# НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2010, ТОМ 1, № 1, С. 72–107 УДК 548.1

# МОДУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОСТРУКТУР: ИНФОРМАЦИОННЫЕ КОДЫ И КОМБИНАТОРНЫЙ ДИЗАЙН

В.В. Иванов<sup>1</sup>, В.М. Таланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно–Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)

valtalanov@mail.ru

## PACS 81.05.Zx

Сформулирован принцип модулярного строения наноструктур. Рассмотрены вопросы выбора модуля для модулярного дизайна и алгоритма комбинаторного моделирования. Предложено символьное описание наноструктур с помощью информационных кодов. Методом комбинаторного модулярного дизайна сконструированы вероятные одномерно–периодические и двумерные дважды периодические наноструктуры из топологически идентичных полигонов и соответствующие им плоские и объемные циклические и винтовые наноструктуры. Определены множества одномерных и двумерных базовых совокупностей атомов. Представлен краткий обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения неорганических веществ, структуры которых включают сконструированные наноструктуры как фрагменты структур обычных кристаллов. Результаты комбинаторного модулярного дизайна полигонных наноструктур могут быть использованы при моделировании новых структурных типов веществ, включающих полигоноподобные структурные фрагменты из атомов, одномерных и двумерных полиэдрических модулей и модульных блоков.

Ключевые слова: принцип модулярного строения, информационный структурный код, комбинаторное моделирование, модулярный дизайн, полигоны, полиэдры, наноструктуры.

#### 1. Введение

Целью комбинаторного модулярного дизайна является получение некоторого многообразия структур, генетически связанных с определенным структурным типом кристаллов общим структурным модулем. Возможность проведения модулярного дизайна основана на применении определенных фундаментальных принципов строения вещества [1–6]. Развивающим эти принципы подходом, в частности, является подход, базирующийся на понятии «неавтономная фаза» [5], который применим как для описания статического состояния вещества, так и динамических процессов в конденсированных средах [7,8]. Одним из таких принципов является принцип модулярного строения кристаллов [1, 5, 6]. В соответствии с ним 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 всякий структурный фрагмент – модуль – может быть использован для модулярного дизайна [9]. 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 является результатом различных объединений вероятных модульных блоков друг с другом по определенным законам.

#### Модулярное строение наноструктур

Метод комбинаторного моделирования вероятных структур веществ в трехмерном пространстве [10–14] основан на использовании 28 известных топологически различных упаковок атомов. Геометрические центры этих атомов в каждой упаковке образуют соответствующую правильную систему точек, изоморфную вершинам одной из 28 возможных комбинаций заполняющих пространство изогонов – полиэдров с топологически идентичными вершинами [11, 12].

Для проведения комбинаторного модулярного дизайна наноструктур необходимо решить следующие комбинаторные задачи:

- 1) задачу выбора исходного для дизайна структурного модуля,
- 2) задачу анализа различных вариантов распределения этих модулей в одномерном или двумерном пространстве и
- задачу моделирования вероятных модулярных наноструктур в соответствии с определенными правилами–ограничениями.

Критерии выбора исходного структурного модуля сводятся к определению его качественного и количественного состава и конфигурации. Правила–ограничения для моделирования предполагают неизменность состава при формировании из модулей модульных блоков и равномерность распределения модулей и разнотипных модульных блоков в вероятных модулярных наноструктурах. При этом наиболее вероятными считаются наноструктуры с минимальными периодами идентичности и с более симметричным расположением модулей и модульных блоков в направлении их упаковки [9, 10].

Цель данной работы — выбор модулей для дизайна и расчетное конструирование возможных вариантов одномерных и двумерных наноструктур.

# 2. Выбор модулей для дизайна наноструктур

Алгоритм выбора структурного модуля, который может быть использован для комбинаторного модулярного дизайна, предполагает следующие процедуры:

- 1) определение характеристик модуля,
- 2) анализ и идентификацию законов упаковки модулей в вероятных наноструктурах,
- 3) анализ вариантов изменения кристаллохимической топологии модулей без изменения их состава,
- 4) выбор наиболее вероятного варианта неизолированного и достаточно компактного асимметричного модуля [9].

Простейшими модулями для модулярного дизайна вероятных структур в одномерном и двумерном пространстве являются полигоны (в частности, правильные *n*-угольники с числом вершин n = 3-6, 8, 12), а также полиэдры с гранями из этих полигонов. Возможные варианты сочленения полигонов (или полиэдров) в выбранном направлении или упаковок полигонов (или полиэдров) в плоскости при сохранении их кристаллохимической топологии будут соответствовать определенным многообразиям одномерных или двумерных наноструктур. Если полигонная наноструктура образована полигонами с топологически идентичными вершинами, то в одномерном или двумерном пространстве эти вершины образуют правильную систему точек одной из групп симметрии бордюров или двумерных пространственных групп симметрии [15]. Соответствующие им одномерные и двумерные совокупности атомов можно рассматривать как аналоги трехмерных базовых совокупностей атомов, подробно описанных в [10].

Необходимо отметить, что выбор полигонных наноструктур в качестве объектов комбинаторного модулярного дизайна в данной работе не случаен. Полигоны являются одними из хорошо известных универсальных оптимумов (энергетически минимизированных

точечных конфигураций) в двумерном пространстве. В трехмерном пространстве аналогичную роль энергетически минимизированных точечных конфигураций выполняют полиэдры, грани которых представляют собой вышеперечисленные полигоны [16]. Представители обоих видов универсальных оптимумов являются достаточно компактными образованиями. В структурной кристаллографии, структурной неорганической химии и термодинамике конденсированных сред, базирующейся на подходе основанном на их описании в рамках теории систем пространственно разделенных или пространственно сопряженных неавтономных фаз они известны давно как неизолированные фрагменты атомных сеток или полиэдрических слоев огромного множества кристаллических структур [11–13, 17–19].

#### 3. Информационный код наноструктур

В общем случае под информационным кодом кристаллической структуры можно понимать ее символьное описание, в котором содержится информация о геометрии и кристаллохимической топологии определенных модулей и законе их упаковки в трех кристаллографических независимых направлениях. Данная информация о кристаллической структуре, представленная в символьном виде, является необходимой и достаточной для получения ее графического изображения, а, следовательно, и для определения ее пространственной симметрии и последующей структурной и кристаллохимической идентификации.

В случае полигонных или полиэдрических наноструктур символьное описание их с помощью информационных кодов может быть упрощено. Характер упаковки структурных модулей (полигонов или полиэдров) в двух кристаллографических независимых направлениях полностью определяется геометрией и кристаллохимической топологией N-гонов. Поэтому в символьном описании полигонных наноструктур достаточно указать их вид и необходимые характеристики структурного модуля. Таким образом, информационные коды наноструктур, полученные с помощью комбинаторного модулярного дизайна, в данной работе будут представлены трехпозиционной символьной записью вида:

# $N_{(\Sigma\{P\})(T)}$ .

В информационном коде на первой позиции (N) стоит символ, характеризующий разновидность наноструктуры, например: L (линейная), C (циклическая) или S (спиральная) — для одномерно-периодических наноструктур и их производных, P (плоская) или Ci (цилиндрическая) – для двумерных дважды периодических наноструктур и их производных. На второй позиции символами ( $\Sigma$ {P}) представлена информация о геометрии N-гона (полигона {Pg} или полиэдра {Ph}) или, в общем случае, N-гонов в определенной комбинации, выполняющих в данной наноструктуре роль структурного модуля. Последняя позиция предоставлена для информации о кристаллохимической топологии полигонов или полиэдров, образующих данную наноструктуру.

Приведем для иллюстрации примеры записи информационных кодов некоторых гексагонных наноструктур. Одномерно-периодическая наноструктура и ее производные с одинаковыми топологическими характеристиками гексагонов:  $L_{\{6\}(4(2)-2(1))}$  – линейная,  $C_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$  – циклическая шестизвенная,  $S_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$  – спиральная с шагом спирали из шести гексагонов. Двумерная дважды периодическая плоская наноструктура и ее производные водные:  $P_{\{6\}(6(3))} P_{\{6\}(4(3)-2(2))} P_{\{6\}(2(3)-4(2))}$  – плоские, основанные на сетке 666 с разными топологическими характеристиками гексагонов. Наноструктура с информационным кодом  $Ci_{6\{6\}(6(3))}$  – цилиндрическая (нанотрубка), основанная на упаковке в направлении оси цилиндра шестизвенных циклических лент с кодом  $C_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$ .

#### 4. Комбинаторный дизайн и конструирование одномерных наноструктур

При конструировании вероятных одномерно–периодических полигонных наноструктур будем принимать во внимание только наиболее симметричные топологически различимые структуры с минимальным периодом идентичности в направлении упаковки полигонов. При этом будем рассматривать только упаковки из топологически идентичных или близких по вершинной топологии полигонов (топологии связанности вершин [12]). В соответствии с общими положениями энергетической кристаллохимии [16, 17] именно такие полигонные наноструктуры будут наиболее вероятными модулями в структурах кристаллических веществ.

# 4.1. Цепочечные одномерно-периодические наноструктуры L<sub>{Pg}(T)</sub>

В качестве полигонов для дизайна использовали правильные многоугольники – изогоны – с тремя, четырьмя, пятью и шестью вершинами. При формировании топологически различимых структур учитывали различие цис– и транс–вершин полигонов с одинаковой топологией связанности вершин, а также различный характер взаимной ориентации полигонов цепочек в направлении их чередования (рис. 1). Возможные топологии связанности вершин полигонов и симметрия вероятных полигонных одномерно–периодических наноструктур приведены в табл. 1. Представлены также схематические изображения наиболее вероятных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$  с минимальными периодами идентичности из полигонов с количеством вершин 3, 4, 5 и 6 (рис. 2).



РИС. 1. Топологически различные сокоординации ближайших изолированных тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г)

# 4.2. Плоские циклические наноструктуры (полимеры) С<sub>{Pg}(T)</sub>

При формировании вероятных циклических наноструктур из полигонов и полигонных блоков без изменения их индивидуальных топологических характеристик учитывали, что внешний угол между ребрами соседних в цикле полигонов  $\beta$  должен быть не меньше, чем внутренний угол полигона  $\alpha$ , т.е.  $\beta \ge \alpha = [(n - 2)/n]\pi$ , где n – количество вершин полигона. Схематические изображения вероятных циклических полигонных наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  с компланарным расположением полигонов и их характеристики (в том числе симметрия) представлены на рис. 3 и в табл. 2, соответственно.

$\mathbb{N}_{\mathbb{N}} \setminus \mathbb{N}_{\mathbb{N}}$	Топология вершин	Характер сочленения	Возможная симмет-		
п\п	полигона, Т	полигонов	рия*		
	Триго	нные наноструктуры L <sub>{3}(T)</sub>			
1	3(1)	изолированные	t:m,t:2 · a,t:2 ·		
			m		
2	2(1) - 1(2)	вершинами	t:m,t:2 m		
3	1(1) - 2(2)	вершинами	t:m		
4	3(2)	вершинами и ребрами	t:2 · m		
5	2(2) - 1(3)	вершинами и ребрами	t:m		
6	3(3)	ребрами	t:2 · a		
	Тетраго	онные наноструктуры $L_{\{4\}(T)}$			
1	4(1)	изолированные	t:2 · m		
2	3(1) - 1(2)	вершинами	t:2 · m		
3	2(1) - 2(2)	вершинами	$t: 2 \cdot a, t: 2 \cdot m$		
4	1(1) - 3(2)	вершинами и ребрами	t:2 · a		
5	4(2)	ребрами	t:2 · m		
	Пентаго	онные наноструктуры $L_{\{5\}(T)}$			
1	5(1)	изолированные	t:m,t:2 a		
2	4(1) - 1(2)	вершинами	t:2 · m		
3	3(1) - 2(2)	вершинами или ребрами	t:2 · a		
4	2(1) - 3(2)	вершинами и ребрами	t:2 · m		
5	1(1) - 4(2)	ребрами	t:2 · a		
Гексагонные наноструктуры L <sub>{6}(T)</sub>					
1	6(1)	изолированные	t:2 · m		
2	5(1) - 1(2)	вершинами	t:2 · m		
3	4(1) - 2(2)	вершинами или ребрами	t:2 · a, t:2 · m		
4	3(1) - 3(2)	вершинами и ребрами	t:m		
5	2(1) - 4(2)	ребрами	t:2 · a, t:2 · m		

ТАБЛИЦА 1. Топологии связанности вершин полигонов (с n = 3 - 6) и симметрия вероятных одномерно-периодических полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$ 

**Примечание**: \* - симметрия данных наноструктур описывается кристаллографическими группами симметрии бордюров  $G_1^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].

# 4.3. Объемные циклические полигонные и полиэдрические наноструктуры С<sub>{P}(T)</sub>

Отметим, что каждая из полученных выше наноструктур содержит только компланарные полигоны. В случае, если для плоской циклической наноструктуры  $C_{\{Pg\}(T)}$ указанное выше соотношение между внутренним и внешним углами не выполнялось, т.е  $\beta < \alpha$ , вероятной считали соответствующую ей достаточно симметричную наноструктуру  $C'_{\{Pg\}(T)}$ с некомпланарными полигонами (этот факт отмечен запятой после символа вида наноструктуры), связанную с исходной конформационным превращением. Возможность подобного превращения для симметричных циклических наноструктур обусловлена топологическим свойством двухсвязанных вершин полигонов, формально выполняющих функцию шарнирного соединения. В частности, для простейших атомных или молекулярных циклических наноструктур в форме гексагона и октагона на рис. 4 представлены



РИС. 2. Вероятные топологически различные одномерно-периодические наноструктуры  $L_{\{Pg\}(T)}$  из тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных полигонных наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 1)

соответствующие им варианты различных симметричных геометрических конфигураций, связанных с исходными наноструктурами конформационными переходами [12].

Возможность превращения плоских полигонных цепочечных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$ в объемные  $L'_{\{Pg\}(T)}$  может быть реализована с помощью таких конформационных изменений полигонов как противофазное вращение соседних полигонов наноструктуры вокруг оси, проходящей через цис– или транс–вершины с топологией 1(2), вращение ребра, соединяющего две свободные вершины полигона с топологией 1(1), вокруг оси симметрии полигона второго порядка или смещение свободных вершин в направлении, перпендикулярном к плоскости полигона, расслоение системы вершин полигона с любыми топологиями на две подсистемы вершин, расположенных в параллельных плоскостях (рис. 5). Для плоских циклических полигонных наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  наряду с указанными выше механизмами может быть задействован и комбинированный механизм, характеризующийся одновременным антифазным вращением полигонов и их конформационным превращением в соответствующие полиэдры.



РИС. 3. Вероятные циклические наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  с компланарным расположением тригонов (3-1 – 3.14), тетрагонов (4-1 – 4-5), пентагонов (5-1) и гексагонов (6-1)



РИС. 4. Плоские атомные полигоны (гексагон (1) и октагон (2)), а также соответствующие им конформационные модификации: «кресло» (а), «ванна» (б), «седло» (в), «корона» (г)

$\mathbb{N}_{\mathbb{N}} \setminus \mathbb{N}_{\mathbb{N}}$	Топология	Вероятные цикличе-	Возможная	симметрия*	
п\п	вершин	ские			
	полигона, Т	наноструктуры			
			Ι	II	
		Тригонные нанострукту	ры C <sub>{3}(T)</sub>		
1	1(1) - 2(2)	Тригон п-меры (n = 3-	3m, 4mm, 5m,	2, 3, 4, 222	
		6, 8)	6mm, 8mm		
2	3(2)	Дитригон п-меры (n =	3m, 4mm, 5m,	3, 4, 32	
		6, 8)	6mm, 8mm		
3	2(2) - 1(3)	Тритригон п-меры	4mm, mm2		
		(n = 3, 4, 6, 8)			
Тетрагонные наноструктуры $C_{\{4\}(T)}$					
1	2(1) - 2(2)	Тетрагон-п-меры (n =	4mm, mm2	mm2, 3m, 4mm	
		4, 8, 12)			
2	1(1) - 3(2)	Дитетрагон-тетрамер	4mm	mm2, 3m	
		Пентагонные нанострукт	уры $\mathrm{C}_{\{5\}(T)}$		
1	3(1) - 2(2)		-	4, 5m	
2	2(1) - 3(2)		-	mm2, 3m, 4mm	
3	1(1) - 4(2)	Пентагон-декамер	5m	-	
	•	Гексагонные нанострукту	уры C <sub>{6}(T)</sub>	•	
1	4(1) - 2(2)		-	3, 3m, 4mm	
2	3(1) - 3(2)		-	3m, 4mm	
1	2(1) - 4(2)	Гексагон-гексамер	6mm	-	

ТАБЛИЦА 2. Топологии связанности вершин полигонов (с n = 3-6) и симметрия вероятных циклических наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  с компланарным (I) и некомпланарным (II) расположением полигонов

**Примечание:** \* - симметрия данных наноструктур описывается точечными группами G<sub>0</sub><sup>2</sup> (в том числе и некристаллографическими группами) [15].

Варианты наиболее симметричных линейных и циклических структур с некомпланарными полигонами или полигонными блоками и полиэдрами представлены на рис. 6–9. Топологические характеристики и симметрия вероятных полигонных и некоторых полиэдрических структур приведены соответственно в табл. 2 и 3.

#### 4.4. Спиральные полигонные и полиздрические наноструктуры $S_{N\{P\}(T)}$

При формировании спиральных наноструктур  $S_{N\{P\}(T)}$  из полигонных и полиэдрических цепочек  $L_{\{P\}(T)}$  при сохранении вершинной топологии полигонов и полиэдров получены вероятные структуры с минимальными параметрами цилиндрической элементарной ячейки (для плоских полигонных цепочек) и минимальными периодами идентичности в направлении аксиальной оси спирали – шагом спирали (для полиэдрических цепочек). Примеры некоторых спиральных полигонных наноструктур  $S_{N\{Pg\}(T)}$  в радиальной проекции представлены на рис. 10. Топологические характеристики и симметрия вероятных полигонных спиралевидных наноструктур приведены в табл. 4.



РИС. 5. Вероятные конформационные превращения тетрагонов (а, б), пентагонов (в, г) и гексагонов (д-з) в полиэдры



РИС. 6. Вероятные топологически различные цепочечные полигонные наноструктуры  $L_{\{Pg\}(T)}$  с некомпланарным расположением полигонов: тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 3)



РИС. 7. Вероятные топологически различные циклические полигонные наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  с некомпланарным расположением полигонов: тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных групп наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 4).



РИС. 8. Вероятные топологически различные цепочечные полиэдрические наноструктуры  $L_{\{Ph\}(T)}$ , полученные из соответствующих полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$ : тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в)

Полиэдрическая	Топология вер-	Возможная симметр	ия **
наноструктура *	шин полиэдра,		
	Т		
		Ι	II
из тетраэдров	2(1)-2(2)	t · 2/mmm,	4mm (a – 1,4)
		t · 2/m (a)	6mm (6 – 2,5)
			8mm (b – 3,6)
из пятивершинников	3(1)-2(2)	t · 2/m (б)	mm2 (a – 1,4)
			3m (6 – 2,5)
			4тт (в – 3,6)
из шестивершинников	4(1)-2(2)	t · 2/m,	mm2 (a – 1,4,6,10)
(в том числе, из ок-		t · 2,	3m (6 – 2,5,7,11)
таэдров и тригональных		t · 2/mmm (в)	4mm (в – 3,6,9,12)
призм)			

ТАБЛИЦА 3. Топология полиэдров и симметрия вероятных цепочечных  $L_{\{Ph\}(T)}$  (I) и циклических  $C_{\{Ph\}(T)}$  (II) полиэдрических наноструктур, полученных из соответствующих полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$  и  $C_{\{Pg\}(T)}$ 

**Примечания:** \*—симметрия данных наноструктур описывается группами симметрии стержней G<sub>1</sub><sup>3</sup> (для цепочечных структур) или точечными группами G<sub>0</sub><sup>3</sup> (для циклических структур) в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [15].

\*\* — буквенные и числовые символы соответствуют обозначениям на рис. 8 и 9.



РИС. 9. Вероятные топологически различные циклические полиэдрические наноструктуры  $C_{N\{Ph\}(T)}$ , полученные из соответствующих полигонных наноструктур  $C_{NPq(T)}$ : тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в)

#### 5. Комбинаторный дизайн и конструирование двумерных наноструктур

При конструировании вероятных двумерных полигонных наноструктур будем принимать во внимание только наиболее симметричные топологически различимые структуры с минимальным периодом идентичности в двух независимых направлениях упаковки полигонов. При этом будем рассматривать только упаковки из топологически идентичных или близких по вершинной топологии полигонов.

#### Модулярное строение наноструктур



РИС. 10. Изображения радиальных проекций вероятных топологически различных винтовых тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в) наноструктур  $S_{NPg(T)}$ , полученных из соответствующих цепочечных полигонных наноструктур  $L_{NPg(T)}$ 

# 5.1. Полностью заполненные полигонные наноструктуры $P_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$

В качестве полигонов для дизайна использовали правильные многоугольники – изогоны. В табл. 5 перечислены полигоны, для которых в их вероятных комбинациях выполняется условие  $\Sigma \alpha_i = 2\pi$  для внутренних углов  $\alpha_i$  всех i–х полигонов, сходящихся в одной вершине.

Отметим, что все возможные комбинации правильных полигонов, заполняющих плоскость без промежутков, могут быть выведены из результатов решения аналогичной задачи с помощью правильных и полуправильных многогранников–изогонов, полностью заполняющих трехмерное пространство [10]. В этом случае решение для двумерного пространства сводится к одиннадцати известным полигонным сеткам с топологически эквивалентными узлами (двумерные сетки Шлефли, рис. 11) [12]. Топология узлов плоских сеток,

$\mathbb{N}_{\mathbb{N}} \setminus \mathbb{N}_{\mathbb{N}}$	Топология вершин полигона, Т	Вероятные цикличе-	Возможная симмет-
п\п		ские ленты и спираль-	рия*
		ные наноструктуры	
	Тетрагонные наностр	уктуры $C_{N\{4\}(T)}$ и $S_{N\{4\}}$	(T)
1	4(2)	Лента из N тетраго-	N/mm
		НОВ	
2	2(1) - 2(2)	Спираль из N тетраго-	$\mathbf{S}_N, \mathbf{S}_{N/2}$
		НОВ	
3	1(1) - 3(2)	Спираль из 2N дитет-	$\mathbf{S}_N, \mathbf{S}_{N/2}$
		рагонов	
	Пентагонные наностр	уктуры $C_{N\{5\}(T)}$ и $S_{N\{5\}}$	(T)
1	1(1) - 4(2)	Лента из N пентаго-	?Nm
		НОВ	
2	2(2) - 3(1)	Спираль из 2N пента-	$\mathbf{S}_N,\mathbf{S}_{N/2}$
		ГОНОВ	
3	3(2) - 2(1)	Спираль из N дипен-	$\mathbf{S}_N, \mathbf{S}_{N/2}$
		тагонов	
4	4(2) - 1(1)	Спираль из N дипен-	$\mathbf{S}_N,  \mathbf{S}_{N/2}$
		тагонов	
	Гексагонные наностр	уктуры $C_{N\{6\}(T)}$ и $S_{N\{6\}}$	(T)
1	2(1) - 4(2)	Лента из N гексагонов	N/mm
2	2(2) - 4(1)	Спираль из 2N гекса-	$\mathbf{S}_N, \mathbf{S}_{N/2}$
		ГОНОВ	
3	3(2) - 3(1)	Спираль из N дигек-	$\mathbf{S}_N,  \mathbf{S}_{N/2}$
		сагонов	
4	4(2) - 2(1)	Спираль из N дигек-	$\mathbf{S}_N, \mathbf{S}_{N/2}$
		сагонов	

ТАБЛИЦА 4. Топологии связанности вершин полигонов и симметрия вероятных циклических лент  $C_{N\{Pg\}(T)}$  и спиральных наноструктур  $S_{N\{Pg\}(T)}$ 

**Примечание:** \* - симметрия наноструктур описывается точечными группами G<sup>3</sup><sub>0</sub> (для ленточных структур) или цилиндрическими группами G<sup>3</sup><sub>1</sub> (для спиральных структур) [15].

а также симметрия соответствующих им полигонных наноструктур приведена в табл. 6. Симметрия данных базовых наноструктур описывается плоскими кристаллографическими группами  $G_2^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].

# **5.2.** Частично заполненные полигонные наноструктуры Р'<sub>( $\Sigma\{Pg\}$ )(T)</sub>

В случае неполного заполнения центров полигонов существование двумерно–периодических наноструктур с топологически идентичными вершинами полигонов также возможно. В этом случае образуются наноструктуры  $P'_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$  с полигонными полостями. Топологии связанности вершин правильных полигонов и симметрия производных от полигонных двумерно–периодических структур  $3^6$ ,  $4^4$  и  $6^3$  приведены в табл. 7. Представлены также схематические изображения этих структур с минимальными периодами идентичности из полигонов с топологически эквивалентными или близкими по топологии вершинами (рис. 12–14). Схематические изображения наиболее вероятных структур, производных от гетерополигонных сеток, с минимальными периодами идентичности представлены на

Полигон	Топологическая	Внутренний	Компактность**
	характеристика	угол* полиго-	К
		на,	
Тригон	{3}	60	1
Тетрагон	{4}	90	1,16
Гексагон	{6}	120	1,49
Октагон	{8}	135	1,91
Додекагон	{12}	150	2,58

ТАБЛИЦА 5. Топологические характеристики полигонов, предназначенных для построения полигонных сеток

**Примечание:** \* - угол α =(n-2)π/ n , где n - число вершин полигона; \*\*К - компактность полигона определяется как плотность расположения его вершин в Евклидовом пространстве (среднее квадрата расстояния между вершинами), т.е.

 $=(n(n-1)d_{min})^{-1}\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}d_{ij}$ , где  $d_{ij}$  – расстояние между *i*-ой и всеми остальными *j*-ми вершинами полигона;  $d_{min}$  – минимальное расстояние между вершинами [6].



РИС. 11. Изображения фрагментов полигонных сеток с топологией узлов:  $3^{6}$  (a),  $3^{3}4^{2}$  (б),  $343^{2}4$  (в),  $3^{4}6$  (г),  $4^{4}$  (д),  $3^{2}6^{2}$  (е),  $34^{2}6$  (ж),  $6^{3}$  (з),  $8^{2}4$  (и), 12.64 (к),  $12^{2}3$  (л)

$N_{0}/N_{0}$	А	Комбинация	Топология узлов по-	Симметрия
$\Pi/\Pi$		полигонов	лигонных	базовой
			сеток, Т	наноструктуры
1	6	6{3}	36	p6mm
2	5	3{3}+2{4}	$3^{3}4^{2}$	cmm2
			$343^{2}4$	p4gm
3	5	4{3}+{6}	3 <sup>4</sup> 6	рб
4	4	4{4}	44	p4mm
5	4	2{3}+2{6}	$3^{2}6^{2}$	p6mm
6	4	{3}+2{4}+{6}	34 <sup>2</sup> 6	p6mm
7	3	3{6}	6 <sup>3</sup>	p6mm
8	3	2{8}+{4}	8 <sup>2</sup> 4	p4mm
9	3	$\{12\}+\{6\}+\{4\}$	12.64	p6mm
10	3	$2{12}+{3}$	$12^{2}3$	p6mm

Таблица 6. Комбинации правильных полигонов, обеспечивающих заполнение плоскости без промежутков, топология узлов плоских сеток и симметрия соответствующих полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$ 

**Примечание:** А — общее количество полигонов, сходящихся в одной вершине, \* — комбинация 2 содержит две топологически различимые полигонные сетки.

No/No	Топология вершин полигонов, Т	Топологический	Симметрия					
п/п		коэффициент	наноструктуры					
	Тригонные наноструктуры $P_{\{3\}(T)}$							
1	3(6)	1/2	рбmm					
2	3(5)	3/5	pg					
3	3(4)	3/3	p6					
4	3(3)	1	p3m1, pmm2					
5	2(3) - 1(2)	7/6	pm					
6	1(3) - 2(2)	4/3	p3, pm					
7	3(2)	3/2	pmm2					
	Тетрагонные нан	юструктуры $P_{\{4\}(T)}$						
1	4(4)	1	p4mm					
2	1(4) - 3(3)	5/4	p4					
3	4(3)	4/3	pmm2, p4mm					
4	3(3) - 1(2)	3/2	p2					
5	2(3) - 2(2)	5/3	p2					
6	4(2)	2	p4mm					
7	3(2) - 1(1)	5/2	p4					
Гексагонные наноструктуры $P_{\{6\}(T)}$								
1	6(3)	2	p6mm					
2	4(3) - 2(2)	7/3	p6					
3	2(3) - 4(2)	8/3	p6mm					
4	6(2)	3	p6mm					

ТАБЛИЦА 7. Топология и симметрия двумерно-периодических наноструктур из полигонов с топологически идентичными вершинами P<sub>{Pg}(T)</sub>



РИС. 12. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{3\}(T)}$  из топологически идентичных тригонов с коэффициентами k: 1/2 (a), 3/5 (б), 3/4 (в), 1 (г), 7/6 (д), 4/3 (е), 3/2 (ж)



РИС. 13. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{4\}(T)}$  из топологически идентичных тетрагонов с коэффициентами k: 1 (a), 5/4 (б), 4/3 (в), 3/2 (г), 5/3 (д), 2 (e), 5/2 (ж)

рис. 15 и 16. Топологии связанности вершин правильных и полуправильных полигонов, а также симметрия производных от полигонных двумерно–периодических структур с минимальными периодами идентичности приведены в табл. 8. Симметрия всех полигонных наноструктур  $P'_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$ , перечисленных в таблицах 7 и 8, описывается плоскими кристаллографическими группами  $G_2^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].



РИС. 14. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{6\}(T)}$  из топологически идентичных гексагонов с коэффициентами k: 2 (a), 7/3 (б), 8/3 (в), 3 (г)



Рис. 15. Фрагменты двумерно-периодических полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$  с топологически идентичными или близкими узлами образующихся двумерных сеток, производных от полигонных сеток:  $3^34^2$  (a),  $343^24$  (б),  $3^46$  (в), 3636 и  $3^26^2$  (г)



Рис. 16. Фрагменты двумерно-периодических полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$  с топологически идентичными или близкими узлами образующихся двумерных сеток, производных от полигонных сеток:  $34^{2}6$  (д),  $8^{2}4$  (е), 12.64 (ж),  $12^{2}3$  (з)

# **5.3.** Полиэдрические наноструктуры $P_{(\Sigma\{Ph\})(T)}$

Рассмотрим возможность вывода полиэдрических наноструктур  $P_{(\Sigma\{Ph\})(T)}$  на основе анализа известных комбинаций изогонов, полностью заполняющих трехмерное пространство [10]. Из 28 возможных комбинаций для заполнения полиэдрического слоя формально подходят только комбинации с четным количеством вполне определенных правильных и полуправильных полиэдров–изогонов (табл. 9). Таких комбинаций всего 11 (табл. 10), и каждая из них соответствует двумерной дважды периодической наноструктуре из изогонов с топологически идентичными или близкими по топологии связанности вершинами. Следует отметить, что в табл. 10 не входят еще 4 комбинации, содержащие кубооктаэдр {3434} и усеченные тетраэдр {366}, октаэдр {466} и кубооктаэдр {468}. Данные комбинации соответствуют не плоским, а гофрированным полиэдрическим слоям.

#### 6. Обсуждение результатов модулярного дизайна

#### 6.1. Базовые совокупности атомов

Напомним, что в общем случае базовая совокупность атомов это упорядоченная совокупность атомов, геометрические центры которых занимают одну вполне определенную правильную систему точек некоторой группы симметрии.

6.1.1. Одномерные базовые совокупности атомов. Среди полученных выше одномернопериодических полигонных наноструктур только две соответствуют одномерным базовым совокупностям атомов. В данном случае это тригонная наноструктура  $L_{\{3\}(3(3))}$  (см. табл. 1) с топологией связанности вершин 3(3) и симметрией группы  $G^{2}_{1} = t:2 \cdot a$ , а также тетрагонная наноструктура  $L_{\{4\}(4(2))}$  (см. табл. 1) с топологией связанности вершин 4(2) и симметрией группы  $G^{2}_{1} = t:2 \cdot m$ . Отметим, что тригонная наноструктура  $L_{\{3\}(3(2))}$  (см. табл. 1) с топологией связанности вершин 3(2) и симметрией группы  $G^{2}_{1} = t:2 \cdot m$  не соответствует базовой совокупности атомов, т.к. вершины в этой двойной цепочке тригонов относятся к двум неэквивалентным типам узлов одномерно–периодической решетки.

Характеристики базовой	Производные наноструктуры с частичным заполнением		
наноструктуры	Топология узлов сеток, Т	Симметрия	
	1. (333□4)	pm	
	2. (33□44)	cmm2	
а) сетка 33344 (cmm2)	3. (33□4□)	pm	
	$4. (3 \square \square 4 + \square 3 \square 4 + \square 3 \square 4)$	p1	
	$1. (34334) + (343\Box 4 + 34\Box 34 + \Box 4334)$	pm	
	2. (3□334 + 3433□)	p4gm	
б) сетка 34334 (р49т)	3. (□4334) + (3433□)	pmm2	
	4. (3□33□)	p4gm	
	5. (□4□□4)	p4gm	
	1. (33□36)	p6	
	2. (□□3□6)	рб	
в) сетка 33336 (рб)	3. (3333□)	p6	
	4. (33□3□)	p6	
	1. (36□6)	p3m1	
г) сетка 3636 (р6mm)	2. (□6□6)	рбmm	
	3. (3□3□)	p6mm	
	1. (□464)	p6mm	
	2. (3464)	p6mm	
д) сетка 3464 (р6mm)	3. (3□6□)	p6mm	
	4. (□4□4)	p6mm	
	1. (□88)	p4mm	
е) сетка 488 (р4mm)	2. (4□8)	p4mm	
	1. (□6.12)	p6mm	
ж) сетка 46.12 (р6mm)	2. (4□.12)	p6mm	
,	3. (46□)	p6mm	
	1. (□12.12)	p6mm	
3) сетка 3.12.12 (р6mm)	$2.(3.12.12) + (3\Box.12)$	p6mm	

Таблица 8. Топология и симметрия двумерных гетерополигонных наноструктур (сеток) с топологически идентичными или близкими по топологии узлами  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$ 

Примечание: Символ 🗆 означает вакантный полигон.

Производными от названных выше двух наноструктур являются циклические ленты  $C_{N\{3\}(3(3))}$  из 2N тригонов 3(3) и ленты  $C_{N\{4\}(4(2))}$ из N тетрагонов 4(2) с симметриями групп  $G^{3}_{0} = N/mm$  (см. табл. 2), которые, по–видимому, соответствуют локальным базовым совокупностям атомов. Отметим, что спиральные одномерно–периодические наноструктуры из полигонов с топологически идентичными вершинами отсутствуют.

Формально можно считать, что базовым совокупностям атомов соответствуют и множества вершин изолированных n-гонов с топологиями n(1) (наноструктуры 1 при n = 3 - 6, см. табл. 1), симметрии которых описываются одной из групп бордюров  $G_{1}^{2}$ .

Среди полиэдрических одномерно–периодических наноструктур базовым совокупностям атомов соответствуют вершины цепочки тетраэдров 4(2) ( $L_{\{333\}(4(2))}$ ), обладающей симметрией группы стержней  $G^{3}_{1} = t 2/m$  и являющейся производной от ленты из тетрагонов  $L_{\{4\}(4(2))}$  с аналогичной топологией связанности вершин.

Модулярное строение наноструктур

Название и обозначение	k	g	1	$\alpha$	$\beta_i$	Κ
1. Тетраэдр {333}	4	4	6	3	$(\pi/3)+2\delta; (\pi/3)+2\delta;$	1,000
					$(\pi/3)+2\delta$	
2. Тригональная призма {344}	6	5	9	6	$(\pi/3); (\pi/2); (\pi/2)$	1,168
3. Октаэдр {3333}	6	8	12	8	$(2\pi/3)-2\delta; (2\pi/3)-2\delta,$	1,084
					$(2\pi/3)$ -2 $\delta$ ; $(2\pi/3)$ -2 $\delta$	
4. Куб {444}	8	6	12	9	$(\pi/2); (\pi/2); (\pi/2)$	1,286
5. Усеченный тетраэдр {366}	12	8	18	11	$(\pi/3)+2\delta;$	1,682
					$(\pi/3)-2\delta;$	
					$(\pi/3)$ -2 $\delta$	
6. Гексагональная призма {644}	12	8	18	12	$(2\pi/3); (\pi/2); (\pi/2)$	1,589
7. Октагональная призма {844}	16	10	24	13,5	$(3\pi/4); (\pi/2); (\pi/2)$	1,946
8. Кубооктаэдр {3434}	12	14	24	14	$(2\pi/3)+\delta; (2\pi/3)+\delta;;$	1,467
					$(2\pi/3)+\delta; (2\pi/3)+\delta$	
9. Додекагональная призма {12.44}	24	14	36	15	$(5\pi/6), (\pi/2), (\pi/2)$	2,613
10. Усеченный октаэдр {466}	24	14	36	18	$(2\pi/3)-2\delta; (2\pi/3)+2\delta,$	2,272
					$(2\pi/3)+2\delta$	
11. Усеченный кубооктаэдр {468}	48	26	72	22,5	$(2\pi/3)$ - $\delta$ ; $(3\pi/4)$ ,	3,190
					$(5\pi/6)-\delta$	

ТАБЛИЦА 9. Топологические характеристики полиэдров-изогонов, используемых для получения плотных полиэдрических слоев

**Примечание:** k, g, l - соответственно число вершин, граней и ребер изогона;  $\alpha$ - телесный угол в единицах (18/ $\pi$ );  $\beta_i$  - двугранные углы (угол  $\delta = 5^{0}16^{'}$ ); К - компактность изогона. Рядом с названием изогона указана его вершинная топология.

Таким образом, установлено, что одномерно-периодическим базовым совокупностям атомов соответствуют вершины двух полигонных наноструктур (тригонной 3(3) и тетрагонной 4(2)) и одна тетраэдрическая 4(2) наноструктура. Отметим, что при полном или частичном заполнении геометрических центров полигонов или тетраэдров атомами другого сорта для указанных наноструктур могут быть получены серии идеализированных структурных типов, которые будут соответствовать дискретному ряду составов в интервале от AX до AX<sub>4</sub>, где A – центрирующий полигон атом. Однако, топологическая идентичность вершин заполненных полигонов или тетраэдров сохраняется только для составов AX и AX<sub>3</sub> (в случае тригонных) и AX<sub>2</sub> и AX<sub>4</sub> (в случае тетрагонных и тетраэдрических наноструктур).

6.1.2. Двумерные базовые совокупности атомов. Все полученные выше двумерные полностью заполняющие пространство полигонные наноструктуры (сетки Шлефли, см. табл. 6) соответствуют одиннадцати двумерным базовым совокупностям атомов. Среди производных от них полигонных наноструктур с частичным заполнением пространства (см. табл. 7 и 8) большинство плоских сеток характеризуется топологически эквивалентными узлами и также соответствуют определенному многообразию двумерных базовых совокупностей атомов. Эти совокупности атомов (всего их 29, см. табл. 7 и 8) можно считать производными от одиннадцати базовых совокупностей атомов, соответствующих сеткам Шлефли.

Необходимо отметить, что топология узлов сеток, в том числе и некоторых гетерополигонных, которая отличается только направлением чередования сходящихся в них полигонов (по часовой стрелке или против), считается одинаковой, т.к. данные узлы связаны определенными элементами симметрии группы  $G_2^2$  (плоскостями m или g). Таким образом, все многообразие двумерных совокупностей атомов, соответствующих полигонным наноструктурам  $P_{\{Pg\}(T)}$ , сводится к 11 базовым совокупностям и 29 производным от них (всего 40 однослойных совокупностей атомов).

Из полученных двенадцати двумерных полиэдрических наноструктур одиннадцати (комбинации 2–11, см. табл. 10) соответствуют 11 двуслойных двумерных базовых совокупностей атомов. Кроме того, существуют 29 производных от них совокупностей атомов, основанных на частично заполняющих полиэдрический слой полиэдрах. Все эти совокупности атомов имеют призматическое строение (призмы {n44} c n = 3, 4 и 6 или их комбинации с учетом также октагональной и додекагональной призм) и находятся во взаимнооднозначном соответствии с представленными выше двумерными совокупностями атомов, полученными для двумерных полигонных наноструктур.

NºNº	А	Комбинации изогонов	Топология вершин, Т	Симметрия*
п/п				
1	7	4{333}+3{3333}	4(4), 6(3)	p3m1
2	6	6{344}	6(6)	p6mm
3	5	4{344}+{644}	6(4), 12(1)	p6
4	5	3{344}+2{444}	6(3), 8(2)	pmm2,
				p4gm
5	4	4 {444}	8(4)	p4mm
6	4	2{344}+2{644}	6(2), 12(2)	p6mm
7	4	${344}+2{444}+{644}$	6(1), 8(2), 12(1)	p6mm
8	3	3{644}	12(3)	p6mm
9	3	2{844}+{444}	16(2), 8(1)	p4mm
10	3	$\{12.44\}+\{644\}+\{444\}$	24(1), 12(1), 8(1)	p6mm
11	3	2{12.44}+{344}	24(2), 6(1)	p6mm

ТАБЛИЦА 10. Комбинации правильных и полуправильных изогонов, полностью заполняющих пространство в полиэдрическом слое, и симметрия соответствующих им базовых полиэдрических наноструктур  $P_{\Sigma{Ph}(T)}$ 

Примечание: А – общее количество полигонов, сходящихся в одной вершине.

Однако для октатетраэдрической наноструктуры  $P_{(8\{333\}+6\{3333\})(T)}$  (комбинация 1, см. табл. 10), которые тоже являются двумерной базовой совокупностью атомов, связи с вероятными ее производными совокупностями атомов более сложные. Эта наноструктура порождает три группы частично заполняющих пространство наноструктур с топологически эквивалентными вершинами полиэдров: октаэдрическую группу (2 наноструктуры), тетраэдрическую группу (3 наноструктуры) и собственно октатетраэдрическую группу (5 наноструктур, исключая базовую) [10].

Таким образом, все многообразие двумерных совокупностей атомов, соответствующих полиэдрическим наноструктурам, сводится к 12 базовым совокупностям атомов и 39 производных от них (всего 51 двуслойная совокупность атомов).

Следует отметить, что выше рассматривались только изолированные двумерные полиэдрические наноструктуры. При рассмотрении неизолированных полиэдрических наноструктур, т.е. как фрагментов трехмерных структур веществ, используется критерий топологической эквивалентности самих полиэдров, а не их вершин. В этом случае число вероятных двумерных полиэдрических наноструктур существенно увеличивается. В частности, для октаэдрических наноструктур возможно 14 различных неизолированных слоев из топологически идентичных октаэдров при определенных вариантах их сочленения в трехмерной структуре (при этом топология вершин октаэдра может быть разной) [20, 21]. Из них только два варианта октаэдрических структур описываются октаэдрами с топологически идентичными вершинами.

При полном или частичном заполнении геометрических центров полигонов или полиэдров атомами другого сорта, отличного от атомов в вершинах, для двумерных наноструктур могут быть получены серии идеализированных слоистых структурных типов, составы которых будут соответствовать дискретному ряду  $AX_K$  (где A – центральный атом, K – топологический коэффициент, характеризующий отношение атомов ( $n_X/n_A$ ) в формульной единице вещества).

# 6.2. Сконструированные наноструктуры как строительные блоки известных структур веществ. Примеры

Одномерно-периодические полигонные наноструктуры L<sub>{Pq}(T)</sub> в виде изолированных полигонов или блоков из них, полигонных цепочек или полос, а также плоские полигонные циклические наноструктуры C<sub>{Pq}(T)</sub> реализуются в виде изолированных или неизолированных фрагментов – модулей слоистых и каркасных кристаллических структур веществ [12, 22–38]. В частности, изолированные полигоны имеются в структурах молекулярных кристаллов: в виде молекул серы  $S_n$  (n = 6–10, 12, 15), в виде молекул  $S_5Se_3$ и  $S_k(NH)_{8-k}$  (k = 2 – 6), ненасыщенных углеводородных молекул  $C_nH_n$  (n = 4–6, 8) [12]. Изолированные полигоны встречаются в кристаллических структурах боратов, карбонатов и нитратов в виде соответствующих треугольных анионов BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a также в структурах соединений, содержащих квадратный комплексный анион [MeCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Me – Cu, Co, Pd, Pt) [12, 22, 23]. Изолированные блоки из полигонов вида C<sub>n</sub>H<sub>n</sub> входят в структуры металлоорганических соединений состава  $Me(CO)_k(C_nH_n)_l$  (k + l = 4, 6; n = 5, 6) и  $Me(C_5H_5)_n$  (n = 2-4), а блоки из двух взаимно перпендикулярных пентагонов – в структуру пентасилоксана состава Si<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>8</sub> [12, 22]. Изолированные углеродсодержащие полигоны и полигонные блоки являются элементами вторичных структурных единиц высокопористых и прочных каркасов большого множества металлоорганических соединений [12, 24-30].

Изолированные полигонные цепочки  $L_{\{Pg\}(T)}$  встречаются в структурах ряда веществ: в виде линейных метаборат–ионов  $(BO_2)_n^{n-}$  с топологией тригонов 2(2)–1(1) в метаборатах, цепочки комплексных ионов  $[Me^z(SCN)_4]_n^{z-n}$  с топологией тетрагонов 2(2)– 2(1) в тиоцианатах, а также гексагонных лент (из гексагонов 4(2)–2(1)) в некоторых сульфатах [12, 23]. Неизолированные полигонные цепочки  $L_{\{6\}(6(3))}$  из гексагонов 6(3) реализованы в структурных модификациях графита, кремния, германия и сером олове, в «сэндвичевых» структурах  $Me_xC_6$  и  $Me_2(C_8H_8)_3$ , а также являются элементами плоских и гофрированных сеток и трехмерных каркасов структур силицидов вида  $MeSi_2$  и слоистых структур боридов  $MeB_2$  [1, 31–34]. Ленты из гетероциклических полигонов имеются в структурных модификациях карбида кремния SiC, сульфида цинка ZnS, нитрида бора BN, в структурах соединений вида (BNRX)<sub>3</sub> (R – H, CH<sub>3</sub>, Cl; X – H, F, Cl) и (BNRX)<sub>4</sub> (R – C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, X – NCS) [12, 32, 33].

Циклические полигонные наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  в структурах молекулярных веществ представлены в виде гомоциклических молекул  $B_3O_3(OH)_3$ ,  $As_3(CO)_{12}$ ,  $(EX)_n$  (n = 4–6; E – P, As; X – CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),  $B_nO_{2n-1}$  (n = 2, 3, 6) и  $B_{5n}O_{9n-1}$  (n = 1, 2) или гетероциклических молекул (SSiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (BNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (BNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, (PNCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 3–5), а также ионов  $B_3O_6^{3-}$ , (SN)<sub>n</sub><sup>n-4</sup> (n = 3–5), в структурах полисиланов  $Si_n(CH_3)_{2n-2}$  (n = 7 – 10),  $Si_n(CH_3)_{2n}$  (n = 5–8) и полисилоксанов (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>1,5n</sub> (n = 8, 14), в структурах комплексных соединений в виде циклических комплексов, в частности  $[Zr(H_2O)_{16}(OH)_8]^{z-8}$  и  $(Ni(C_6H_5)_2S_2)_6$  [12, 21]. Они являются элементами вторичных структурных единиц жестких каркасов множества металлоорганических [24, 28–30] и некоторых неорганических соединений [12, 35–39].

Необходимо отметить, что полигонные наноструктуры (как сами полигоны, так и полигонные ленты, спирали и т.д.) являются строительными элементами при формировании различных наноструктур с евклидовой метрикой, наноструктур с метрикой геометрии Лобачевского (фуллеренов и фуллереноподобных наночастиц) и метрикой геометрии Римана (например, шварцитов) [40–43] (рис. 17).



РИС. 17. Модульное строение некоторых наноструктур

Цепочки и циклические наноструктуры из некомпланарно расположенных полигонов, а также полиэдрические цепочки и циклы, производные от соответствующих плоских полигонных структур, реализуются в виде изолированных или неизолированных структурных модулей полиэдрических слоев кристаллических структур веществ [12, 21–23, 44–57]. В качестве примеров можно привести известные различные комбинации SiO<sub>4</sub>-тетраэдров: изолированные ортосиликат-ионы SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> (4(1)), диортосиликат-ионы Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup> (3(1)–1(2)), кольца (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup> (2(1)–2(2), n = 3, 4, 6, 8, 12), бициклические наноструктуры Si<sub>2n</sub>O<sub>5n</sub> (1(1)–3(2), n = 3, 4, 6), линейные и винтовые цепочки (SiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2-</sup> (2(1)–2(2)), неизолированные циклические фрагменты Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub> из тетраэдров 4(2) и неизолированные цепочки из таких же тетраэдров в каркасах структурных модификаций кремнезема и их заполненных структурах (в частности, алюмосиликатах) [12, 44 – 49].

Известны также изолированные полиэдрические блоки вида  $B_nH_n$  (n = 6, 8 – 12) и неизолированные полиэдрические цепочки из тетраэдров 4(2) и октаэдров 6(2) в структурах цианидов Me(CN)<sub>n</sub> (Me – Cd, Zn; n = 2, 4), карбонилов Me(CO)<sub>6</sub> (Me – Cr, Mo, W), в тиоцианатах [Me<sup>z</sup>(SCN)<sub>n</sub>]<sup>z-n</sup> (n = 4, 6) и изотиоцианатах с анионами вида [Me<sup>z</sup>(NCS)<sub>4</sub>]<sup>z-4</sup> и [Me<sup>z</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub>]<sup>z-4</sup> [12]. В работах [12, 24–30, 35–37, 44–48] описаны неизолированные полиэдрические наноструктуры как элементы вторичных структурных единиц каркасных низкопористых и высокопористых структур, в частности, n-членные циклические (n = 4, 6, 8) и 2n-членные бициклические (n = 4, 6) наноструктуры состава  $T_nO_{2n}$  (T – Al, Si) в структурах цеолитов, полевых шпатов и ультрамаринов.

Полиэдрические спирали  $S_{N\{Ph\}(T)}$  присутствуют практически во всех структурах сложных веществ, симметрия которых описывается пространственными группами, содержащими винтовые оси 3, 4 или 6 порядка. На рис. 18 показаны двойные спирали в структуре шпинели  $S_{4\{333\}(4(1))}$  и  $S_{4\{444\}(6(1)+2(2))}$  (а, б) и две спирали  $S_{4\{333\}(2(2)+2(1))}$  в структуре кварца  $SiO_2$  (в, г). В структуре шпинели состава  $AB_2O_4$  они образованы  $AO_4$ -тетраэдрами и  $B_4O_4$ -гексаэдрами, а в структуре кварца –  $SiO_4$ -тетраэдрами [58].



РИС. 18. Двойные полиэдрические спирали  $S_{4{333}(4(1))}$  и  $S_{4{444}(6(1)-2(2))}$  в структуре шпинели (а, б) и  $S_{4{333}(2(1)-2(2))}$  в структуре кварца (в, г) [42]

Таким образом, на основе анализа известных структур веществ установлено, что практически все рассмотренные выше одномерно–периодические наноструктуры в основном присутствуют в них в виде неизолированных структурных фрагментов наноструктур более высокой мерности, в частности, двумерных дважды периодических наноструктур. При этом наноструктурные элементы (полигоны или полиэдры) обычно имеют топологически близкие вершины. Отметим небольшое количество одномерно–периодических наноструктур (как фрагментов структур более высокой мерности), которые по топологии соответствуют одной из трех выведенных выше базовых совокупностей атомов (тригонной 3(3), тетрагонной 4(2) и тетраэдрической 4(2)).

# 6.3. Апробация модулярного дизайна наноструктур

6.3.1. Примеры вероятных изолированных наноструктур  $Ci_{N\{333\}(T)}$  и  $Sp_{N\{333\}(T)}$  из  $SiO_4$ тетраэдров. В работе [59] обсуждаются процедура и результаты комбинаторного моделирования вероятных кремнийсодержащих фрагментов, представляющих собой наночастицы  $Ci_{N\{333\}(T)}$  сферической или наночастицы  $Sp_{N\{333\}(T)}$  цилиндрической формы с условным диаметром сечения 0,6–2 нм. Предполагается возможность их образования при трении поверхности композиционных покрытий на основе жидкого стекла, состав которой представлен в основном силикатами – веществами, содержащими ортосиликат–ион SiO<sub>4</sub><sup>4–</sup> или другие кремнийсодержащие ионы, в частности  $[Si_nO_{2n+1}]^{2-}$  (n = 1 – 4,  $\infty$ ),  $[Si_nO_{3n-1}]^{2(n-1)-}$  (n = 1 – 6,  $\infty$ ) [12, 60].

Топология тетраэдра, Т	Топологический коэффициент, k	Нанострукту	pa
		Состав	Симметрия
4(1)	4	$SiO_4$	43m
3(1)-1(2)	7/2	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3m
3(1)-1(3)	10/3	Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	3m
3(1)-1(4)	13/4	Si <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	3m
2(1)-2(2)	3	SiO <sub>3</sub>	mm2
2(1)-1(2)-1(3)	17/8	Si <sub>8</sub> O <sub>17</sub>	m
2(1)-1(2)-1(4)	11/4	Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	m
2(1)-2(3)	8/3	Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	mm2
2(1)-1(3)-1(4)	31/12	Si <sub>12</sub> O <sub>31</sub>	m
2(1)-2(4); 1(1)-3(2)	5/2	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mm2, 3m
1(1)-2(2)-1(3)	7/3	Si <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	m
1(1)-2(2)-1(4)	9/4	Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	m
1(1)-1(2)-2(3)	13/6	$Si_6O_{13}$	m
1(1)-1(2)-1(3)-1(4)	25/12	Si <sub>12</sub> O <sub>25</sub>	1
4(2); 1(1)-3(3); 1(1)-1(2)-2(4)	2	SiO <sub>2</sub>	43m, 3m, m
1(1)-2(3)-1(4)	23/12	Si <sub>12</sub> O <sub>23</sub>	m
3(2)-1(3)	11/6	Si <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3m
1(1)-3(4); 3(2)-1(4)	7/4	$Si_4O_7$	3m, 3m
2(2)-2(3)	5/3	Si <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	mm2
2(2)-2(4); 1(2)-3(3)	3/2	$Si_2O_3$	mm2, 3m

ТАБЛИЦА 11. Характеристики соединенных вершинами SiO<sub>4</sub>-тетраэдров в вероятных наноструктурах

Результаты анализа возможных топологий тетраэдров, соединяющихся между собой в предполагаемых фрагментах только вершинами, приведены в табл. 11. Состав тетраэдрических комплексов изменяется от Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (простой димер), до Si<sub>2n</sub>O<sub>3n</sub>, характеризующего каркасные объединения SiO<sub>4</sub>-тетраэдров. Образующиеся при этом гомологические ряды наночастиц соответствуют определенному закону объединения тетраэдров. Например, в ряду Si<sub>n</sub>O<sub>2(n+1)</sub> (n = 1–6, 8, 12, 24,  $\infty$ ) возрастает число тетраэдров, сходящихся в одной вершине. Топология их при этом изменяется от 4(1) до 4(2) или 1(1)–1(2)–2(4). Однако для группы гомологических рядов состава Si<sub>mn</sub>O<sub>m(2n+1)</sub> (m = 3, 4, 6, 8, 12; n = 1, 2) закономерность другая. Если при n = 1 общая формула характеризует образование циклических полимеров Ci<sub>m{333}(2(1)+2(2))</sub> с одинаковой топологией 2(1)–2(2) всех тетраэдров, то при n = 2 возможно уже два варианта объединения двух циклических полимеров вида Ci<sub>2m{333}(T)</sub>: 1) с образованием топологически идентичных тетраэдров 1(1)–3(2) состава Si<sub>2m</sub>O<sub>5m</sub>; 2) с образованием тетраэдров с топологиями 1(1)–2(2)–1(3) и 2(1)–2(3), дающими тот же усредненный состав Si<sub>2m</sub>O<sub>5m</sub>, но с возможностью последующего присоединения аналогичных циклических полимеров, образованием тетраэдров с топологией 1(1)–3(3) и асимптотическим приближением общего состава при  $n \to \infty$  к составу SiO<sub>2</sub>. Во втором случае процесс объединения сопровождается образованием нанотрубок Ci<sub>N{333}(T)</sub> с диаметром, характерным для соответствующего размера полимера, и ее длиной, пропорциональной числу этих циклических полимеров.

Другой пример укрупнения структурного фрагмента обусловлен усложнением вершинного элемента изогона: переход от «изогональной» базовой совокупности тетраэдров (тетраэдр, куб) к ее усеченной форме ( $\{333\} \rightarrow \{366\}$  или  $\{444\} \rightarrow \{368\}$ ) [12]. Более крупные наноструктуры характеризуются тем же составом Si<sub>2m</sub>O<sub>5m</sub>, что и исходные, так как топология SiO<sub>4</sub>-тетраэдров остается неизменной: 1(1)–3(2). Последующее укрупнение вершинного элемента приводит к появлению тетраэдров с топологией 1(1)–2(2)–1(3), а затем и 1(1)–3(3), что изменяет состав наноструктуры от Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub> до Si<sub>24</sub>O<sub>58</sub>, затем Si<sub>40</sub>O<sub>94</sub>, Si<sub>60</sub>O<sub>138</sub>, и т.д., приближая его стехиометрический состав к SiO<sub>2</sub>.

Учитывая вероятную топологию SiO<sub>4</sub>-тетраэдра (см. табл. 11) можно предположить, что возможные варианты объединения тетраэдров с образованием достаточно компактных модулей и блоков исчерпываются тетраэдрическими комплексами, основанными на КПУ и ГПУ базовых тетраэдров. Примеры таких объединений можно увидеть в процессе образования «супертетраэдров» из 4, 10, 20 и 35 базовых тетраэдров, а также их возможных производных усеченных форм, включающих 6, 16, 19 и 31 базовый тетраэдр (табл. 12).

Название наночастицы	Состав	Средняя	Симметрия	Диаметр
		тополо-	наночастицы	<d>, нм</d>
		гический		
		коэффи-		
		циент для		
		тетраэдров,		
		<k></k>		
Базовый 1-тетраэдр	SiO <sub>4</sub>	4	43m	0,324
4-тетраэдр	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	5/2	43m	0,65
10-тетраэдр	Si <sub>10</sub> O <sub>20</sub>	2	43m	0,97
Усеченный 6-тетраэдр	Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	8/3	43m	0,65
20-тетраэдр	Si <sub>20</sub> O <sub>35</sub>	7/4	43m	1,30
Усеченный 16-тетраэдр	Si <sub>16</sub> O <sub>31</sub>	31/16	43m	0,97
35-тетраэдр	Si <sub>35</sub> O <sub>56</sub>	8/5	43m	1,62
Усеченный 31-тетраэдр	Si <sub>31</sub> O <sub>52</sub>	52/31	43m	1,30
Усеченный 19-тетраэдр	Si <sub>19</sub> O <sub>40</sub>	40/19	43m	0,98
б-октаэдр	Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	8/3	?42m	0,70
8-гексаэдр	Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	5/2	m3m	0,93
32-гексаэдр	Si <sub>32</sub> O <sub>68</sub>	17/8	m3m	1,86
Усеченный 24-гексаэдр	Si <sub>24</sub> O <sub>60</sub>	5/2	m3m	1,50

ТАБЛИЦА 12. «Сферические» наночастицы и их основные характеристики

Достаточно компактными тетраэдрическими комплексами являются также объединения Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>-тримеров в тригональные призмы и антипризмы с последующим образованием тригональных нанотрубок. Тетрагональные и гексагональные нанотрубки существенно менее компактны, чем тригональные, однако их компактность существенно возрастает, если они содержат в себе коаксиально расположенные нанотрубки меньшего диаметра (табл. 13, рис. 19).



Рис. 19. Идеализированные изображения некоторых простых (а) и комплексных (б) нанофрагментов из SiO<sub>4</sub>-тетраэдров в виде возможных наноструктур с цилиндрической формой

6.3.2. Вероятные интеркалаты  $M_XC$  из полиэдрических слоев вида  $P_{\{644\}(T)}$ . Среди одноступенчатых p-слойных структур упорядоченных фаз внедрения щелочных металлов в гексагональный графит известны соединения состава MC<sub>6</sub> (M – Li, Na) и MC<sub>8</sub> (M – K, Rb, Cs) [61]. Исследована их электронная и кристаллическая структуры, изучены возможные фазовые превращения, индуцированные давлением, температурой и изменением химического состава и сопровождающиеся изменением ступенчатости и слойности структур [62–66]. Для систем LiC<sub>6</sub> – C и MC<sub>8</sub> – C (M – K, Rb, Cs) получены экспериментальная [67, 68] и теоретические T,x- и P,x-диаграммы состояния [69, 70]. Однако, установленные упорядоченные структуры MC<sub>n</sub>. Факты существования s-ступенчатых структур состава MC<sub>24</sub> (s=2), MC<sub>36</sub> (s=3) и MC<sub>48</sub> (s=4) [61, 65] указывают на возможность существования метастабильного состояния фазы MC<sub>12</sub> (s=1). А существование структур состава MC<sub>27</sub> (s=3), MC<sub>36</sub> (s=4) [64] и LiC<sub>18</sub> (s=2) [67, 69] свидетельствуют о возможном нестабильном состоянии фазы состояния MC<sub>9</sub> (s=1).

Для моделирования одноступенчатых p-слойных структур из полиэдрических слоев вида  $P_{\{644\}(T)}$  использовали набор возможных  $\mathbf{r}_i$ -векторов, соединяющих геометрические центры гексагональных призм  $C_6$  в базовой структуре P6/mmm (рис. 20, а). Модули этих векторов характеризуют периоды идентичности в M-подрешетке упорядоченной фазы. Конкретный набор трех векторов ( $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{r}_j$ , ( $\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j$ )), где  $8 \ge i, j \ge 1$ , определяет тригон M-подрешетки, а совместно с заданием порядка чередования M-слоев – и симметрию возможной 1,p-структуры MC<sub>n</sub>-фазы [10]. В рисунке 20 содержится информация о возможных базовых векторах M-подрешетки, а также сведения об используемых кодах для описания чередования M-слоев вида  $P_{\{6\}(6(3))}$  в 1,p-структурах (рис. 20,б). Это необходимо для адекватного представления графических изображений фрагментов моделируемых структур по используемым в таблицах 14–17 символьным обозначениям. Идентификацию полученных моделированием 1,p-структур осуществляли в соответствии с методикой [10] с использованием справочных данных [71–73]. Описание идентифицированных структур проводили

Название	Состав	Средняя	Симметрия	Диаметр <d>,</d>
		тополо-		HM
		гический		Длина, нм
		коэффи-		
		циент для		
		тетраэдров,		
		<k></k>		
6-тригонпризма	S: O	5/2	3m	0,52; 0,53
6-тригонантипризма	$5I_6O_{15}$	5/2	3m	0,61; 0,43
9-тригонпризма	S: O	7/2	3m	0,52; 0,79
9-тригонантипризма	$51_9O_{21}$	//3	3m	0,61; 0,65
12-тригонпризма	S: 0	9/4	3m	0,52; 1,06
12-тригонантипризма	$51_{12}O_{27}$		3m	0,61; 0,87
8-тетрагонпризма	S: O	5/2	4/mmm	0,52; 0,53
8-тетрагонантипризма	$-51_8O_{20}$		4mm	0,72; 0,43
12-тетрагонпризма	G: 0	7/3	4/mmm	0,52; 0,79
12-тетрагонантипризма	$SI_{12}O_{28}$		4mm	0,72; 0,65
16-тетрагонпризма	S: O	9/4	4/mmm	0,52; 1,06
16-тетрагонантипризма	$SI_{16}O_{36}$		4mm	0,72; 0,87
12-гексагонпризма	S: 0	5/2	6/mmm	0,79; 0,53
12-гексагонантипризма	$-51_{12}O_{30}$		6mm	0,92; 0,43
18-гексагонпризма	- Si <sub>18</sub> O <sub>42</sub>	7/3	6/mmm	0,79; 0,79
18-гексагонантипризма			6mm	0,92; 0,65
24-гексагонпризма	S: 0	9/4	6/mmm	0,79; 1,06
24-гексагонантипризма	$51_{24}O_{54}$		6mm	0,92; 0,87
16-гексаэдр	Si <sub>16</sub> O <sub>36</sub>	9/4	4/mmm	0,93; 1,50
24-гексаэдр	$Si_{24}O_{52}$	13/6	4/mmm	0,93; 2,25

ТАБЛИЦА 13. «Цилиндрические» наноструктуры и их основные характеристики

на языке занятых решеточных комплексов с указанием их основных характеристик в соответствии с работой [72].

Структуры полностью упорядоченных одноступенчатых р–слойных структур фаз внедрения  $M_XC$  (0,083<x<0,5) могут быть описаны следующим образом (табл. 14). При описании структур упорядоченных твердых растворов кроме числа М–слоев, кода упаковки атомов М в слое и пространственной группы симметрии указаны характеристики занятых атомами М решеточных комплексов и метрические параметры элементарных ячеек  $MC_n$ относительно ячейки максимально заполненной структуры  $MC_2$ . Изображения исходной структуры  $MC_2$ , а также некоторых структур состава  $MC_n$  с n = 6, 8 и 12 приведены на рис. 21–23.

На основе структур упорядоченных растворов могут быть теоретически получены структуры разупорядоченных твердых растворов  $M_{1+x}C_n$ , а также твердых растворов с частичной разупорядоченностью атомов М [10]. Описания некоторых однослойных структур разупорядоченных твердых растворов представлены в табл. 15. В случае частичной упорядоченности атомов М могут образоваться структуры твердых растворов, указанные в табл. 16.



РИС. 20. Возможные базовые векторы для тригонов М-подрешетки (а) и матрица кодирования последовательности чередования М-слоев (б) в фазах внедрения  $MC_n$ .

N/N п/п	Состав	Симметрия и	Занятые атомом	Относительные метриче-
		число фор-	М решеточные	ские параметры элементар-
		мульных	комплексы и их	ной ячейки
		единиц в эл.	характеристики	
		ячейке		
0	$MC_2$	P6/mmm (1)	P – 1(a) 6/mmm	$a = a_0,$
				$\mathbf{c} = \mathbf{c}_0$
1	MC <sub>6</sub>	P6/mmm (1)	P - 1(a) 6/mmm	$a = 3^{1/2} a_0, c = c_0$
4	MC <sub>8</sub>	P6/mmm (1)	P – 1(a) 6/mmm	$a = 2a_0, c = c_0$
5	MC <sub>8</sub>	Pmmm (1)	P - 1(a) mmm	$a = 3^{1/2}a_0, b = 2a_0, c = c_0$
13	$MC_{10}$	Cmmm (2)	C - 2(a) mmm	$a = 3^{1/2}a_0, b = 5a_0, c = c_0$
15	$MC_{12}$	Pmmm (1)	P - 1(a) mmm	$a = 3^{1/2}a_0, b = 3a_0, c = c_0$
16	MC <sub>12</sub>	P2/m (1)	P - 1(a) 2/m	$a = 2a_0, b = c_0, c = 7^{1/2}a_0,$
				$\beta = 101^{0}$
23	MC <sub>14</sub>	P6/m (1)	P - 1(a) 6/m	$a = 7^{1/2}a_0, c = c_0$
27	MC <sub>18</sub>	P6/mmm (1)	P – 1(a) 6/mmm	$a = 3a_0, c = c_0$
28	MC <sub>18</sub>	P2/m (1)	P - 1(a) 2/m	$a = 3a_0, b = c_0, c = 7^{1/2}a_0,$
				$\beta = 101^{0}$
34	MC <sub>20</sub>	P2/m (1)	P - 1(b) 2/m	$a = 2*3^{1/2}a_0, b = c_0, c = 1/2a_0,$
				$\beta = 109^0$
36	$MC_{24}$	P6/mmm (1)	P - 1(a) 6/mmm	$a = 2*3^{1/2}a_0$ , $c = c_0$

ТАБЛИЦА 14. Описание возможных однослойных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_n$ , где n = 2-24 (код упаковки слоев  $\alpha\alpha$ )



Рис. 21. Изображения 1, p-структур упорядоченных фаз MC<sub>2</sub> (1), MC<sub>6</sub> с кодами упаковки M-слоев  $\alpha\alpha$  (2),  $\alpha\beta\alpha$  (3),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (4) и MC<sub>8</sub> с кодами упаковки  $\alpha\alpha$  (5 и 6),  $\alpha\gamma\alpha$  (7 и 8),  $\alpha\beta\alpha$  (9),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (10 и 11) и  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$  (12 и 13)



Рис. 22. Изображения 1,р-структур упорядоченных фаз  $MC_{12}$  с кодами упаковки М-слоев  $\alpha\alpha$  (1 и 2),  $\alpha\gamma\alpha$  (3 и 5),  $\alpha\beta\alpha$  (4 и 6),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (7 и 8) и  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$  (9 и 10)



Рис. 23. Изображения 1, p-структур вероятных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_{14}$  (M – Rb, Cs) с кодами упаковки M-слоев  $\alpha\alpha$  (1) и состава  $MC_{18}$  (M – Rb, Cs) с кодами упаковки  $\alpha\alpha$  (2 и 3),  $\alpha\delta\alpha$  (4 и 5) и  $\alpha\delta\delta'\alpha$  (6)

Состав	р-слойность и	Симметрия и	Занятые кристаллографи-
	код упаковки	число формуль-	ческие позиции
	слоев	ных единиц в	
		элементарной	
		ячейке	
$M_{1+x}C_6$	P=1, $\alpha\beta'\gamma'$	P6/mmm (z=1/3)	[(1+x)/3]M: 1(a),
(0 < x < 2)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_8$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	P6/mmm (z=1/4)	[(1+x)/4]M: 1(a),
(0 < x < 0,33)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{10}$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'$	P6/mmm (z=1/5)	[(1+x)/5]M: 1(a),
(0 < x < 0,25)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{12}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/6)	[(1+x)/6]M: 1(a),
(0 < x < 0, 2)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{14}$	p=1,	P6/mmm (z=1/7)	[(1+x)/7]M: 1(a),
(0 < x < 0, 17)	$lphaeta'\gamma'\delta'\eta' heta'\mu'$		2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{18}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/9)	[(1+x)/9]M: 1(a),
(0 < x < 0, 125)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{20}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/10)	[(1+x)/10]M: 1(a),
(0 < x < 0, 1)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{24}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/12)	[(1+x)/12]M: 1(a),
(0 < x < 0,08)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{26}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/13)	[(1+x)/13]M: 1(a),
(0 < x < 0,07)			2C : 2(d)
$M_{1+x}C_{32}$	p=1, $\alpha\beta\gamma\delta\eta$	P6/mmm (z=1/16)	[(1+x)/16]M: 1(a),
(0 < x < 0.048)			2C: 2(d)

ТАБЛИЦА 15. Описание возможных разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где n = 6-32

Состав	р-слойность и	Симметрия (чис-	Занятые кристаллографи-
	код упаковки	ло формульных	ческие позиции
	слоев	единиц в эл.	
		ячейке)	
$M_{1+x}C_6$	$p=1, \alpha\beta'\gamma'$	P6/mmm (z=1)	(1+x)M : 1(a)+2(c),
(0 < x < 2)			6C: 6(k)
$M_{1+x}C_8$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	P6/mmm (z=1)	(1+x)M : 1(a)+3(f),
(0 < x < 0,33)			8C: 2(d)+6(m)
$M_{1+x}C_8$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	Pmmm (z=1)	(1+x)M : 1(a)+1(e)+2(n),
(0 < x < 0,33)			8C: 2(i)+2(l)+4(z)
$M_{1+x}C_{10}$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	Cmmm (z=2)	2(1+x)M: 2(a)+2*4(i),
(0 < x < 0,25)			20C: 4(h)+2*8(g)
$M_{1+x}C_{12}$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	Pmmm (z=1)	(1+x)M :
(0 < x < 0, 2)			1(a)+1(f)+2(m)+2(o),
			12C: 2(i)+2(1)+2*4(z)
$M_{1+x}C_{12}$	p=1, $\alpha\beta'\gamma'\delta'$	P2/m (z=1)	(1+x)M :
(0 < x < 0, 2)			1(a)+1(d)+2(i)+2(j),
			12C: 6*2(m))

ТАБЛИЦА 16. Описание возможных частично разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где n = 6-12

Состав	р-слой-	Симметрия	Занятые кри-	Код упаковки	Симметрия,
	ность	(число фор-	сталлографиче-	слоев в доме-	определя-
	и код	мульных	ские позиции	нах	емая из
	упа-	единиц в эл.			дифрак-
	ковки	ячейке)			ционного
	слоев				экспери-
					мента
MC <sub>6</sub>	p=1, $\alpha$	P6/mmm (z=1)	1M : 1(a),	$\alpha + \beta + \gamma$	P6/mmm
			6C: 6(k)		
MC <sub>8</sub>	p=1, $\alpha$	P6/mmm (z=1)	1M : 1(a),	$(\alpha + \beta + \gamma) + (\alpha + \beta)$	P6/mmm
			8C: 2(d)+6(m)	$(\beta + \delta) + (\alpha + \gamma + \gamma)$	
				$\delta$ )+ ( $\beta + \gamma + \delta$ )	
MC <sub>8</sub>	p=1, $\alpha$	Pmmm (z=1)	1M : 1(a),	$(\alpha + \beta + \gamma) + (\alpha + \beta)$	P6/mmm
			8C :	$(\beta + \delta) + (\alpha + \gamma + \gamma)$	
			2(i)+2(l)+4(z)	$\delta$ )+ ( $\beta + \gamma + \delta$ )	
MC <sub>10</sub>	p=1, α	Cmmm (z=2)	2M : 2(a),	$\alpha + \beta + \gamma + \delta$	Cmmm
			20C :		
			4(h)+2*8(g)		
MC <sub>12</sub>	p=1, α	Pmmm (z=1)	1M : 1(a),	$\alpha + \beta + \gamma + \delta$	Pmmm
			12C :		
			2(i)+2(l)+2*4(z)		
$MC_{12}$	p=1, $\alpha$	P2/m (z=1)	1M : 1(a),	$\alpha + \beta + \gamma + \delta$	Pmmm
			12C:6*2(m)		

Таблица 17. Описание возможных гомогенных и гетерогенных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_n$ , где n = 6-12

Отметим, что полностью разупорядоченные и частично разупорядоченные твердые растворы на основе упорядоченных фаз состава  $MC_n$  (n = 6, 8, 10, 12 и т.д. [10]) имеют, по-видимому, существенно ограниченный характер. В полностью упорядоченных твердых растворах внедрения их структура может реализоваться либо как гомогенная структура [10], либо как "гетерогенная" структура, состоящая из ориентированных определенным образом изоструктурных доменов (табл. 17) [10]. В описании упорядоченных структур второго типа приведены коды упаковки М-слоев во всех доменах данной фазы, а также симметрия, которая должна наблюдаться в дифракционном эксперименте. Только допущение возможности существования подобных 1,p-структур для составов  $MC_6$  и  $MC_8$  объясняет, почему в большинстве случаев для упорядоченных фаз внедрения  $M_XC$  (0.1 < x < 0.5; М – щелочные металлы) экспериментально зафиксированы только гексагональные структуры с пространственной группой Р6/тт.

#### 7. Заключение

В настоящей работе в качестве инструмента дизайна и структурного моделирования использовали ограничения на топологию полигонов и полиэдров в вероятных одномернопериодических и двумерных дважды периодических наноструктурах. Эти ограничения являются условиями топологической идентичности вершин полигонов или полиэдров и/или топологической идентичности полигонов или полиэдров. На основе топологического анализа сконструированных наноструктур получены соответствующие базовые совокупности атомов. В частности, получены 23 двумерные базовые совокупности атомов, в том числе 12 – двухслойных. С учетом 68 производных от них (в том числе 39 двухслойных) общее число определенных двумерных совокупностей атомов равно 91. Все они могут быть использованы при комбинаторном моделировании идеализированных структурных типов веществ, в частности с цепочечными и слоистыми структурами. Мы полагаем, что на основе полученных результатов могут быть сконструированы новые структурные разновидности простых и сложных веществ с нестандартной стереохимией и кристаллохимией и необычной гиперкоординацией атомов (см., например, [74, 75].

Таким образом, использование полигонов и полиэдров с выбираемой топологией является достаточно эффективным способом конструирования наиболее вероятных одномерно– периодических и двумерных дважды периодических наноструктур. Однако подчеркнем, что рассмотренный вариант комбинаторного дизайна полигонных и полиэдрических наноструктур не исчерпывает все возможное многообразие структурных форм в наносистемах.

#### Литература

- [1] Алесковский В.Б. К вопросу о структурных единицах твердого вещества. Докл. АН СССР, 1990, 311 (5), 500.
- [2] Алесковский В.Б. Информация как фактор самоорганизации и организации вещества. Журн. общей химии, 2002, 72 (4), 611-616.
- [3] Алесковский В.Б. К формированию химии высокоорганизованных веществ. Журн. общей химии, 1995, 65 (11), 1928-1933.
- [4] Гусаров В.В., Попов И.Ю. Динамическое структурообразование в процессе высокотемпературной деформации поликристаллических оксидов. Изв. вузов. Физика, 1995, 38 (8), 69-75.
- [5] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореф. дисс. ... д.х.н. СПб, 1996, 44 с.
- [6] Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения кристаллов. Кристаллография, 2010, 55 (3), 385–398.
- [7] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems. Nuovo Cim. D, 1996, 18D (7), 1834-1840.

- [8] Гусаров В.В., Попов И.Ю., Гугель Ю.В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных поликристаллических систем. Журн. прикл. Химии, 1994, 67 (7), 116-120.
- [9] Иванов В.В., Таланов В.М. Алгоритм выбора структурного модуля и модулярный дизайн кристаллов. Журнал неорганической химии, 2010, 55 (6), 980–990.
- [10] Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. СКНЦ ВШ, Ростов-на-Дону, 2003, 204 с.
- [11] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. МГУ, М., 1987, 276с.
- [12] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Мир, М., 1987/88, Т.1, 408 с.; Т.2, 696 с.; Т.3, 564с.
- [13] Таланов В.М. Теоретические основы естественной классификации структурных типов. Кристаллография, 1996, 44 (6), 979–997.
- [14] Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн структур шпинелеподобных фаз. Физика и химия стекла, 2008, 34 (4), 528–567.
- [15] Современная кристаллография. В 4-х т. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Наука, М., 1980. 524 с.
- [16] Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. Диалог-МГУ, М., 1998, 146 с.
- [17] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. Наука, М., 1975, 336 с.
- [18] Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. РГУ, Ростов-на-Дону, 1986, 160 с.
- [19] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава. Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по изоморфизму. Звенигород, АН СССР, 1988, 64.
- [20] Иванов В.В., Ерейская Г.П., Люцедарский В.А. Прогноз одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1990, 26 (4), 781–784.
- [21] Иванов В.В., Ерейская Г.П. Структурно-комбинаторный анализ одномерных гомологических рядов оксидов переходных металлов с октаэдрическими структурами. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1991, 27 (12), 2690–2691.
- [22] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, М., Л., 1950, 968 с.
- [23] Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1969, 504 с.
- [24] Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T.L. Synthetic Strategies, Structural Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. Acc. Chem. Res., 1998, 31, 474–484.
- [25] Batten S.R., Robson R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic, Entanglement. Angew. Chem., Int. Ed., 1998, 37, 1460–1494.
- [26] Kitagawa S., Kondo M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1998, 71, 1739–1753.
- [27] Kiang Y.-H., Gardner G.B., Lee S., Xu Z., Lobkovsky E.B. Variable Pore Size, Variable Chemical Functionality, and an Example of Reactivity within Porous Phenylacetylene Silver Salts. J. Am. Cem. Soc., 1999, 121, 8204– 8215.
- [28] Eddaoudi M., Li H., Reineke T., Fehr M., Kelley D., Groy T.L., Yaghi O.M. Design and synthesis of metalcarboxylate frameworks with permanent microporosity. Top. Catal., 1999, 9, 105–111.
- [29] Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. J. Am. Cem. Soc., 2000, 122, 1391–1397.
- [30] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Modular chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. Acc. Chem. Res., 2001, 34 (4), 319–330.
- [31] Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. Металлургия, М., 1971, 296 с.
- [32] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х томах. Мир, М., 1977, 1, 420 с.; 2, 476 с.
- [33] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М., 1976, 560 с.
- [34] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. Мир, М., 1974, 294 с.
- [35] Bowes C.L., Ozin G.A. Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides. Adv. Mater., 1996, 8, 13–28.
- [36] Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. Open–Framework Inorganic Meterials. Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 28, 3268–3292.
- [37] Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.-S., Withersby M.A., Schröder M. Inorganic Crystal Engineering Using Self-Assembly of Tailored Building-Blocks. Coord. Chem. Rev., 1999, 183, 117–138.

- [38] O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles. J. Solid State Chem., 2000, 152, 3–20.
- [39] Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO<sub>2</sub> в гидротермальных условиях. Журн. неорган. химии, 2006, 51(10), 1538-1543.
- [40] Мюллер А., Рой с. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие. Успехи химии, 2002, 71 (12), 1107–1119.
- [41] Osipov V.A. Topological Defects in Carbon Nanocrystals. Topology Defects in Carbon Nanocrystals. Springer-Verlag, Berlin, 2006, 93–116.
- [42] Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. Изд-во «Академия естествознания», М., 2008. 389 с.
- [43] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2006, 293 с.
- [44] Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. Недра, М., 1986, 360 с.
- [45] Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. МГУ, М., 1990, 128 с.
- [46] Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. Мир, М., 1987, 390 с.
- [47] Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов: силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Наука, М., 1983, 288 с.
- [48] Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Высшая школа, М., 1988, 400 с.
- [49] Ilyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Crystal Chemistry of orthosilicates and their analogs: the classification by topological types of suprapolyhedral structural units. Acta Cryst., 2002, B58, 948–964.
- [50] Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. Наука, М., 1974, 232 с.
- [51] Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. Наука, М., 1977, 290 с.
- [52] Самсонов Г.В., Дроздов с.В. Сульфиды. Металлургия, М., 1972, 303 с.
- [53] Смитлз К.Дж. Металлы (справочник). Металлургия, М., 1980, 447 с.
- [54] Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. Мир, М., 1974, 221 с.
- [55] Uchida M., Matsui Y. A new stacking motif: complex alloy structures interpreted as modulated structures. Acta Cryst., 2000, B56, 654–658.
- [56] Uchida M., Matsui Y. Hexagonal Frank-Kasper phases interpreted as modulated structures. Acta Cryst., 2001, B57, 466-470.
- [57] Eddaoudi M., Kim J., Vodak D., Sudik A., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Geometric requirements and examples of important structures in the assembly of square building blocks. PNAS, 2002, 99 (8), 4900–4904.
- [58] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of Modular Structure. IUC Oxford Science Publications, 2008, 370 p.
- [59] Иванов В.В., Иванов А.В. Роль циклических кремнийсодержащих полимеров в проявлении эффекта синергизма в композиционных покрытиях на основе жидкого стекла. Сборник трудов VII Международной конференции «Циклы», Сев.–Кавк. гос. техн. ун–т. – Ставрополь, апрель 2005, 2,
- [60] Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х частях. Мир, М., 1982, 1, 416 с.; 2, 712 с.
- [61] Zabel H., Chow P.C. Intercalated Graphite. Comments Cond. Mat. Phys., 1986, 12 (5), 225-251.
- [62] Grunes L.A., Ritsko J.J. Valence and core excitation spectra in K, Rb, and Cs alkali-metal stage-1 intercalated graphite. Phys. Rev. B, 1983, 28 (6), 3439–3446.
- [63] Gunasekara N., Takahashi T., Maeda F., Sagawa T., Suematsu H. Angle-Resolved ultraviolet photoemission study of first stage Alkali-Metal Graphite intercalation compounds. Z. Phys. B. Condensed Matter., 1988, 70, 349–355.
- [64] Fischer J.E., Kim H.J. Staging transitions at constant concentration in intercalated graphite. Synthetic Metals, 1985, 15, 137–142.
- [65] Kamitakahara W.A., Zabel H. In-plane intercalate dynamics in alkali-metal graphite intercalation compounds. Phys. Rev. B, 1985, 32 (12), 7817–7825.
- [66] Freilander P., Heitjans P., Ackermann H., Bader B., et al Diffusion processes in LiC<sub>6</sub> studied by  $\beta$ -NMR. Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1987, 151, 93–101.
- [67] Woo K.C., Mertwoy H., Fischer J.E., Kamitakahara W.A., Robinson D.S. Experimental phase diagram of lithium-intercalated graphite. Phys. Rev. B, 1983, 27 (12), 7831–7834.
- [68] Hawrylak P., Subbaswamy K.R. Thermodynamic model of staging transformaton in intercalated graphite. Phys. Rev. B, 1983, 28 (8), 4851–4854.

- [69] Di Vincenzo D.P., Koch T.C. Theoretical phase diagram for Li-intercalated graphite. Phys. Rev. B, 1984, 30 (12), 7092–7097.
- [70] Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, М., 1997, 718 с.
- [71] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд-во Моск. ун-та, М., 1960, 357 с.
- [72] Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H. Space Groups and Lattice Complexes. U.S. Dep. Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington, 1973, 178 p.
- [73] Sakamoto Y., Kida A., Hiraga K., Murata H. Possible invariant unitary crystal-structure type. J. Science Hiroshima Univ., Ser. A, 1983, 46 (3), 371-461.
- [74] Покровский В.В., Ивановский А.Л. Новые формы углерода и нитрида бора. Успехи химии, 2008, 77 (10), 899–937.
- [75] Минкин В.И., Миняев Р.М., Хоффман Р. Неклассические структуры органических соединений: нестандартная кристаллохимия и гиперкоординация. Успехи химии, 2002, 71 (11), 989–1014.