(1/4)}S_{1(1)}$
ZnS	$F\bar{4}3m$ (4)	$F$	$F$	$Zn_{1/24}S_{1/24}$	$Zn_{1(1)}S_{4(1/4)}, Zn_{4(1/4)}S_{1(1)}$
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	$Pn\bar{3}m$ (2)	$J^*$	$F$	$Zn_{1/16}P_{1/24}$	$Zn_{1(1)}P_{4(1/6)}, Zn_{6(1/4)}P_{1(1)}$
Li <sub>2</sub> O	$Fm\bar{3}m$ (4)	$P_2$	$F$	$Li_{1/24}O_{1/48}$	$Li_{1(1)}O_{4(1/8)}, Li_{8(1/4)}O_{1(1)}$
Структуры состава $B_nX_m$					
CrCl <sub>3</sub>	$Pn\bar{3}m$ (4)	$F$	$I6z$	$Cr_{1/2}Cl_{1/4}$	$Cr_{1(1)}Cl_{6(1/2)}, Cr_{2(1/6)}Cl_{1(1)}$
TiO <sub>2</sub>	$I4_1/amd$ (4)	${}^vD$	${}^vD2z$	$Ti_{1/6}O_{1/3}$	$Ti_{1(1)}O_{6(1/3)}, Ti_{3(1/6)}O_{1(1)}$
CdCl <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$ (3)	$R$	$R2z$	$Cd_{1/6}Cl_{1/3}$	$Cd_{1(1)}Cl_{6(1/3)}, Cd_{3(1/6)}Cl_{1(1)}$
NaCl	$Fm\bar{3}m$ (4)	$F$	$F$	$Na_{1/48}Cl_{1/48}$	$Na_{1(1)}Cl_{6(1/6)}, Na_{6(1/6)}Cl_{1(1)}$
Структуры состава $A_aB_bX_d$					
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$Fd\bar{3}m$ (8)	$D, T$	$D4xxx$	$Mg_{1/24}Al_{1/12}O_{1/6}$	$Mg_{1(1)}Al_{12(1/6)}O_{4(1)}$ $Mg_{6(1/12)}Al_{1(1)}O_{6(1/3)}$ $Mg_{1(1/4)}Al_{3(1/6)}O_{1(1)}$
CuCuSb	$P4/nmm$ (2)	$C, C$	$CI1x$	$Cu_{1/6}Cu'_{1/6}Sb_{1/6}$	$Cu_{1(1)}Cu'_{6(1/6)}Sb_{4(1/4)}$ $Cu_{4(1/4)}Cu'_{1(1)}Sb_{6(1/6)}$ $Cu_{4(1/4)}Cu'_{6(1/6)}Sb_{1(1)}$
Li <sub>2</sub> LiBi	$Fm\bar{3}m$ (4)	$P_2, F$	$F$	$Li'_{1/4}Li_{1/8}Bi_{1/8}$	$Li'_{8(1/4)}Li_{1(1)}Bi_{6(1/6)}$ $Li'_{1(1)}Li_{12(1/6)}Bi_{4(1/4)}$ $Li'_{8(1/4)}Li_{6(1/6)}Bi_{1(1)}$

образом, элементарная ячейка структуры любого кристалла может быть составлена из ( $zd'$ ) фундаментальных модулей, расположенных относительно друг друга в соответствии с набором элементов симметрии группы  $G$ .

Фундаментальный модуль — модулярная характеристика структурного типа кристалла (табл. 1). В частности, для структурного типа шпинели состава  $AB_2X_4$  ( $Fd\bar{3}m$ ,  $z = 8$ ,  $N_X = 32$ ) величина  $d' = (48 \times 4 / 32) = 6$ , а состав фундаментального модуля —  $A_{1/24}B_{1/12}X_{1/6}$ . Упаковка из 192 подобных неизолированных фундаментальных модулей, получающаяся при размножении одного модуля  $F$ -законом и элементами симметрии ( $4_1/d$ ),  $\bar{3}$  и ( $2/m$ ) группы  $Fd\bar{3}m$ , соответствует структуре кубической шпинели в объеме одной элементарной ячейки.



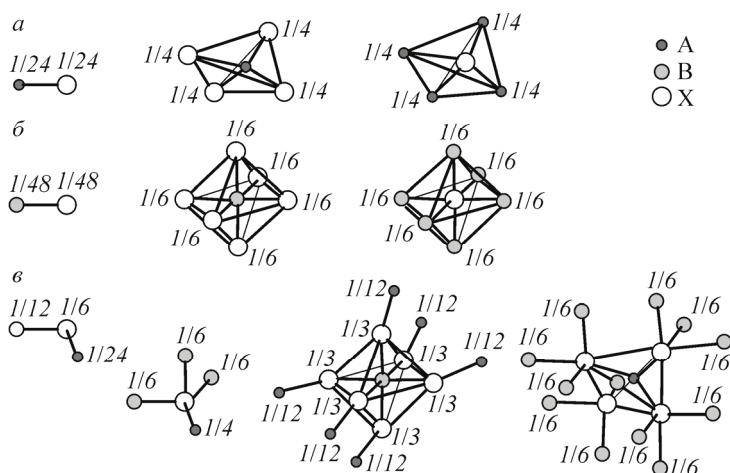


Рис. 7. Фундаментальные и базовые модули структурных типов сфалерита ZnS (*a* — состав AX), галита NaCl (*b* — состав BX) и шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*c* — состав AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>). Для всех модулей рядом с атомом указана его доля принадлежности модулю, если она не равна 1

**Базовые модули структурного типа.** Структурные фрагменты, которые могут быть получены для заданного структурного типа из его фундаментальных модулей, сходящихся в одном сорте атомов, занимающих вполне определенный реш

шеточный комплекс (или определенный тип кристаллографических позиций), будем называть базовыми модулями данного структурного типа.

Каждый структурный тип состава  $A_aB_bX_d$  характеризуется набором из  $l$  базовых модулей, где  $l$  — общее число решеточных комплексов, занятых атомами A, B и X (см. табл. 1). Если атомы A, B и X занимают по одному решеточному комплексу (или кристаллографические позиции одного типа) с кратностями  $N_A = za$ ,  $N_B = zb$  и  $N_X = zd$ , то составы базовых модулей следующие:  $AB_{b/a}X_{d/a}$ ,  $A_{a/b}BX_{d/b}$  и  $A_{a/d}B_{b/d}X$  соответственно (рис. 7). Симметрия каждого из базовых модулей соответствует симметрии решеточного комплекса (или симметрии кристаллографической позиции), занимаемого центральным атомом (здесь и далее для решеточных комплексов используются обозначения, принятые в [107, 108]).

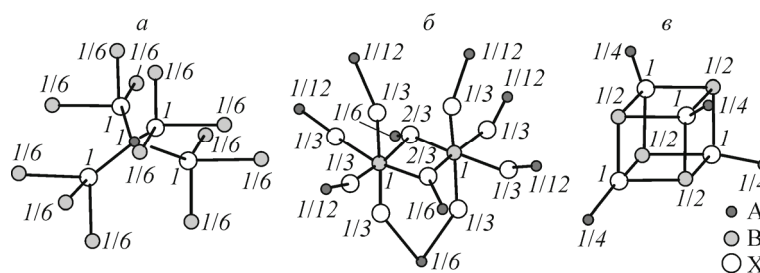
Базовые модули данного структурного типа также являются его модулярной характеристикой (см. табл. 1). Закон упаковки каждого из  $l$  базовых модулей определяется типом решеточного комплекса, занятого "центральным" атомом. Упаковка базовых модулей любого из  $l$  типов допускает только один вариант их объединения в модульные блоки и приводит к формированию только одной структуры — структуры "материнского" типа. Другими словами, из базового структурного модуля может быть сконструирована только одна модулярная структура с симметрией исходного структурного типа.

Структура любого структурного типа может быть представлена  $l$  раз как модулярная структура из соответствующих базовых модулей. Очевидно, что даже в случае совпадения своего состава с составом формульной единицы вещества, базовый модуль (характеристический базовый модуль) может служить только модулярной характеристикой структурного типа и не является модулем для модулярного дизайна.

При увеличении степени заполнения ( $n/m$ ) тетраэдрически и октаэдрически координированных позиций в рядах структур состава  $A_nX_m$  и  $B_nX_m$  (см. табл. 1) закономерно уменьшается степень изолированности атомов X базовых модулей с центральными атомами A или B. Изменяется соответствующим образом и кристаллохимическая топология модулей. Однако в каждом случае для базового модуля состава  $AX_{m/n}$  или  $BX_{m/n}$  предусмотрен только один закон его упаковки с аналогичными модулями в кристаллическом пространстве, в результате чего может быть получен только исходный "материнский" тип структуры.

Отметим, что закон упаковки атомов в каждом ряду структур изменяется в соответствии с типом занятых катионами решеточных комплексов. Например, в ряду тетраэдрических структурных типов HgI<sub>2</sub>—ZnS—Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>—Li<sub>2</sub>O закон упаковки катионов изменяется в следующей последовательности  $I—F—J^*—P_2$ . Все решеточные комплексы являются компонентами разложения комплекса  $P_2$ , сопряженного в рамках данной группы с анионным комплексом  $F$ . Аналогично, для октаэдрических структурных типов катионные комплексы  $F$ ,  ${}^vD$ ,  $R$ ,  $P$  являются компонентами разложения комплекса  $F_2$  (см. табл. 1).

Рис. 8. Характеристический базовый модуль  $A_{1(1)}B_{12(1/6)}X_{4(1)}$  (компактность  $K = 1,86$ ) (а) и модульные блоки, составленные из базовых: двух  $A_{6(1/12)}B_{1(1)}X_{6(1/3)}$  ( $K = 1,88$ ) (б) и четырех  $A_{1(1/4)}B_{3(1/6)}X_{1(1)}$  ( $K = 1,60$ ) (в) в структурном типе шпинели



Базовые модули являются симметричными и обладают высокой степенью неизолированности, так как содержат граничные атомы (см. рис. 7). Разные варианты объединения одинаковых базовых модулей в модульные блоки состава, равного одной формульной единице, не сопровождаются, как правило, потерей компактности и понижением симметрии. Однако маловероятно, что они могут быть достаточно компактными модулями, пригодными для модулярного дизайна. В этом можно убедиться, если сравнить характеристический базовый модуль структурного типа шпинели  $A_{1(1)}B_{12(1/6)}X_{4(1)}$  (симметрия  $\bar{4}3m$ ) (рис. 8, а) и возможные модульные блоки состава  $AB_2X_4$ : блок  $A_{8(1/12)}A_{2(1/6)}B_{2(1)}X_{8(1/3)}X_{2(2/3)}$  как результат объединения двух базовых модулей  $A_{6(1/12)}B_{1(1)}X_{6(1/3)}$  (симметрия  $\bar{3}m$ ) (см. рис. 8, б) и блок  $A_{4(1/4)}B_{4(1/2)}X_{4(1)}$  как результат объединения четырех базовых модулей  $A_{1(1/4)}B_{3(1/6)}X_{1(1)}$  (симметрия  $3m$ ) (см. рис. 8, в).

**Выбор модуля для модулярного дизайна.** Для того чтобы выбранный структурный модуль был эффективно использован для последующего модулярного дизайна данного типа структуры, он должен удовлетворять следующим условиям [ 89, 90 ]:

- по составу соответствовать одной формульной единице вещества,
- должен быть неизолированным, достаточно компактным и по возможности асимметричным,
- по кристаллохимической топологии допускать возможность многовариантного объединения его с подобными модулями в неизолированные и относительно компактные модульные блоки.

Тогда к закону упаковки модулей и модульных блоков в вероятных модулярных структурах предъявляются следующие требования:

- соответствие закону упаковки характеристического базового модуля аналогичного состава и занятому его центральным атомом характеристическому решеточному комплексу в "материнском" структурном типе;
- достаточная универсальность и общность для некоторого многообразия модулярных структур.

В связи с этим рассмотрим способы получения модуля, которые предусматривают сохранение закона их упаковки.

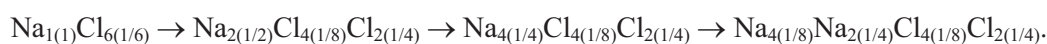
#### Способ 1. Целенаправленное изменение кристаллохимической топологии характеристического базового модуля

При сохранении закона упаковки изменение конфигурации характеристического базового модуля допускает два варианта изменения его степени изолированности: а) за счет целенаправленного уменьшения степени изолированности центрального атома и б) при целенаправленном увеличении степени изолированности координирующих атомов.

Например, для структурного типа NaCl закономерные изменения кристаллохимической топологии модулей по варианту (а) соответствуют следующей цепочке переходов:

$Na_{1(1)}Cl_{6(1/6)} \rightarrow Na_{1(1)}Cl_{4(1/6)}Cl_{1(1/3)} \rightarrow Na_{1(1)}Cl_{2(1/6)}Cl_{2(1/3)} \rightarrow Na_{1(1)}Cl_{3(1/3)} \rightarrow Na_{1(1)}Cl_{2(1/2)} \rightarrow Na_{1(1)}Cl_{1(1)}$ , где предельный член — изолированный асимметричный модуль, непригодный для модулярного дизайна (табл. 2, рис. 9).

По варианту (б) изменения соответствуют другой цепочке переходов:



Влияние степени изолированности и симметрии базового модуля состава NaCl на симметрию соответствующей ему модулярной структуры

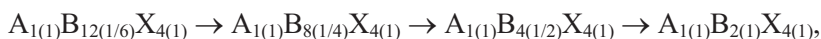
Базовый модуль	Симметрия модуля	Степень изолированности	Симметрия модулярной структуры (z)
$\text{Na}_{4(1/8)}\text{Na}_{2(1/4)}\text{Cl}_{4(1/8)}\text{Cl}_{2(1/4)}$	$mmm$	0,167	$I4/mmm$ (2)
$\text{Na}_{4(1/4)}\text{Cl}_{4(1/8)}\text{Cl}_{2(1/4)}$	$mm2$	0,200	$P4_2/mcm$ (4)
$\text{Na}_{2(1/2)}\text{Cl}_{4(1/8)}\text{Cl}_{2(1/4)}$	$mmm$	0,250	$I4/mmm$ (2)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/6)}$ *	$m3m$	0,286	$Fm3m$ (4)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{4(1/6)}\text{Cl}_{1(1/3)}$	$4mm$	0,333	$P4/nmm$ (2)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{2(1/6)}\text{Cl}_{2(1/3)}$	$mm2$	0,400	$P4_2/mcm$ (4), $Fmmm$ (8)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{3(1/3)}$	$mm2, 3m$	0,500	$Cmma$ (4), $P\bar{4}3m$ (4)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{2(1/2)}$	$mm2, mm\infty$	0,667	$P4_2/mcm$ (4), $Fmmm$ (8)
$\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{1(1)}$ (изолированный)	$mm\infty$	1	$P4/nmm$ (2)

\* Один из базовых характеристических модулей для структурного типа галита.

Здесь предельным членом является неизолированный центросимметричный модуль, который тоже не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к модулям для модулярного дизайна (см. табл. 2, рис. 9).

Отметим, что промежуточные неизолированные модули могут быть представлены как базовые для соответствующих "материнских" типов структур, отличных от типа NaCl, а полученные в обоих вариантах асимметричные модули формально могут быть использованы для модулярного дизайна этих типов.

Для структурного типа шпинели закономерные изменения кристаллохимической топологии модулей по варианту (а) соответствуют следующей цепочке переходов:



где предельный член — изолированный асимметричный модуль (табл. 3, рис. 10, а—г).

По варианту (б) (табл. 3, рис. 10, а, д—ж) изменения соответствуют другой цепочке переходов:  $A_{1(1)}B_{12(1/6)}X_{4(1)} \rightarrow A_{1(1)}B_{8(1/4)}X_{4(1/2)}X_{2(1)} \rightarrow A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ .

Здесь предельным членом является неизолированный и достаточно компактный ( $K < 2$ ) асимметричный модуль, который удовлетворяет требованиям, предъявляемым к модулям для модулярного дизайна. Он представляет собой достаточно компактное объединение  $AX_{4(1/2)}$ -тетраэдра и  $B_{4(1/2)}X_{4(1/2)}$ -гексаэдра, с помощью которого может быть представлена структура типа шпинели.

Отметим, что асимметричные неизолированные модули, полученные в обоих вариантах (рис. 11), формально могут быть использованы для модулярного дизайна.

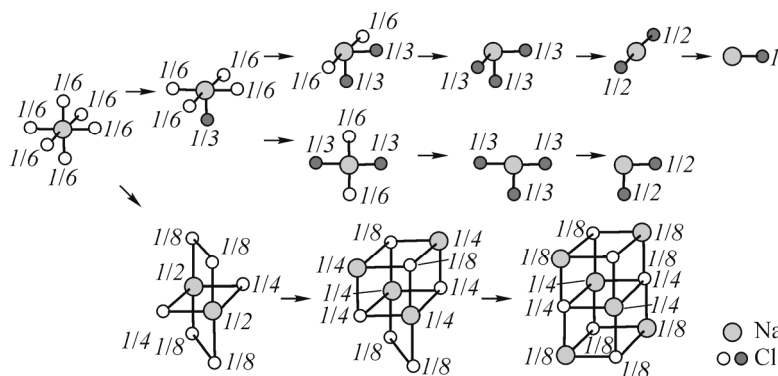


Рис. 9. Изменения конфигурации базового модуля  $\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/6)}$  структурного типа галита при изменении степени изолированности центрального атома Na от 1 до 1/4 и 1/8 и координирующих его атомов Cl от 1/6 до 1

Т а б л и ц а 3

Влияние степени изолированности и симметрии базового модуля состава  $AB_2X_4$  на симметрию соответствующей ему модулярной структуры

Базовый модуль	Симметрия модуля	Степень изолированности	Симметрия модулярной структуры
$A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$	$mm2, m$	0,538	$I4_1/amd, Imma$
$A_{1(1)}B_{8(1/4)}X_{4(1/2)}X_{2(1)}$	$m$	0,467	$Imma$
$A_{1(1)}B_{12(1/6)}X_{4(1)}^*$	$\bar{4}3m$	0,412	$Fd\bar{3}m$
$A_{1(1)}B_{8(1/4)}X_{4(1)}$	222	0,538	$I4_1/amd$
$A_{1(1)}B_{6(1/3)}X_{4(1)}$	$mm2$	0,636	$I4_1md$
$A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{4(1)}$	$mm2, 3m$	0,778	$I4_1/amd, I4_1md, Imma, R\bar{3}m$
$A_{1(1)}B_{2(1)}X_{4(1)}$ (изолированный)	$mm2$	1	$I4_1/amd$

\* Базовый характеристический модуль для структурного типа шпинели.

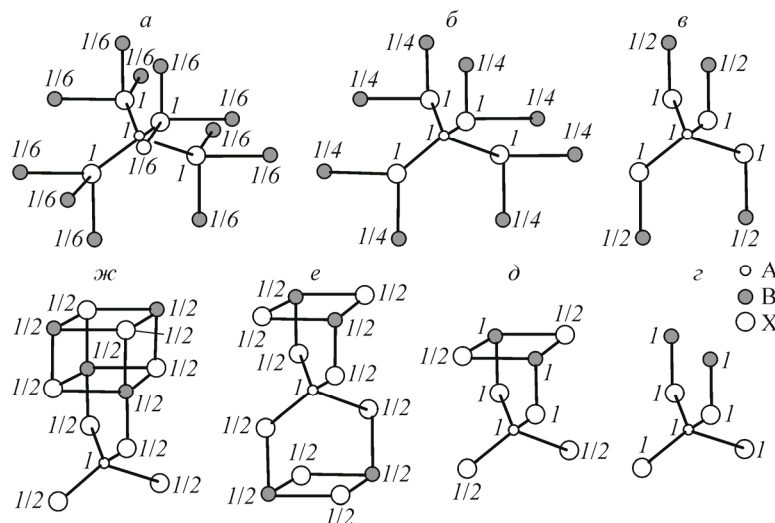


Рис. 10. Изменение конфигурации характеристического базового модуля  $A_{1(1)}B_{12(1/6)}X_{4(1)}$  структурного типа шпинели (а) при целенаправленном изменении степени изолированности атома В (а—с) и атомов В и X одновременно (с—е, ж). Компактности модулей: 1,86 (а), 1,61 (б), 1,56 (в), 1,52 (г), 1,63 (д), 1,81 (е) и 1,85 (ж) [ 89 ]

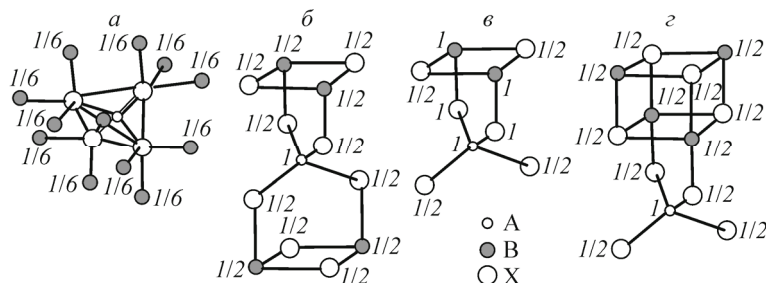


Рис. 11. Варианты неизолрованных центросимметричных (а, б) и асимметричных модулей состава  $AB_2X_4$  (в и г), предназначенных для модулярного дизайна структурного типа шпинели [ 89 ]

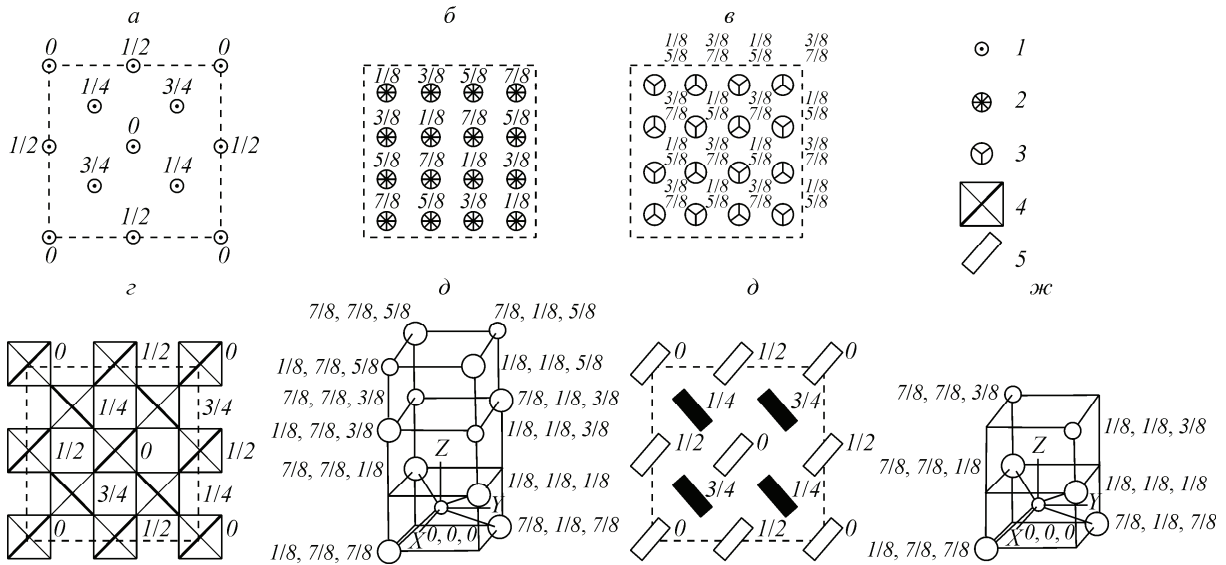


Рис. 12. Изображения упаковки неизолированных модулей в направлении [110] структуры шпинели и в направлении [010] некоторой простой модулярной структуры состава  $AB_2X_4$ : *a* и *б* — модуль  $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ , *в* и *г* — модуль  $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{4(1/2)}X_{2(1)}$  [ 89, 90 ]

Примеры упаковки разных модулей в направлении [ 110 ] структуры шпинели и в направлении [ 010 ] простой модулярной структуры состава  $AB_2X_4$  приведены на рис. 12.

**Способ 2. Теоретико-решеточный анализ закона упаковки**

*вероятных асимметричных модулей для модулярного дизайна и определение их конфигурации*

Анализ основан на том, что для любой пространственной группы все занятые решеточные комплексы в структурном типе могут быть в первом приближении представлены через один из решеточных инвариантов [ 107, 108 ]. В случае, например, структурного типа шпинели состава  $AB_2X_4$  для занятых решеточных комплексов *D*, *T* и *D4xxx* формально имеем:

$$D = {}^{0,0,0}F + {}^{1/4,1/4,1/4}F,$$

$$T = {}^{5/8,5/8,5/8}F + {}^{7/8,5/8,7/8}F + {}^{5/8,7/8,7/8}F + {}^{7/8,7/8,5/8}F,$$

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

С учетом изменения базовых координат (левые верхние "индексы") первых трех *F*-комплексов *T* и последних четырех *F*-комплексов *D4xxx* для достижения компактности модуля наряду с комплексом  ${}^{0,0,0}F$  получим:

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

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

Базовые координаты полученных *F*-комплексов будем считать координатами для атомов А, В и X в изолированном и достаточно компактном асимметричном модуле  $A_{1(1)}B_{2(1)}X_{4(1)}$  и производном от него неизолированном модуле  $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$ . Аналогично соответствующие координаты атомов получим для комплекса  ${}^{1/4,1/4,1/4}F$ .

Полученный неизолированный модуль  $A_{1(1)}B_{4(1/2)}X_{8(1/2)}$  (см. рис. 12, д) представляет собой достаточно компактное объединение  $AX_{4(1/2)}$ -тетраэдра и  $B_{4(1/2)}X_{4(1/2)}$ -гексаэдра.

Следует отметить, 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. Расстояние между геометрическими центрами полиэдров в нем равно  $(r_{A-X} + (\sqrt{3} / 2)r_{B-X})$ , что меньше, чем  $2r_{B-X}$  в полученном выше модуле. Однако эти полиэдры расположены в разных октантах кубической ячейки и образуют модуль, не являющийся производным от единственного для этого типа изолированного модуля  $A_{1(1)}B_{2(1)}X_{4(1)}$ .



Т а б л и ц а 4

Описания характеристического базового модуля и модуля для модулярного дизайна некоторых структурных типов, основанных на КПУ атомов X

Структурный тип	Характеристики модулей			
	Базового		Для модулярного дизайна	
	Состав	Симметрия	Состав	Симметрия
Структуры состава $A_nX_m$				
HgI <sub>2</sub>	Hg <sub>1(1)</sub> I <sub>2(1/2)</sub> I' <sub>2(1/2)</sub>	$\bar{4}m2$	Hg <sub>1(1)</sub> I <sub>4(1/8)</sub> I <sub>4(1/4)</sub> I <sub>1(1/2)</sub>	<i>m</i>
PbO	Pb <sub>1(1)</sub> O <sub>4(1/4)</sub>	<i>mmm</i>	Pb <sub>1(1)</sub> O <sub>4(1/8)</sub> O <sub>2(1/4)</sub>	<i>m</i>
PtS	Pt <sub>1(1)</sub> S <sub>4(1/4)</sub>	<i>mmm</i>	Pt <sub>1(1)</sub> S <sub>4(1/8)</sub> S <sub>2(1/4)</sub>	<i>m</i>
ZnS	Zn <sub>1(1)</sub> S <sub>4(1/4)</sub>	$\bar{4}3m$	Zn <sub>1(1)</sub> S <sub>4(1/8)</sub> S <sub>2(1/4)</sub>	<i>mm2</i>
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	Zn <sub>1(1)</sub> P <sub>4(1/6)</sub>	$\bar{4}2m$	Zn <sub>3(1)</sub> P <sub>4(1/8)</sub> P <sub>4(1/4)</sub> P <sub>1(1/2)</sub>	<i>m</i>
Li <sub>2</sub> O	Li <sub>1(1)</sub> O <sub>4(1/8)</sub>	$\bar{4}3m$	Li <sub>2(1)</sub> O <sub>4(1/8)</sub> O <sub>2(1/4)</sub>	<i>mm2</i>
Структуры состава $B_nX_m$				
CrCl <sub>3</sub>	Cr <sub>1(1)</sub> Cl <sub>6(1/2)</sub>	$\bar{3}m$	Cr <sub>4(1/4)</sub> Cl <sub>6(1/2)</sub>	<i>3m</i>
TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>1(1)</sub> O <sub>6(1/3)</sub>	$\bar{4}m2$	Ti <sub>4(1/4)</sub> O <sub>2(1/2)</sub> O <sub>4(1/4)</sub>	<i>m</i>
CdCl <sub>2</sub>	Cd <sub>1(1)</sub> Cl <sub>6(1/3)</sub>	$\bar{3}m$	Cd <sub>1(1)</sub> Cl <sub>2(1/2)</sub> Cl <sub>6(1/6)</sub>	<i>3m</i>
NaCl	Na <sub>1(1)</sub> Cl <sub>6(1/6)</sub>	<i>m3m</i>	Na <sub>4(1/8)</sub> Na <sub>2(1/4)</sub> Cl <sub>4(1/8)</sub> Cl <sub>2(1/4)</sub>	<i>mm2</i>
Структуры состава $A_aB_bX_d$				
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg <sub>1(1)</sub> Al <sub>12(1/6)</sub> O <sub>4(1)</sub>	$\bar{4}3m$	Mg <sub>1(1)</sub> Al <sub>4(1/2)</sub> O <sub>8(1/2)</sub>	<i>mm2</i>
CuCuSb	Cu <sub>1(1)</sub> Cu' <sub>6(1/6)</sub> Sb <sub>4(1/4)</sub>	$\bar{4}m2$	Cu <sub>1(1)</sub> Cu' <sub>2(1/4)</sub> Cu' <sub>4(1/8)</sub> Sb <sub>4(1/8)</sub> Sb <sub>2(1/4)</sub>	<i>m</i>
Li <sub>2</sub> LiBi	Li <sub>1(1)</sub> Li' <sub>8(1/4)</sub> Bi <sub>6(1/6)</sub>	<i>m3m</i>	Li <sub>2(1/4)</sub> Li <sub>4(1/8)</sub> Li' <sub>2(1)</sub> Bi <sub>4(1/8)</sub> Bi <sub>2(1/4)</sub>	<i>mm2</i>

Аналогично по способу 2 получены предполагаемые для модулярного дизайна модули некоторых структурных типов состава  $A_aB_bX_d$ , основанных на КПУ атомов X (табл. 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.

#### КОДЫ СТРУКТУРНОГО ТИПА КРИСТАЛЛОВ И МОДУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

В соответствии с принципом модульного строения кристаллов [ 89, 90 ] в каждом структурном типе веществ может быть выбран модуль с определенной геометрией и топологией. Все производные от выбранного структурного типа простые модулярные структуры по определению сконструированы из этого модуля и отличаются только законами их упаковки в общем случае в трех кристаллографических независимых направлениях [ 90, 92—99 ]. Очевидно, что структурный код исходного структурного типа должен включать символическое описание строения выбранного модуля и соответствующий закон его упаковки с аналогичными модулями в кристалле. Структурные коды модулярных структур должны описывать кроме информации о строении модуля законы их объединения в модульные блоки, укладки в блочные слои и их упаковки в определенном направлении. Законы упаковки модулей для каждой модулярной структуры определяются в процессе комбинаторного моделирования [ 91 ].

Символьные описания кодов структурного типа и модулярных  $m$ -мерных  $n$ -периодических структур могут быть в общем случае представлены следующим образом:

$$R_n^m \{ \text{BM}^{(b)}(G_0^3) (\| \text{CP} \|) \} [(\text{LC})(G_n^m(z))]$$

и

$$R_n^m \{ \text{MMD}^{(K,b)}(G_0^3) (\| \text{CP} \|) \} [ \sum (\text{LC})_i (G_n^m(z)) ],$$

где  $\text{BM}^{(b)}(G_0^3)$  — состав базового модуля с указанием степени неизолерованности  $b$  нецентральных атомов и его локальной симметрии  $G_0^3$  [ 8 ];  $\| \text{CP} \|$  — матрица кодов пространственной упаковки модулей, заданная одним из возможных способов;  $\text{LC}$  — решеточный комплекс [ 107—111 ], в соответствии с образом которого данные модули упакованы в ячейке структурного типа с симметрией  $G_n^m$ ;  $\text{MMD}^{(K,b)}$  — состав нецентросимметричного компактного и используемого для модулярного дизайна модуля с указанием его компактности  $K$ , степени неизолерованности нецентральных атомов  $b$  и локальной симметрии [ 89, 90 ];  $\sum (\text{LC})_i$  — совокупность решеточных комплексов, в соответствии с которыми комплекс из модулей  $\text{MMD}$  и модульных блоков из них упакованы в ячейке  $i$ -й модулярной структуры с симметрией группы  $G_n^m$  [ 107, 109—111 ].

Проиллюстрируем сказанное выше на примерах возможной кодировки некоторых структур, основанных на КПУ атомов (табл. 5).

Отметим возможность альтернативных кодов для описания структур сложного состава с несколькими вариантами базовых модулей  $\text{BM}$  [ 89 ]. Например, для структуры шпинели альтернативными могут быть коды

$$R_3^3 \{ (\text{Mg}_{6(1/12)} \text{Al}_{1(1)} \text{O}_{6(1/3)}) (\bar{3}m) (\| \text{CP} \|)_{\text{BM}} \} [ (T)(Fd3m(8)) ]$$

и

$$R_3^3 \{ (\text{Mg}_{1(1/4)} \text{Al}_{3(1/6)} \text{O}_{1(1)}) (3m) (\| \text{CP} \|)_{\text{BM}} \} [ (D4xxx)(Fd3m(8)) ].$$

Однако в этом случае предпочтение отдается базовому модулю  $\text{Mg}_{1(1)} \text{Al}_{12(1/6)} \text{O}_{4(1)}$ , который по составу соответствует одной формульной единице вещества (см. табл. 5).

### ОПИСАНИЕ КОДОВ УПАКОВКИ МОДУЛЕЙ

Коды упаковки модулей, в которых содержится основная структурная информация, в таблице представлены в общем виде (как матрица  $\| \text{CP} \|$ ). Элементы этой матрицы могут быть заданы разными способами.

**Способ 1.** Код упаковки как описание закона чередования в общем случае  $d$ -мерных модулей  $M_{d,n}$  вдоль  $n = (3 - d)$  независимых кристаллографических направлений

Отметим, что собственная симметрия этих модулей описывается соответствующими трехмерными  $n$ -периодическими группами  $G_n^{d+n} \equiv G_n^3$ . Для случая одномерного периодического разбиения пространства анализ всех вариантов слоевых упаковок вплоть до 12 слоев проведен в работе [ 2 ]. Кодирование слоевых плотнейших упаковок по фиксированному периоду осуществляется в виде последовательности букв из двух символов:  $z$  — гексагональный,  $k$  — кубический. Например, символьные коды  $gz$ ,  $kkk$  и  $kzk$  характеризуют двух-, трех- и четырехслойную плотнейшую атомную упаковку соответственно в структурах возможных политипных модификаций веществ. Отметим, что есть и другие описания упаковок слоев, в частности с использованием символик Шлефли, Жданова—Бека, Ягодзинского, Рамсдела, Смирновой [ 3—7, 9—15, 17—27, 30, 32, 33 ].

Для кодирования других упаковок атомов, слоистые фрагменты которых описываются плоскими сетками Кеплера—Шубникова или производными от них деформированными видами [ 25, 30, 33 ], используют последовательности их символьных обозначений (в частности, обозначения по Шлефли, например:  $3^2 6^2 + 3^6 (1:1)$ ).

Для описания более сложно устроенных гибридных структур используют последовательности символов, обозначающих слоистые фрагменты определенных структурных типов и отражающих характер их сочленения в определенном направлении. Например,  $8\text{H}—\text{NSNS}$  харак-

Т а б л и ц а 5

Коды некоторых структурных типов, основанных на КПУ атомов X,  
и соответствующих им вероятных модулярных структур

Структурный тип	Код структурного типа
	Код <i>j</i> -й модулярной структуры
Структуры состава $A_nX_m$	
HgI <sub>2</sub>	$R_3^3 \{(\text{Hg}_{1(1)}\text{I}_{2(1/2)}\text{I}'_{2(1/2)})(\bar{4}m2)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(I)(P4_2/nmc(2))]$
PbO	$R_3^3 \{(\text{Hg}_{1(1)}\text{I}_{4(1/8)}\text{I}_{4(1/4)}\text{I}_{1(1/2)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
	$R_3^3 \{(\text{Pb}_{1(1)}\text{O}_{4(1/4)})(mmm)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(C)(P4/mmm(2))]$
PtS	$(\text{Pb}_{1(1)}\text{O}_{4(1/8)}\text{O}_{2(1/4)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
	$R_3^3 \{(\text{Pt}_{1(1)}\text{S}_{4(1/4)})(mmm)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(I)(P4_2/mmc(2))]$
ZnS	$R_3^3 \{(\text{Pt}_{1(1)}\text{S}_{4(1/8)}\text{S}_{2(1/4)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{S}_{4(1/4)})(\bar{4}3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(F)(F\bar{4}3m(4))]$
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{S}_{4(1/8)}\text{S}_{2(1/4)})(mm2)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{P}_{4(1/6)})(\bar{4}2m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(J^*)(Pn3m(2))]$
Li <sub>2</sub> O	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{3(1)}\text{P}_{4(1/8)}\text{P}_{4(1/4)}\text{P}_{1(1/2)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
	$R_3^3 \{(\text{Li}_{1(1)}\text{O}_{4(1/8)})(\bar{4}3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(P_2)(F\bar{4}3m(4))]$
	$R_3^3 \{(\text{Li}_{2(1)}\text{O}_{4(1/8)}\text{O}_{2(1/4)})(mm2)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
Структуры состава $B_nX_m$	
CrCl <sub>3</sub>	$R_3^3 \{(\text{Cr}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/2)})(\bar{3}m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(F)(Pn3m(4))]$
	$R_3^3 \{(\text{Cr}_{4(1/4)}\text{Cl}_{6(1/2)})(3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
TiO <sub>2</sub>	$R_3^3 \{(\text{Ti}_{1(1)}\text{O}_{6(1/3)})(\bar{4}m2)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(^vD)(I4_1/amd(4))]$
	$R_3^3 \{(\text{Ti}_{4(1/4)}\text{O}_{2(1/2)}\text{O}_{4(1/4)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
CdCl <sub>2</sub>	$R_3^3 \{(\text{Cd}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/3)})(\bar{3}m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(R)(R\bar{3}m(3))]$
	$R_3^3 \{(\text{Cd}_{1(1)}\text{Cl}_{2(1/2)}\text{Cl}_{6(1/6)})(3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
NaCl	$R_3^3 \{(\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/6)})(m3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(F)(Fm3m(4))]$
	$R_3^3 \{(\text{Na}_{4(1/8)}\text{Na}_{2(1/4)}\text{Cl}_{4(1/8)}\text{Cl}_{2(1/4)})(mm2)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
Структуры состава $A_aB_bX_d$	
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$R_3^3 \{(\text{Mg}_{1(1)}\text{Al}_{12(1/6)}\text{O}_{4(1)})(\bar{4}3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(D)(Fd3m(8))]$
	$R_3^3 \{(\text{Mg}_{1(1)}\text{Al}_{4(1/2)}\text{O}_{8(1/2)})(mm2)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
CuCuSb	$R_3^3 \{(\text{Cu}_{1(1)}\text{Cu}'_{6(1/6)}\text{Sb}_{4(1/4)})(\bar{4}m2)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(C)(P4/nmm(2))]$
	$R_3^3 \{(\text{Cu}_{1(1)}\text{Cu}'_{2(1/4)}\text{Cu}'_{4(1/8)}\text{Sb}_{4(1/8)}\text{Sb}_{2(1/4)})(m)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$
Li <sub>2</sub> LiBi	$R_3^3 \{(\text{Li}_{1(1)}\text{Li}'_{8(1/4)}\text{Bi}_{6(1/6)})(m3m)(\ \text{CP}\ )_{\text{BM}}\} [(P_2)(Fm3m(4))]$
	$R_3^3 \{(\text{Li}_{2(1/4)}\text{Li}_{4(1/8)}\text{Li}'_{2(1)}\text{Bi}_{4(1/8)}\text{Bi}_{2(1/4)})(mm2)(\ \text{CP}\ )_{\text{MMD}_j}\} [(\sum(\text{LC})_{i_j})(G_n^m(z))]$

Примечание:  $(\|\text{CP}\|)_{\text{BM}}$  — матрица кода упаковки в структуре кристалла характеристического базового модуля [ 89—91 ].  $(\|\text{CP}\|)_{\text{MMD}_j}$  — матрицы кодов упаковки асимметричного модуля в вероятной *j*-й модулярной структуре [ 91 ].

теризуют восьмислойный политип из полисоматической серии структур, включающих слои кубической шпинели S, параллельные плоскости (111), и слои ромбоэдрической структуры ноланита N, параллельные плоскости (001).

В случаях других периодических разбиений пространства используют символику 1- или 0-мерных структурных фрагментов, а коды их упаковки в двух или трех независимых направлениях представляют в виде двух- или трехстрочной матрицы соответственно. В частности, упаковочный код 0-мерных асимметричных модулей шпинели в вероятных структурах двух- и трехмерного шпинелоида на языке обозначений межмодульных границ, характеризующих взаимную ориентацию соседних модулей, может быть представлен

$$\begin{pmatrix} STS \\ STS \\ --- \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} STS \\ STS \\ STS \end{pmatrix} \text{ соответ-}$$

ственно [91].

**Способ 2.** Код упаковки как описание характеристик решеточного комплекса, в соответствии с которым упакованы 0-мерные центросимметричные базовые модули определенного структурного типа или асимметричные модули в модулярных структурах

В общем случае решеточные комплексы  $(LC)_{3-d}^3$  соответствующих  $R_{3-d}^3$ -структур с характерной локальной симметрией групп класса  $G_{3-d}^3$  описывают упаковку  $d$ -мерных модулей  $M_{d,3-d}$  в трехмерном пространстве. В частности, упаковки 0-мерных неизолированного центросимметричного модуля ВМ состава  $Mg_{1(1)}Al_{12(1/6)}O_{4(1)}$  и асимметричного модуля ММД состава  $Mg_{1(1)}Al_{4(1/2)}O_{8(1/2)}$  для шпинели и одной из модулярных структур могут быть представлены соответственно следующим образом:

$$(\|CP\|)_{\text{ВМ}} = (D) (\bar{4}3m) \quad \text{и} \quad (\|CP\|)_{\text{ММД}} = ({}^vD) (\bar{4}m2).$$

**Способ 3.** Код упаковки как описание закона заполнения определенных ячеек пространства, предварительно подвергнутого разбиению одним из возможных способов [38—79], структурно совместимыми с этими ячейками модулями

В случае разбиения кристаллического пространства на изогоны, полностью заполняющие его, код упаковки, в частности центросимметричных модулей ВМ, может быть представлен следующим образом:

$$(\|CP\|)_{\text{ВМ}} \rightarrow [\{C\}]_{\{I\}((T)-S)},$$

где  $\{C\}$  — используемая комбинация изогонов;  $\{I\}$ ,  $T$  и  $S \equiv G_0^3$  — тип заполняемого модулем изогона, его вершинная топология и симметрия окружения в структуре кристалла соответственно.

Например, для тетраэдрических структур типа сфалерита ZnS и куперита PtS коды упаковки  $(\|CP\|)_{\text{М}}$  соответствующих тетраэдрических модулей ВМ состава  $Zn_{1(1)}S_{4(1/4)}$  и  $Pt_{1(1)}S_{4(1/4)}$  будут выглядеть следующим образом (см. рис. 4 и табл. 5):

$$[8\{333\} + 6\{3333\}]_{\{333\}(4(4) - \bar{4}3m)} \quad \text{и} \quad [8\{333\} + 6\{3333\}]_{\{333\}(4(4) - mmm)}.$$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

В общем случае модульное строение вещества описывается структурным кодом

$$R_3^3 \{M(G_0^3)(\|CP\|)\} [(LC_3^3)(G_3^3)(z)],$$

где символ M означает базовый модуль ВМ или модуль, предназначенный для модулярного дизайна, т.е. ММД.

Информация, указанная в фигурных скобках структурного кода, служит для идентификации модулярных структур, так как она основана на комбинаторном варьировании кода упаковки, а также состава и конфигурации модуля. Указанные изменения приводят к идентификации производных от "материнского" типа структур и установлению соотношений между ними (по-

литипных, гомологических, морфотропных). Символы в квадратных скобках при вышеописанных изменениях служат дополнительной идентификационной информацией о строении конкретной модулярной структуры.

Если при неизменном коде упаковки модулей проводить симметричные изменения с модулем М с помощью самосогласованных смещений или других изменений структурных элементов модуля (атомов), то речь идет о модульном дизайне. В этом случае указанная в квадратных скобках информация является главным идентификатором новых возможных модульных структур, связанных с исходным структурным типом полиморфными или морфотропными соотношениями за счет непрерывных фазовых превращений. Учитывая, что симметрия всех возможных низкосимметричных модификаций связана с симметрией исходного структурного типа соотношениями вида "подгруппа  $\subset$  группа" [87, 116—123], использование допустимых топологических преобразований занятых решеточных комплексов LC высокосимметричной фазы [107, 109—111] позволяет идентифицировать вероятные низкосимметричные модульные структуры, производные от нее. Такая информация о симметрии модифицированных модулей в фигурных скобках является дополнительной для полного описания модулярной структуры.

Символика кодирования модулярных  $R_n^m$ -структур не противоречит естественной структурной классификации кристаллов. Перечислим основные классификационные признаки, которые учитывают структурные коды.

**1.  $m$ -Мерность  $R_n^m$ -структуры**, где  $m$  формально может быть равно 3, 2, 1 и 0;  $n \leq m$ , определяется числом задействованных в Е-пространстве независимых направлений упаковки 0-мерных модулей. В данном сообщении рассматриваются только  $R_3^3$ -структуры.

**2. Размерность модулярной  $R_3^3$ -структуры** может быть равна 1, 2 и 3, т.е. одно-, дву- и трехмерная модулярные структуры соответственно, и определяется числом задействованных в структуре независимых направлений упаковки 0-мерных модулей.

Примеры. Коды упаковки модулей в структуре шпинели и в некоторых модулярных шпинелеподобных структурах (одно-, дву- и трехмерной) могут быть представлены следующим образом [88—91]:

$$\begin{pmatrix} SS \\ SS \\ SS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ SS \\ SS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ STS \\ SS \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} STS \\ STS \\ STS \end{pmatrix} \text{ соответственно.}$$

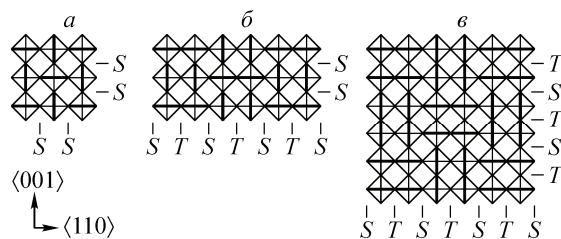
Здесь символы  $S$  и  $T$  отражают особенности строения межмодульных границ в шпинели (тип  $S$ ) и возможных модулярных структурах (типы  $S$  и  $T$ ) (рис. 13).

**3.  $n$ -Периодичность модулярной структуры** кристалла (трижды периодические  $R_3^3$ , дважды периодические  $R_2^3$ , однопериодические  $R_1^3$  и аперриодические структуры  $R_0^3$  кристаллов) определяется видом матрицы кодов упаковки 0-мерных модулей (количеством ее значимых строк, т.е. строк, отражающих закономерность повторяемости в упаковке).

Примеры. Матрицы кодов упаковки

$$\begin{pmatrix} STS \\ STS \\ STS \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ STS \\ --- \\ --- \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} STS \\ --- \\ --- \\ --- \end{pmatrix} \text{ и } \begin{pmatrix} - \\ - \\ - \end{pmatrix}$$

Рис. 13. Упаковки модулей в структуре шпинели (а) и некоторых простых модулярных структурах: одномерной (б) и двумерной (в). Приведена символика обозначений межмодульных границ, отражающая взаимную координацию неизолированных модулей в шпинели ( $S$ ) и шпинелеподобных модулярных структурах ( $S$  и  $T$ ) [89, 91]





формально описывают  $R_3^3$ -,  $R_2^3$ -,  $R_1^3$ - и  $R_0^3$ -модулярные шпинелеподобные структуры соответственно, с разным характером позиционного упорядочения модулей шпинели [ 91—99 ].

В случае полного отсутствия дальнего порядка в расположении структурных модулей (точечные группы  $G_0^3$ ) имеем структуру  $R_0^3$  (аморфное вещество), для которого рассматриваемый в данной работе вариант идеологии модулярного дизайна формально неприменим. Однако подход к выбору структурного элемента — модуля и кодирования особенностей строения твердых и жидких аморфных веществ (ближний порядок) также может быть реализован. Для твердых аморфных молекулярных веществ характерно наличие ближнего позиционного и ориентационного порядка, который распространяется на две и даже три координационные сферы. Во всех случаях структурным модулем является молекула вещества, геометрическая форма и симметрия которой обуславливает особенности молекулярных упаковок и ближний порядок. Это характерно для микропористых структур цеолитов и молекулярных кристаллов [ 125 ], аperiodических кристаллов и квазикристаллов [ 126—140 ].

**4. Генетическая принадлежность модульной структуры** к некоторому множеству структур, связанных определенными соотношениями (политипными, полиморфными и морфотропными, гомологическими, симметричными) определяется составом модуля, его геометрией и топологическими характеристиками [ 6, 17—19, 25—32, 87, 91, 99, 141—146 ].

Представление о генетической взаимосвязи структур в цепочке фазовых превращений может быть получено из вида соответствующих преобразований, занятых атомами решеточных комплексов  $\|LC\|$ , которые являются следствием изменения определенных модулярных характеристик.

**Примеры.** Преобразования занятых решеточных комплексов  $Fd\bar{3}m$ -фазы шпинели состава  $AB_2O_4$  в цепочке превращений  $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1/amd \rightarrow Fddd$  вида

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^vD \\ {}^vT \\ {}^vD4xz \end{pmatrix}_{I4_1/amd} \rightarrow \begin{pmatrix} D \\ 1/2,1/2,1/2T \\ D2x2yz \end{pmatrix}_{Fddd}$$

свидетельствуют о возможных полиморфных соотношениях между этими фазами [ 89, 139 ], а преобразования в цепочке превращений  $Fd\bar{3}m \rightarrow I\bar{4}2d \rightarrow Fdd2 \rightarrow I4_1/amd$  вида

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix}_{Fd\bar{3}m} \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^vD \\ {}^vTF_c 1x \\ {}^vD4xyz \end{pmatrix}_{I\bar{4}2d} \rightarrow \begin{pmatrix} D\{z\} \\ Dxy\{z\} \\ 2Dxy\{z\} \end{pmatrix}_{Fdd2} \rightarrow \begin{pmatrix} {}^vD \\ {}^vT \\ {}^vD4xz \end{pmatrix}_{I4_1/amd}$$

свидетельствуют не только о возможных полиморфных, но и о морфотропных соотношениях в соответствующих системах твердых растворов [ 91, 142, 143 ].

**5. Модулярная сложность структуры** определяется количеством типов структур, модули которых образуют структуру [ 88 ]. Модулярная структура простая, если она образована из модулей одного структурного типа, и модулярная структура составная или гибридная, если она образована из модулей двух и более структурных типов. Типы структурных модулей и законы их чередования в структуре в независимых направлениях приведены в матрице кодов упаковки.

**Пример.** Вид соответствующих матриц упаковки модулей в структуре шпинели и структуре пироксена  $\begin{pmatrix} SS \\ SS \\ SS \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} PP \\ PP \\ PPP \end{pmatrix}$ , а также в структуре сапфирина-2M, для которой она может быть

представлена как гибридная слоистая структура, т.е. модулярная структура, состоящая из мо-

дульных слоев шпинели  $\begin{pmatrix} SS \\ SS \end{pmatrix}_{\infty\infty} = \mathbf{S}$  и слоев пироксена вида  $\begin{pmatrix} PP \\ PP \end{pmatrix}_{\infty\infty} = \mathbf{P}$ , упакованных в направлении оси  $z$ :  $2 \begin{pmatrix} SS \\ SS \\ SS \end{pmatrix} + 3 \begin{pmatrix} PP \\ PP \\ PPP \end{pmatrix} \rightarrow (\mathbf{SSPPP})$ .

В данном примере для гибридной структуры сапфирина-2М показан вариант преобразования трехстрочных матриц кодов упаковки 0-мерных модулей в однострочную матрицу кода упаковки модульных слоев [ 88 ].

Таким образом, вышеперечисленные классификационные признаки могут быть непосредственно определены из структурного кода кристалла и использованы для его классификации и систематизации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что при кодировании кристаллических структур учитывается принципиальная возможность описания структур  $R_n^3$  с  $n < 3$ . Другими словами, симметрия кристаллических структур может описываться не только пространственными группами  $G_3^3$  ( $R_3^3$ -структуры), но и группами симметрии, которые учитывают отсутствие периодичности в расположении модулей в одном (трехмерные дважды периодические группы  $G_2^3$  для структур  $R_2^3$ ) или двух независимых направлениях (трехмерные одноперодические группы  $G_1^3$  для структур  $R_1^3$ ) [ 125—129, 140 ].

Необходимо также отметить, что факт существования аперодических (несоразмерных) кристаллов и квазикристаллов [ 129 ] требует уточнения понятия периодичности  $n$  в структурах  $R_n^m$ . Нарушение закона упаковки асимметричных модулей в модулярной структуре или их разупорядоченность могут быть связаны в общем случае с возникновением как позиционной, так и ориентационной разупорядоченности. Формально позиционную упорядоченность  $n_S$  и ориентационную упорядоченность  $n_O$  можно рассматривать как две независимые компоненты периодичности  $n$ . В связи с этим вместо структур  $R_n^m$  можно рассматривать структуры  $R_{(n_S, n_O)}^m$ . Структуры вида  $R_{(3,3)}^3$  эквивалентны структурам  $R_3^3$ . Структуры  $R_{(3, n_O)}^3$  (где  $n_O = 2, 1, 0$ ) и  $R_{(n_S, 3)}^3$  (где  $n_S = 2, 1, 0$ ) можно объединить в группу аперодических структур (одно-, дву- и трехмерных соответственно). Однако структуры  $R_{(3, n_O)}^3$ , которые характеризуются позиционной упорядоченностью модулей, должны обладать кристаллографической симметрией — симметрией федоровских групп  $G_3^3$ , даже если локальная симметрия модуля не является кристаллографической. Структуры вида  $R_{(n_S, 3)}^3$  (при значениях  $n_S < 3$ ) формально могут считаться несоразмерными. Известные 1-, 2- и 3-мерные квазикристаллы [ 125—129 ] могут быть отнесены к модульным структурам вида  $R_{(2,1)}^3$ ,  $R_{(1,2)}^3$  и  $R_{(0,3)}^3$  соответственно.

Таким образом, в данной работе предложен способ символического описания структурных типов веществ — система структурных кодов, основанная на описании геометрии и топологии базового модуля типа структуры. Коды кристаллических структур предназначены:

- 1) для идентификации структурного типа веществ;
- 2) для формализации топологических преобразований структур с использованием сетки известных генетических взаимосвязей между ними;
- 3) для выявления новых генетических взаимосвязей между структурами на основе анализа топологических свойств базовых модулей;
- 4) для установления структурных модулей, которые могут быть использованы для модулярного дизайна, а также для получения и описания соответствующих им модулярных структур.

Выбор 0-мерных симметричных неизолированных структурных модулей является достаточным для описания только структурных типов кристаллов. Для описания соответствующих им модулярных структур необходимо использовать асимметричные неизолированные модули, производные от модулей "материнского" структурного типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия. – Л.: ОНТИ, 1937.
2. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947.
3. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. – М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
4. Бокый Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1960.
5. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1986.
6. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. – М.: Мир, 1987/1988.
7. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. – М.: Мир, 1967.
8. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.М. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. – М.: Наука, 1979.
9. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 1956. – **1**, № 2. – С. 165.
10. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 1956. – **1**, № 5. – С. 502.
11. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 1959. – **4**, № 1. – С. 13.
12. Крипякевич П.И. // Кристаллография. – 1973. – **18**, № 4. – С. 730.
13. Lima-de Faria J., Figueiredo M.O. // Z. Kristall. – 1969. – **130**. – S. 41.
14. Смирнова Н.Л., Вассерман Е.И. // Кристаллография. – 1970. – **15**, № 5. – С. 907.
15. Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. – М.: Наука, 1977.
16. Музер Е., Пирсон В. Полупроводниковые вещества. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
17. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
18. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. – М.: Metallurgia, 1971.
19. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х томах. – М.: Мир, 1977.
20. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников. – Л.: ЛГУ, 1963.
21. Parthe E. Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures. – N.Y.: Acad. Press., 1964.
22. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. – М.: Наука, 1974.
23. Асланов Л.А. Строение атомов, молекул, кристаллов. – М.: МГУ, 1985.
24. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. – М.: МГУ, 1986.
25. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987.
26. Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. – М.: МГУ, 1990.
27. Corter E.W. // J. Solid State Chem. – 1970. – N 1. – P. 279.
28. Борисов С.В., Подберезская Н.В. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. – Новосибирск: Наука, 1984.
29. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1975.
30. Урусов В.С. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 5. – С. 795.
31. Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1986.
32. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 2003. – **48**, № 2. – С. 203.
33. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 2009. – **54**, № 5. – С. 789.
34. Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Германаты четырехвалентных металлов. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1989.
35. O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. // J. Solid State Chem. – 2000. – **152**. – P. 3.
36. O'Keeffe M., Hyde V.G. // Proc. Roy. Soc. L. A. – 1980. – **295**. – P. 553.
37. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 2004. – **49**, № 4. – С. 628.
38. Галулин Р.В. Геометрическая кристаллография. – М.: Наука, 1984.
39. Смирнова Н.Л. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 1. – С. 16.
40. Борисов С.В. // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 5. – С. 779.
41. Малеев А.В. // Кристаллография. – 2001. – **46**, № 1. – С. 19.
42. Малеев А.В. // Кристаллография. – 2002. – **47**, № 5. – С. 797.
43. Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. // Кристаллография. – 2002. – **47**, № 5. – С. 793.
44. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 5. – С. 788.
45. Рау В.Г., Рау Т.Ф. // Кристаллография. – 2003. – **48**, № 2. – С. 199.

46. *Ray V.G., Pugaev A.A., Ray T.F.* // Кристаллография. – 2006. – **51**, № 1. – С. 8.
47. *Ray V.G.* // Кристаллография. – 2000. – **45**, № 2. – С. 231.
48. *Журавлев В.Г., Малеев А.В., Ray В.Г., Шутов А.В.* // Кристаллография. – 2002. – **47**, № 6. – С. 976.
49. *Малеев А.В.* // Кристаллография. – 2001. – **46**, № 1. – С. 165.
50. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. – М.: УРСС, 2003.
51. *Plyshin G.D., Vlatov V.A., Zakutkin Yu.A.* // Acta Crystallogr. B. – 2002. – **58**. – P. 948.
52. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998.
53. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорганической химии. – 2002. – **47**, № 8. – С. 1480.
54. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорганической химии. – 2002. – **47**, № 10. – С. 1699.
55. *Илюшин Г.Д.* // Журн. неорганической химии. – 2003. – **48**, № 6. – С. 1002.
56. *Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. – 2003. – **48**, № 6. – С. 1117.
57. *Илюшин Г.Д.* // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 8. – С. 1290.
58. *Илюшин Г.Д.* // Журн. неорганической химии. – 2004. – **49**, № 8. – С. 1366.
59. *Илюшин Г.Д.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2004. – № 7. – С. 1392.
60. *Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. – 2005. – **50**, № 3. – С. 550.
61. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Кристаллография. – 2006. – **51**, № 3. – С. 400.
62. *Илюшин Г.Д.* // Журн. неорганической химии. – 2006. – **51**, № 11. – С. 1894.
63. *Илюшин Г.Д.* // Журн. неорганической химии. – 2007. – **52**, № 7. – С. 1140.
64. *Демьянец Л.Н., Илюшин Г.Д.* // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 1. – С. 17.
65. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 4. – С. 617.
66. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 3. – С. 397.
67. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 1. – С. 101.
68. *Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н.* // Журн. неорганической химии. – 2009. – **54**, № 3. – С. 484.
69. *Илюшин Г.Д., Блатов В.А.* // Журн. неорганической химии. – 2010. – **55**, № 12. – С. 2023.
70. *Блатов В.А.* // Журн. структурной химии. – 2009. – **50**, Прилож. – С. S166.
71. *Бульенков Н.А., Тытик Д.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – № 1. – С. 1.
72. *Бульенков Н.А.* // Докл. АН СССР. – 1985. – **284**, № 6. – С. 1392.
73. *Бульенков Н.А.* // Докл. АН СССР. – 1986. – **290**, № 3. – С. 605.
74. *Тытик Д.Л.* // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 6. – С. 971.
75. *Желиговская Е.А., Бульенков Н.А.* // Кристаллография. – 2008. – **53**, № 6. – С. 1126.
76. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* // Физика и химия стекла. – 2009. – **35**, № 1. – С. 3.
77. *Shevchenko V.Ya., Mackay A.L.* // Glass Phys. Chem. – 2008. – **34**, N 1. – P. 1.
78. *Krivovichev S.V.* // Acta Crystallogr. A. – 2004. – **60**. – P. 257.
79. *Shevchenko V.Ya., Krivovichev S.V.* // Struct. Chem. – 2008. – **19**. – P. 571.
80. *Ferey G.* // J. Solid State Chem. – 2000. – **152**. – P. 37.
81. *Grunbaum B.* // Geombinatorics. – 1994. – **4**. – P. 49.
82. *Cornelli A., Farinato R., Loreto L.* // Per. Mineral. Roma. – 1984. – **53**. – P. 135.
83. *Loeb A.L.* // Acta Crystallogr. – 1962. – **15**. – P. 219.
84. *Loeb A.L.* // Amer. J. Phys. – 1963. – **31**. – P. 190.
85. *Loeb A.L.* // Per. Mineral. – 1990. – **59**. – P. 197.
86. *Vlatov V.A., Shevchenko A.P.* // Acta Crystallogr. A. – 2003. – **59**. – P. 34.
87. *Таланов В.М.* // Кристаллография. – 1996. – **44**, № 6. – С. 979.
88. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of Modular Structure. – IUC Oxford Science Publications, 2008.
89. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 3. – С. 385.
90. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Журн. неорганической химии. – 2010. – **55**, № 6. – С. 980.
91. *Иванов В.В.* Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003.
92. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – **27**, № 11. – С. 2356.
93. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1991. – **27**, № 11. – С. 2386.
94. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Журн. структурной химии. – 1992. – **33**, № 3. – С. 137.
95. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Журн. структурной химии. – 1992. – **33**, № 5. – С. 96.
96. *Ivanov V.V., Talanov V.M.* // Phys. Stat. Sol.(a). – 1990. – **122**, N 2. – P. K109.
97. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1992. – **28**, № 8. – С. 1720.
98. *Иванов В.В.* // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естественные науки. – 1996. – № 1. – С. 67.
99. *Иванов В.В., Таланов В.М.* // Физика и химия стекла. – 2008. – **34**, № 4. – С. 528.
100. *Пащенко Н.В., Таланов В.М.* // Кристаллография. – 1995. – **40**, № 6. – С. 973.



101. Пащенко Н.В., Таланов В.М. // Кристаллография. – 1995. – **40**, № 6. – С. 982.
102. Таланов В.М., Федорова Н.В. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 3. – С. 389.
103. Таланов В.М., Федорова Н.В. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 3. – С. 394.
104. Таланов В.М., Федорова Н.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 1999. – № 3. – С. 70.
105. Таланов В.М., Федорова Н.В. // Материалы 1 Междунар. конф. ЦИКЛЫ. – Ставрополь, 1999. – **1**. – С. 61.
106. Таланов В.М., Федорова Н.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 1999. – № 4. – С. 58.
107. Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J. Space groups and lattice complexes. – Washington: U.S. Dep. Commer., Nat. Bur. Stand., 1973.
108. Sakamoto Y., Kida A., Hiraga K., Murata H. // J. Sci. Hiroshima Univ., Ser.A. – 1983. – **46**, N 3. – P. 371.
109. Fischer W. // Z. Kristallogr. – 1991. – **194**. – S. 67.
110. Fischer W. // Z. Kristallogr. – 1991. – **194**. – S. 87.
111. Fischer W. // Z. Kristallogr. – 1993. – **205**. – S. 9.
112. Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. – 1991. – **11**. – С. 255.
113. Желудев И.С., Шувалов Л.А. // Кристаллография. – 1956. – **1**. – С. 681.
114. Инденбом В.Л. // Кристаллография. – 1960. – **5**, № 1. – С. 115.
115. Инденбом В.Л. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1960. – **24**. – С. 1180.
116. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. – 1979. – **21**, № 10. – С. 2435.
117. Сахненко В.П., Таланов В.М. // ФТТ. – 1980. – **22**, № 3. – С. 785.
118. Ven Ghozlen M.H., Mlik Y. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – **16**. – P. 4365.
119. Лебедев А.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.3. Физика. Астрономия. – 1989. – **30**, № 6. – С. 68.
120. Perez-Moto J.M., Manes J.L., Tello M.J., Zuniga F.J. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1981. – **14**. – P. 1121.
121. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984.
122. Гуфан Ю.М. // ФТТ. – 1971. – **13**, № 1. – С. 225.
123. Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. // Физика металлов и металловедение. – 1986. – **62**, № 5. – С. 847.
124. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
125. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2010.
126. Levine D., Steinhardt P.J. // Phys. Rev. B. – 1986. – **34**, N 2. – P. 596.
127. Socolar J.E.S., Steinhardt P.J. // Phys. Rev. B. – 1986. – **34**, N 2. – P. 617.
128. Janot Ch., Dubois J.-M., De Boissien M. // Amer. J. Phys. – 1989. – **57**, N 11. – P. 972.
129. Steurer W. // Z. Kristallogr. – 1990. – **190**. – S. 179.
130. Koch E., Fischer W. // Z. Kristallogr. – 1995. – **210**. – S. 407.
131. Coxeter H.S.M. // Canad. Mat. Bull. – 1985. – **28**. – P. 385.
132. Sadoc J.F., Rivier N. // Eur. Phys. J. – 1999. – **B12**. – P. 309.
133. Lord E.A., Ranganathan S. // Eur. Phys. J. – 2001. – **D15**. – P. 335.
134. Mackay A.L., Finney J.I., Gotoh K. // Acta Crystallogr. A. – 1977. – **33**. – P. 98.
135. Sloane N.J., Hardin R.H., Duff T.D.S., Conway J.H. // Discrete and Computational Geometry. – 1995. – **14**. – P. 237.
136. O'Keeffe M. // Acta Crystallogr. A. – 1992. – **48**. – P. 879.
137. O'Keeffe M., Plevert J., Teshima Y., Watanabe Y., Ogata T. // Acta Crystallogr. A. – 2001. – **57**. – P. 110.
138. O'Keeffe M., Plevert J., Ogata T. // Acta Crystallogr. A. – 2002. – **58**. – P. 125.
139. Kramer P. // Acta Crystallogr. A. – 1982. – **38**. – P. 257.
140. Mackay A.L. // J. Non-Crystalline Solids. – 1987. – **97/98**. – P. 55.
141. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, N 2. – С. 258.
142. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, N 1. – С. 107.
143. Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. // Неорганические материалы. – 2001. – **37**, № 8. – С. 990.
144. Иванов В.В., Пащенко Н.В., Сеньюшкин П.Б., Таланов В.М. // Журн. структур. химии. – 1994. – **35**, N 5. – С. 41.
145. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, N 4. – С. 527.
146. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорганические материалы. – 1995. – **31**, N 4. – С. 530.