

УДК 548.1

СИМВОЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ КРИСТАЛЛОВ

В. В. Иванов¹, В. М. Таланов¹, В. В. Гусаров^{2,3}

¹Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия,

²Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

valtalanov@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 61.50.Ah

Представлен обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения и способам описания структурных типов кристаллов. Предложена универсальная система символьного описания структурных типов кристаллов и модулярных структур с помощью структурных кодов. В основу структурного кода заложено описание геометрии и топологии базового модуля типа структуры. Структурные коды предназначены для идентификации и систематизации структурного типа веществ, в том числе, веществ в неавтономном состоянии, формализации топологических преобразований структур с использованием сетки генетических взаимосвязей, определения новых генетических взаимосвязей между структурами и определения структурных модулей, которые могут быть использованы для модулярного дизайна, а также получения и описания соответствующих им модулярных структур.

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

1. 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 изоморфные им образы) 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.

В связи с этим для описания структур предлагается введение системы структурных кодов. Символика кода структуры 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

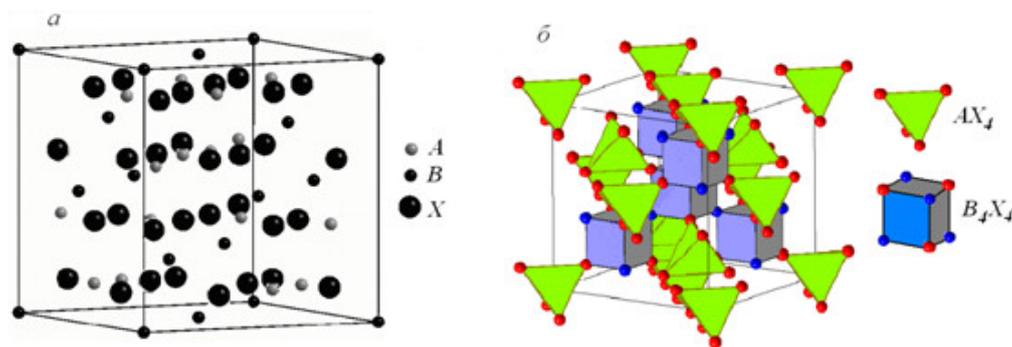


Рис. 1. Изображения структурного типа шпинели AB_2X_4 : атомное (а) и полиэдрическое (б)

описание модульных структур позволит существенно раскрыть эвристические возможности метода комбинаторного модулярного дизайна. Данный метод является важным элементом физико-химического конструирования материалов и его развитие позволит значительно увеличить базу потенциально перспективных для создания новых функциональных материалов структур, в том числе, наноструктур, а также структур веществ, находящихся в неавтономном состоянии. Обсуждение способа символьного описания и методики комбинаторного модулярного дизайна кристаллов составляют основное содержание данной работы.

2. Описание структурного типа кристаллов

В общем случае под 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 структуре, представленная в символьном 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, 23–30]. Оно состоит из минералогического названия типа структуры или символьного 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:

$$\begin{aligned} A: & 8a (D) - 4\bar{3}m - (1/4, 1/4, 1/4), \\ B: & 16c (T) - \bar{3}m - (5/8, 5/8, 5/8), \\ X: & 32e (D4xxx) - 3m - (x, x, x), \end{aligned}$$

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

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

Кристаллохимические описания и классификации структурных типов веществ основаны на учете особенностей упаковки в пространстве бесконечных структурных фрагментов (линейных, плоских) из атомов или атомных полиэдров (рис. 1,б), либо особенностей заполнения упаковок атомов, образующих трехмерный каркас [1–36]. В работе [38] было предложено в качестве бесконечных структурных фрагментов использовать пространственно-сопряженные (неавтономные) фазы, которые могут быть как одно-, и двумерными, так и трехмерными объектами, состоящими из атомов, вакансий или более сложных структурно-химических элементов, обладающих в общем случае определенной ориентацией в пространстве. В дальнейшем, такой подход использовался для описания статистики и динамики веществ и материалов со сложным строением, в том числе, веществ, находящихся в неавтономном состоянии, а также наноструктурированных материалов (см., например, работы [39, 40]).

Модель структуры вещества может быть задана также некоторой совокупностью атомов в виде их определенной упаковки [9–13, 26, 27], либо законом чередования двумерных сеток [12, 14, 15, 31–33]. Используют для этого заполняющие пространство полиэдры [6, 25, 26, 37], геометрические центры и вершины которых заселены по определенному закону различными сортами атомов. В качестве полиэдров удобно рассматривать соответствующие Дирихле многогранники, в центрах которых располагаются атомы, определяющие характер упаковки в целом [25, 26]. Остальные атомы распределяются по вершинам Дирихле многогранника, 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, 25–27].

Отметим, что в комбинациях изогонов, полностью заполняющих пространство, атомная упаковка образована атомами, заселяющими вершины изогонов. В зависимости от характера заполнения центров изогонов каждой комбинации другими атомами будут образовываться определенные идеализированные структурные типы (рис. 3 и 4). Для их описания 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 кристаллов, структурной химии наночастиц и кластеров, квазикристаллов и аперiodических кристаллов, при структурном и физико-химическом моделировании поведения и свойств веществ в неавтономном состоянии, а также в физикохимии и технологии сложно организованных материалов, в том числе, наноматериалов (см., например, [40–58]) для достижения следующих целей:

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

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.

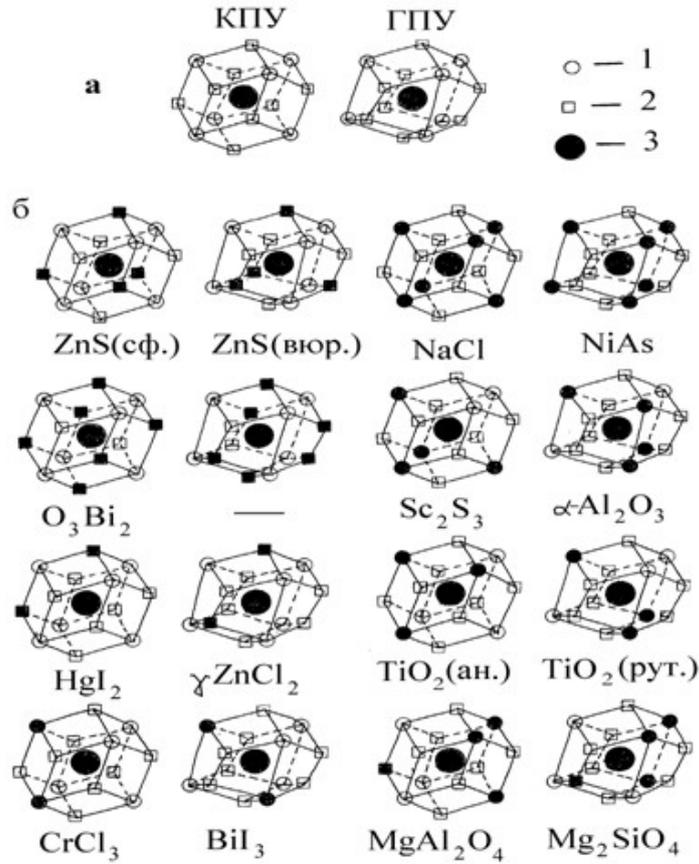


РИС. 2. Додекаэдрическая сокоординация октаэдрических (1) и тетраэдрических (2) позиций в кубической и гексагональной плотнейших упаковках атомов 3 (а) и некоторые варианты их заполнения (б), приводящие к образованию различных структурных типов веществ [25,26]

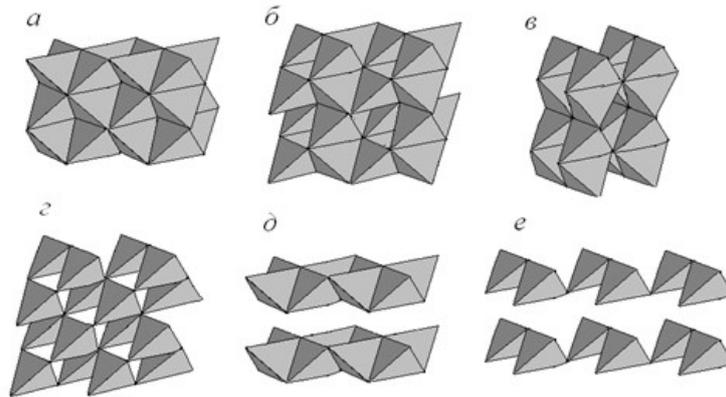


РИС. 3. Варианты заполнения тетраэдров комбинации $8\{333\}+6\{3333\}$ (КПУ) катионами А в тетраэдрических структурных типах состава A_aX_d и их вершинная топология: а — Li₂O (антифлюорит), 4(8); б — Zn₃P₂, 4(6); в — PtS (куперит), 4(4); г — ZnS (сфалерит), 4(4); д — PbO (красный), 4(4); е — HgI₂ (красный), 4(2) [25]

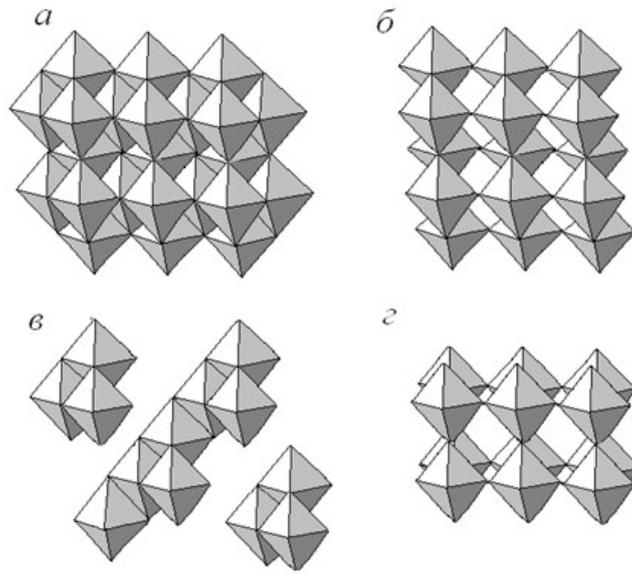


Рис. 4. Варианты заполнения октаэдров комбинации $8\{333\}+6\{3333\}$ (КПУ) катионами В в октаэдрических структурных типах состава B_bX_d и их вершинная топология: а – NaCl (галит), 6(6); б – TiO_2 (анатаз), 6(4); в – $CdCl_2$, 6(4); з – $CrCl_3$ (в.темп.), 6(2) [25]

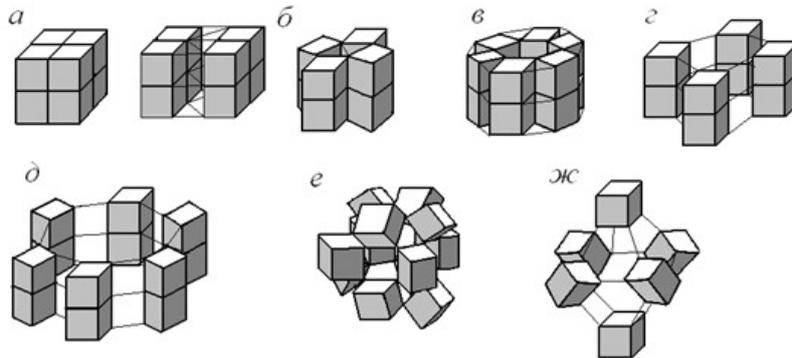


Рис. 5. Взаимная координация и вершинная топология заполненных атомами гексаэдров $\{444\}$ в различных комбинациях заполняющих пространство изогонов: $8\{444\}$ (8(8)) (а), $4\{444\} + 6\{344\}$ (8(4)) (б), $4\{444\} + 2\{344\} + 2\{644\}$ (8(4)) (в), $2\{444\} + 4\{844\}$ (8(2)) (з), $2\{444\} + 2\{12.44\} + 2\{644\}$ (8(2)) (д), $2\{444\} + 2\{3444\} + \{3434\}$ (8(2)) (е), $\{444\} + 2\{468\} + \{466\}$ (8(1)) (ж) [41]. Обозначения: $\{n44\}$ – n-гональные призмы, $\{3444\}$ – ромбокубооктаэдр, $\{3434\}$ – кубооктаэдр, $\{468\}$ – усеченный кубооктаэдр, $\{466\}$ – усеченный октаэдр [25]

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 [35–37, 41, 42] и модулярного дизайна [54–58],

2) симплицальным разбиением Делоне кристаллических упаковок атомов и определением кристаллического модуля в методе детерминированного модульного дизайна [50],

3) разбиением кристаллического пространства на ячейки произвольной формы (в частности, поликубы) с последующим их заполнением модулями, удовлетворяющими определенным условиям, в методе дискретного моделирования [43–46], и в соответствии с определенными правилами – при моделировании на основе методов теории клеточных автоматов [51],

4) комбинаторно-топологическим анализом возможных топологий модуля из известного набора полиэдрических структурных единиц в структурно-топологическом методе моделирования [47, 48].

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

Наряду с кристаллохимическими описаниями существуют теоретические подходы к описанию и классификации структурных типов веществ [53, 59–69]. В соответствии с одним из них [53] достаточно большое многообразие структурных типов кристаллов может быть упорядочено и расклассифицировано по неприводимым представлениям групп симметрии высоко симметричных структурных типов с помощью теоретико-групповых методов теории непрерывных фазовых переходов [66–69]. Отметим, что данный подход позволяет установить естественные генетические взаимосвязи между структурными типами веществ и используется для выявления возможных структурных состояний кристаллов, которые могут быть получены из данного исходного структурного типа высоко симметричной фазы [53, 69]. Таким образом, все производные от него структурные типы расклассифицированы по неприводимым представлениям определенной пространственной группы. На основании результатов теоретического анализа [53] построены диаграммы возможных структурных состояний кристаллов, которые отражают структурно-симметричные отношения между ними и представляют естественную классификацию структурных типов. Некоторые из таких диаграмм для структуры типа шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) приведены на рис. 6.

Принципиально новые возможности построения полных диаграмм структурных состояний кристаллов продемонстрированы в работах [59–61]. В частности, в [59, 60] предлагается классификация структурных состояний кристалла на основе анализа фундаментальной области соответствующей точечной группы симметрии. В общем случае группой симметрии термодинамического потенциала является группа симметрии вещества G_0 [53]. 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 количество типов структурных состояний существенно больше, чем число типов низко симметричных состояний, получаемых теоретико-групповыми методами теории непрерывных фазовых переходов.

В работе [61] установлено, что метод построения графов смежности разнопараметрических структурных состояний (рис. 7) может быть наглядной иллюстрацией возможных

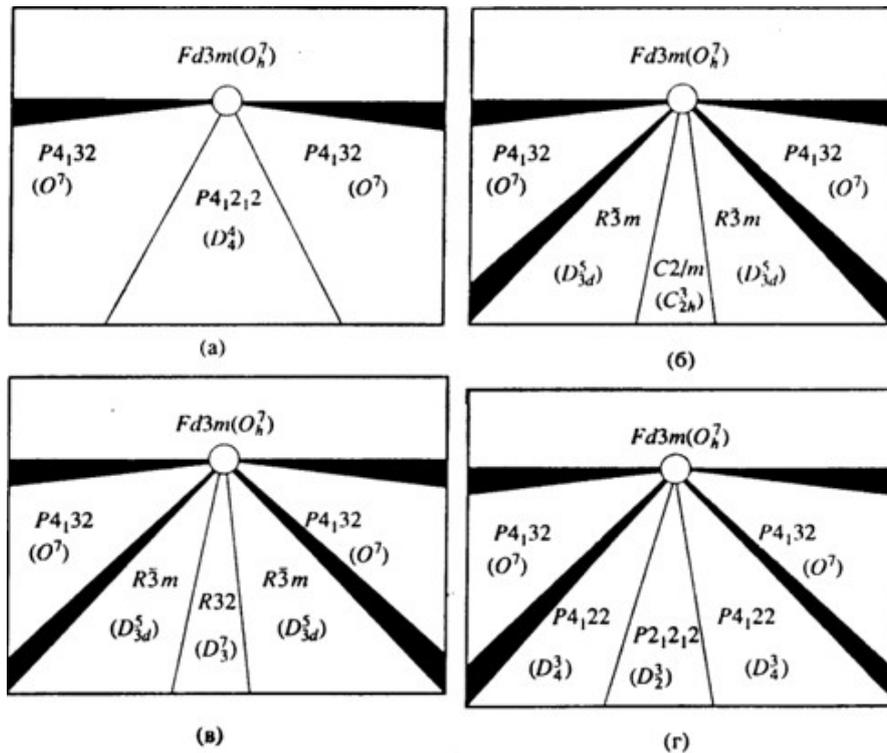


РИС. 6. Диаграммы возможных структурных состояний шпинели, соответствующие НП 10–3. Приведены некоторые типы сечений полной канонической диаграммы (а–г). Зачерненные участки диаграммы отвечают скачкообразным преобразованиям структур, простые линии — непрерывным трансформациям [53]

путей фазовых превращений и позволяет сформулировать структурные закономерности и ограничения, которым подчиняются фазовые переходы. Предлагаемая в работах [59–61] кристаллогеометрическая теория структурных состояний вещества применена, в частности, к анализу и описанию всего многообразия структурных состояний, порождаемых точечной группой симметрии 32 [62].

Результаты теоретических исследований [59–63] позволили авторам сформулировать 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 [64].

На основании изложенного 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.

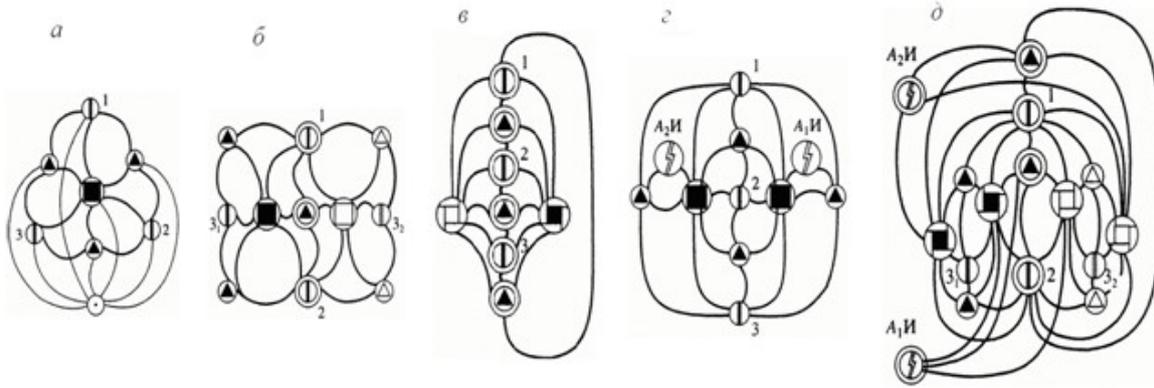


РИС. 7. Графы смежности точечных групп симметрии кубической сингонии: $m\bar{3}m$ (а), $\bar{4}3m$ (б), 432 (в), $m\bar{3}$ (г), 23 (д). Обозначения структурных состояний: фигуры в кругах (точка, линия, треугольник и квадрат) — соответствующие разнопараметрические состояния (0-мерные, одно-, двух- и трехпараметрические); черные и светлые фигуры — антиизоструктурные состояния, а двойной круг — отсутствие антиизоструктурного аналога; фигуры с «усами» — энантиоморфные состояния; знак «молния» — экстраординарные и исключительные состояния; И — иррациональные состояния [61]

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.

3. Коды структурного типа кристаллов и модулярных структур

В соответствии с принципом модульного строения кристаллов [55, 56] 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 [56]. 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 [57, 58].

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

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

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

где: $BM^{(b)}(G_0^3)$ — состав базового модуля с указанием степени неизолерованности b нецентральных атомов и его локальной симметрии G_0^3 [8], $\|CP\|$ — матрица кодов пространственной упаковки модулей, заданная одним из возможных способов, LC — решеточный комплекс [65], в соответствии с образом которого данные модули упакованы в ячейке структурного типа с симметрией G_n^m , $MMD^{(K,b)}$ — состав нецентросимметричного компактного и используемого для модулярного дизайна модуля с указанием его компактности K , степени неизолерованности нецентральных атомов b и локальной симметрии [55, 56], $\sum (LC)_i$ — совокупность решеточных комплексов, в соответствии с которыми комплекс из модулей MMD и модульных блоков из них упакованы в ячейке i -й модулярной структуры с симметрией группы G_n^m [65].

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

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

Мера компактности K нульмерного модуля введена в [55, 57] по аналогии с мерой плотности расположения точек внутри множества в Евклидовом пространстве. 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 -ым и всеми остальными j -ыми атомами модуля; d_{\min} — минимальное расстояние между атомами, n — общее количество атомов в модуле. Для неизолерованного 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 $n = \sum_{i=1}^m a_i$, ($n < m$) [55, 57].

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

Отметим возможность альтернативных кодов для описания структур сложного состава с несколькими вариантами базовых модулей BM [55] (см., в частности, рис. 8). Например, для структуры шпинели альтернативными могут быть коды

$$R_3^3 \{ (Mg_{6(1/12)} Al_{1(1)} O_{6(1/3)}) (3m) (\|CP\|)_{BM} \} [(T) (Fd3m(8))]$$

и

$$R_3^3 \{ (Mg_{1(1/4)} Al_{3(1/6)} O_{1(1)}) (3m) (\|CP\|)_{BM} \} [(D4xxx) (Fd3m(8))].$$

Однако в этом случае предпочтение отдается базовому модулю $Mg_{1(1)} Al_{12(1/6)} O_{4(1)}$, который по составу соответствует одной формульной единице вещества (см. табл.).

ТАБЛИЦА 1. Коды некоторых структурных типов и соответствующих им модулярных структур. $(\|CP\|)_{BM}$ — матрица кода упаковки в структуре кристалла характеристического базового модуля [55–57]. $(\|CP\|)_{MMD,j}$ — матрицы кодов упаковки асимметричного модуля в вероятной j -ой модулярной структуре [57]

Структурный тип	Коды	
	структурного типа	
	j -ой модулярной структуры	
Структуры состава A_nX_m		
HgI ₂	$R_3^3 \{(\text{Hg}_{1(1)}\text{I}_{2(1/2)}\text{I}'_{2(1/2)}) (\bar{4}m2) (\ CP\)_{BM}\} [(I) (P4_2/nmc (2))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Hg}_{1(1)}\text{I}_{4(1/8)}\text{I}_{4(1/4)}\text{I}_{1(1/2)}) (m) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
PbO	$R_3^3 \{(\text{Pb}_{1(1)}\text{O}_{4(1/4)}) (mmm) (\ CP\)_{BM}\} [(C) (P4/mmn (2))]$	
	$(\text{Pb}_{1(1)}\text{O}_{4(1/8)}\text{O}_{2(1/4)}) (m) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
PtS	$R_3^3 \{(\text{Pt}_{1(1)}\text{S}_{4(1/4)}) (mmm) (\ CP\)_{BM}\} [(I) (P4_2/mmc (2))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Pt}_{1(1)}\text{S}_{4(1/8)}\text{S}_{2(1/4)}) (m) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
ZnS	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{S}_{4(1/4)}) (\bar{4}3m) (\ CP\)_{BM}\} [(F) (F \bar{4}3m (4))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{S}_{4(1/8)}\text{S}_{2(1/4)}) (mm2) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
Zn ₃ P ₂	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{1(1)}\text{P}_{4(1/6)}) (\bar{4}2m) (\ CP\)_{BM}\} [(J^*) (Pn3m (2))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Zn}_{3(1)}\text{P}_{4(1/8)}\text{P}_{4(1/4)}\text{P}_{1(1/2)}) (m) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
Li ₂ O	$R_3^3 \{(\text{Li}_{1(1)}\text{O}_{4(1/8)}) (\bar{4}3m) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
Структуры состава B_nX_m		
CrCl ₃	$R_3^3 \{(\text{Cr}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/2)}) (\bar{3}m) (\ CP\)_{BM}\} [(F) (Pn3m (4))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Cr}_{4(1/4)}\text{Cl}_{6(1/2)}) (3m) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
TiO ₂	$R_3^3 \{(\text{Ti}_{1(1)}\text{O}_{6(1/3)}) (\bar{4}m2) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
CdCl ₂	$R_3^3 \{(\text{Cd}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/3)}) (\bar{3}m) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
NaCl	$R_3^3 \{(\text{Na}_{1(1)}\text{Cl}_{6(1/6)}) (m3m) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
Структуры состава $A_aB_bX_d$		
MgAl ₂ O ₄	$R_3^3 \{(\text{Mg}_{1(1)}\text{Al}_{12(1/6)}\text{O}_{4(1)}) (\bar{4}3m) (\ CP\)_{BM}\} [(D) (Fd3m (8))]$	
	$R_3^3 \{(\text{Mg}_{1(1)}\text{Al}_{4(1/2)}\text{O}_{8(1/2)}) (mm2) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(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) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	
Li ₂ LiBi	$R_3^3 \{(\text{Li}_{1(1)}\text{Li}'_{8(1/4)}\text{Bi}_{6(1/6)}) (m3m) (\ CP\)_{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) (\ CP\)_{MMD,j}\} [(\Sigma(LC))_{i,j} (G_n^m (z))]$	

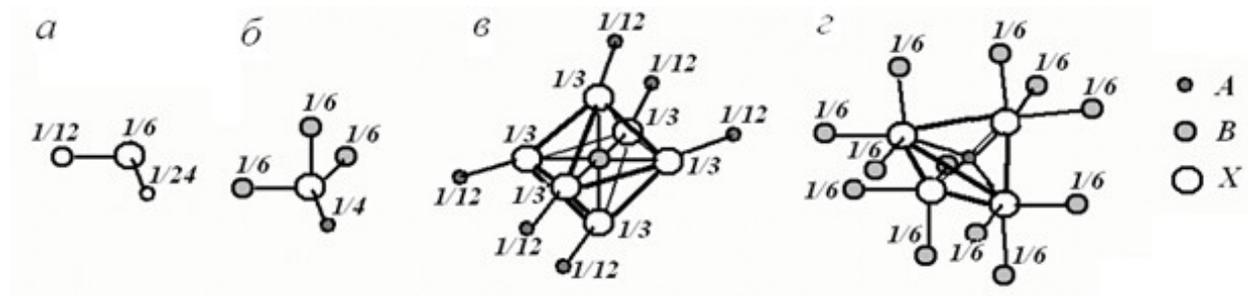


Рис. 8. Изображения фундаментального (а) и базовых (б–д) модулей (BM) структуры шпинели состава AB_2X_4 . Для всех модулей рядом с атомом указана его доля принадлежности модулю, если она не равна 1 [55, 56]

4. Описание кодов упаковки модулей

Коды упаковки модулей, в которых содержится основная структурная информация, в таблице представлены в общем виде (как матрица $\|CP\|$). 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-ти слоев проведен в работе [2]. Кодирование слоевых плотнейших упаковок по фиксированному периоду осуществляется в виде последовательности букв из двух символов: g — гексагональный, k — кубический. Например, символьные коды gg , kkk и $kggk$ характеризуют соответственно двух- трех- и четырехслойную плотнейшую атомную упаковку 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, 29, 31, 32].

Для кодирования других упаковок атомов, слоистые фрагменты которых описываются плоскими сетками Кеплера–Шубникова или производными от них деформированными видами [25, 29, 32], используют последовательности их символьных обозначений (в частности, обозначения по Шлефли, например: $3^26^2 + 3^6 (1:1)$).

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, 8H–NSNS характеризуют 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 одномерных или 0-мерных структурных фрагментов, а коды их упаковки в двух или трех независимых направлениях представляют соответственно в виде двух- или трехстрочной

матрицы. В частности, упаковочный код 0-мерных асимметричных модулей шпинели в вероятных структурах двумерного и трехмерного шпинелоида на языке обозначений межмодульных границ, характеризующих взаимную ориентацию соседних модулей, может быть

представлен соответственно $\begin{pmatrix} STS \\ STS \\ - - - \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} STS \\ STS \\ STS \end{pmatrix}$ [57].

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 (рис. 9) и одной из модулярных структур могут быть представлены соответственно следующим образом:

$$(\|CP\|)_{BM} = (D) (\bar{4}3m) \quad \text{и} \quad (\|CP\|)_{MMD} = ({}^{\nu}D) (\bar{4}m2).$$

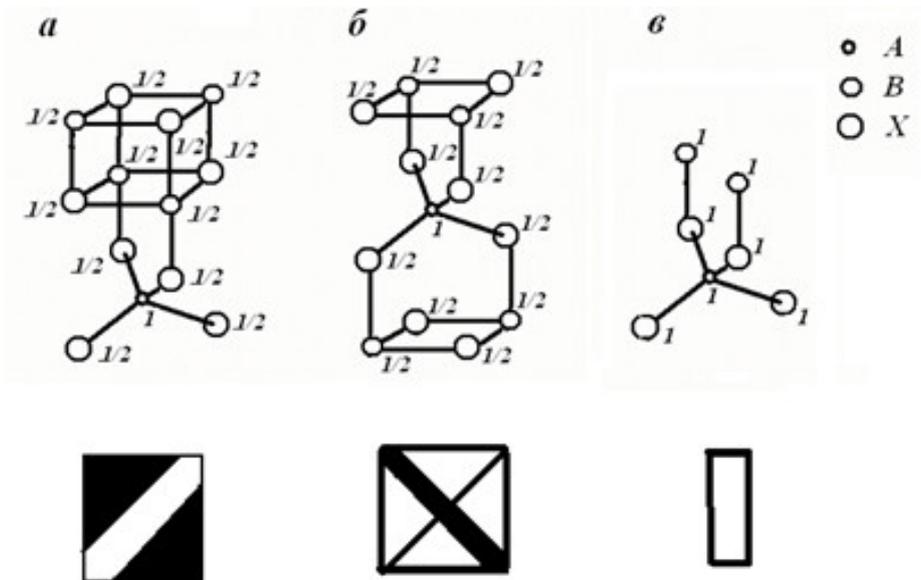


Рис. 9. Конфигурации двух неизолированных (асимметричного (а), центросимметричного (б)) и изолированного (в) модулей структуры шпинели для модулярного дизайна (ММД) и их условные обозначения [55]

Способ 3. Код упаковки как описание закона заполнения определенных ячеек пространства, предварительно подвергнутого разбиению одним из возможных способов [37, 41–51], 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:

$$(\|CP\|)_{BM} \rightarrow \{ \{ C \} \}_{ \{ T \} (T-S) },$$

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 $(\|CP\|)_M$ 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 таблицу):

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

5. 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. MMD.

Информация, указанная в фигурных скобках структурного кода, служит для идентификации модулярных структур, т.к. 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 (политипных, гомологических, морфотропных). Символы в квадратных скобках при вышеописанных изменениях служат дополнительной идентификационной информацией о строении конкретной модулярной структуры.

Если при неизменном коде упаковки модулей производить симметричные изменения с модулем M с помощью самосогласованных смещений или другого позиционирования структурных элементов модуля (атомов), то реализуется модульный дизайн. В этом случае указанное в квадратных скобках 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» [53, 69], использование допустимых топологических преобразований занятых решеточных комплексов LC высокосимметричной фазы [65] позволяет идентифицировать вероятные низкосимметричные модульные структуры, производные от нее. В этом случае информация о симметрии модифицированных модулей в фигурных скобках является дополнительной для полного описания модульной 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

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*

Размерность модулярной R_3^3 -структуры может быть равна 1, 2 и 3 (т.е. соответственно одномерная, двумерная и трехмерная модулярные структуры) 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 (одномерной, двумерной и трехмерной) могут быть соответственно представлены следующим образом [41, 42]:

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

Здесь символы *S* и *T* отражают особенности строения межмодульных границ в шпинели (тип *S*) и возможных модулярных структурах (типы *S* и *T*) (рис. 10).

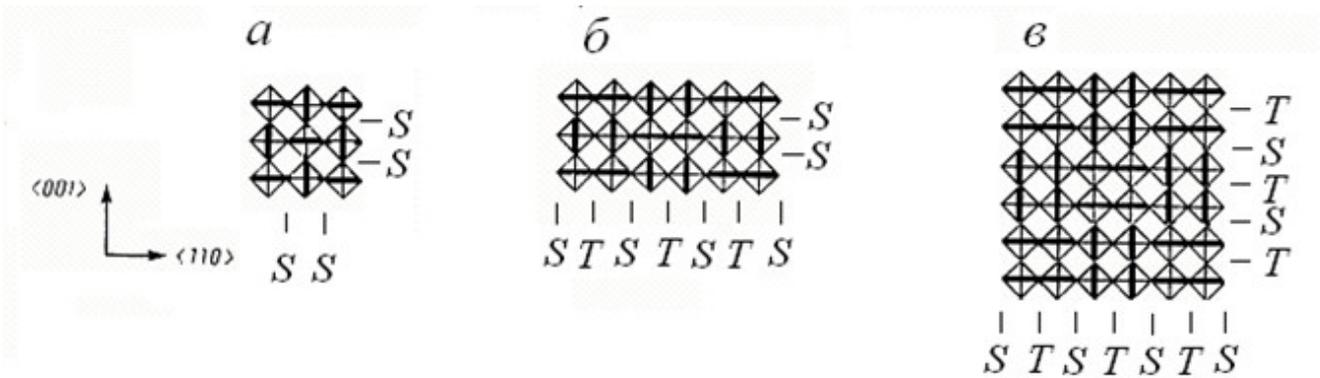


РИС. 10. Упаковки модулей в структуре шпинели (а) и некоторых простых модулярных структурах: одномерной (б) и двумерной (в). Приведена символика обозначений межмодульных границ, отражающая взаимную координацию неизолированных модулей в шпинели (S) и шпинелеподобных модулярных структурах (S и T) [55, 57]

3. *n*-Периодичность модулярной структуры

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

Примеры: Матрицы кодов упаковки

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

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 [57, 58].

В случае полного отсутствия дальнего порядка в расположении структурных модулей (точечные группы G_0^3) имеем R_0^3 -структуру (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 [70, 71], аperiodических кристаллов и квазикристаллов [72–76].

4. Генетическая принадлежность модульной структуры

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, 25–31, 53, 57, 77–80].

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

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

свидетельствуют о возможных полиморфных соотношениях между этими фазами [57, 77], а преобразования в цепочке превращений $Fd\bar{3}m \rightarrow I\bar{4}2d \rightarrow Fdd2 \rightarrow I4_1/amd$ вида

$$\begin{pmatrix} D \\ T \\ D4xxx \end{pmatrix} Fd\bar{3}m \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^vD \\ {}^vTF_c1x \\ {}^vD4xyz \end{pmatrix} I\bar{4}2d \rightarrow \begin{pmatrix} D\{z\} \\ Dxy\{z\} \\ 2Dxy\{z\} \end{pmatrix} Fdd2 \rightarrow 2 \begin{pmatrix} {}^vD \\ {}^vT \\ {}^vD4xz \end{pmatrix} I4_1/amd$$

свидетельствуют не только о возможных полиморфных, но и о морфотропных соотношениях в соответствующих системах твердых растворов [57, 78, 79].

5. Модулярная сложность структуры

Модулярная сложность структуры определяется количеством типов структур, модули которых образуют структуру [54]. 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-2М, для которой

она может быть представлена как гибридная слоистая структура, т.е. модулярная структура, состоящая из модульных 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 :

$$\left(2 \begin{pmatrix} SS \\ SS \\ SS \end{pmatrix} + 3 \begin{pmatrix} PP \\ PP \\ PPP \end{pmatrix} \right) \rightarrow (\mathbf{SSPPP}).$$

В данном примере для гибридной структуры сапфирина-2М показан вариант преобразования трехстрочных матриц кодов упаковки нульмерных модулей в однострочную матрицу кода упаковки модульных слоев [54].

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

6. Заключение

В заключение отметим, что при кодировании кристаллических структур учитывается принципиальная возможность описания R_n^3 -структур 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 R_2^3 -структур) или двух независимых направлениях (трехмерные однопериодические группы G_1^3 для R_1^3 -структур) [72–76].

Необходимо отметить, что факт существования аперiodических (несоразмерных) кристаллов и квазикристаллов [75] требует уточнения понятия периодичности n в R_n^m -структурах. 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 R_n^m -структур можно рассматривать $R_{(n_S, n_O)}^m$ -структуры. Структуры вида $R_{(3,3)}^3$ эквивалентны R_3^3 -структурам. 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 аперiodических структур (одномерных, двумерных и трехмерных, соответственно). Однако $R_{(3, n_O)}^3$ -структуры, 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-мерные, 2-мерные и 3-мерные квазикристаллы [70–76] 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 символьного 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 выявления структурных модулей, которые могут быть использованы для модулярного дизайна, а также для получения и описания соответствующих им модулярных структур.

Выбор нульмерных симметричных неизолированных структурных модулей является достаточным для описания только структурных типов кристаллов. Для описания соответствующих определенному структурному типу модулярных структур необходимо использовать асимметричные неизолированные модули, производные от модулей «материнского» структурного типа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073)).

Литература

- [1] Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия — Л.: ОНТИ, 1937. — 61 с.
- [2] Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз — М.: Изд-во АН СССР, 1947. — 237 с.
- [3] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ — М.;Л.: Гостехиздат, 1950. — 968 с.
- [4] Бокий Г.Б. Кристаллохимия — М.: Наука, 1960. — 358 с.
- [5] Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии — М.: Недра, 1986. — 360 с.
- [6] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах — М.: Мир, 1987/88. — Т.1, 408 с.; Т.2, 696 с.; Т.3, 564 с.
- [7] Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов — М.: Мир, 1967. — 391 с.
- [8] Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.М. Современная кристаллография. Т.2. Структура кристаллов — М.: Наука, 1979. — 360 с.
- [9] Смирнова Н.Л. О структурных типах при плотной упаковке атомов. Возможные структурные типы при составе АВ₃ // Кристаллография. — 1956. — Т. 1, № 2. — С. 165–170.
- [10] Смирнова Н.Л. О структурных типах при плотной упаковке атомов. Возможные структурные типы при составе АВ₄ // Кристаллография. — 1956. — Т. 1, № 5. — С. 502–505.
- [11] Смирнова Н.Л. Возможные сверхструктуры при размещении атомов по местам плотнейшей упаковки // Кристаллография. — 1959. — Т. 4, Вып. 1. — С. 13–19.
- [12] Крипякевич П.И. Неплотнейшие упаковки плотнейших слоев // Кристаллография. — 1973. — Т. 18, Вып. 4. — С. 730–736.
- [13] Lima-de Faria J., Figueiredo M.O. A table relating simple inorganic close-packed structure types // Z. Kristall. — 1969. — Bd. 130. — S. 41–53.
- [14] Смирнова Н.Л., Вассерман Е.И. Штрих-диаграммы кристаллических веществ. Структурные типы кубической системы из инвариантных гиттеркомплексов // Кристаллография. — 1970. — Т. 15, Вып. 5. — С. 907–912.
- [15] Крипякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений — М.: Наука, 1977. — 288 с.
- [16] Музер Е., Пирсон В. Полупроводниковые вещества — М.: Иностранная литература, 1960. — 124 с.
- [17] Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия — Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969. — 504 с.
- [18] Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов — М.: Металлургия, 1971. — 296 с.
- [19] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х томах — М.: Мир, 1977. — Т. 1. 420 с.; Т. 2. 476 с.
- [20] Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников — Л.: ЛГУ, 1963. — 221 с.
- [21] Parthe E. CityplaceCrystal Chemistry of Tetrahedral Structures — New York: Acad. Press., 1964. — 349 p.
- [22] Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена — М.: Наука, 1974. — 232 с.
- [23] Асланов Л.А. Строение атомов, молекул, кристаллов — М.: МГУ, 1985. — 121 с.
- [24] Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур — М.: МГУ, 1986. — 232 с.
- [25] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия — М.: МГУ, 1987. — 276 с.

- [26] Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов — М.: МГУ, 1990. — 128 с.
- [27] Corter E.W. Classification, representation and prediction of crystal structures of ionic compounds // *J. Solid State Chem.* — 1970. — No.1. — P. 279–305.
- [28] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия — М.: Наука, 1975. — 336 с.
- [29] Урусов В.С. Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии // *Кристаллография.* — 2009. — Т. 54, № 5. — С. 795–804.
- [30] Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1986. — 160 с.
- [31] Смирнова Н.Л. Катионные мотивы гомологических структурных классов корунда, шпинели, аметизита // *Кристаллография.* — 2003. — Т. 48, № 2. — С. 203–211.
- [32] Смирнова Н.Л. О сетках Кеплера-Шубникова // *Кристаллография.* — 2009. — Т. 54, № 5. — С. 789–794.
- [33] Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Германаты четырехвалентных металлов. Итоги науки и техники. Кристаллохимия — М.: ВИНТИ, 1989. — 176 с.
- [34] 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. — V. 152. — P. 3–20.
- [35] Ferey G. Building Units Design and Scale Chemistry // *J. Solid State Chem.* — 2000. — V. 152. — P. 37–48.
- [36] Смирнова Н.Л. Комбинаторный анализ кристаллов // *Кристаллография.* — 2004. — Т. 49, № 4. — С. 628–633.
- [37] Галиулин Р.В. Геометрическая кристаллография — М.: Наука, 1984. — 136 с.
- [38] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Сборник тезисов докладов VI Всесоюзного совещания по изоморфизму. Звенигород. АН СССР. — 1988. — С. 64.
- [39] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems // *Nuovo Cim. D.* — 1996. — V. 18D, № 7. — P. 1834–1840.
- [40] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов // Автореф. дисс. д.х.н. — СПб, 1996. — 44 с.
- [41] Смирнова Н.Л. О моделировании кристаллических структур и росте кристаллов // *Кристаллография.* — 2005. — Т. 50, № 1. — С. 16–18.
- [42] Борисов С.В. Геометрический дизайн в неорганической кристаллохимии // *Кристаллография.* — 2000. — Т. 45, № 5. — С. 779–783.
- [43] Малеев А.В. Генерация молекулярных структур Браве методами дискретного моделирования упаковок // *Кристаллография.* — 2001. — Т. 46, № 1. — С. 19–24.
- [44] Малеев А.В. Генерация структур молекулярных кристаллов с двумя молекулами, связанными центром инверсии, в примитивной элементарной ячейке // *Кристаллография.* — 2002. — Т. 47, № 5. — С. 797–801.
- [45] Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. Морфогенез кристаллических структур в методе дискретного моделирования упаковок // *Кристаллография.* — 2002. — Т. 47, № 5. — С. 793–796.
- [46] Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. Генерация кристаллических структур гетеромолекулярных соединений методом дискретного моделирования упаковок // *Кристаллография.* — 2005. — Т. 50, № 5. — С. 788–796.
- [47] Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах — М.: УРСС, 2003. — 376 с.
- [48] Plyshin 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. B.* — 2002. — V. 58. — P. 948–964.
- [49] Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
- [50] Бульенков Н.А., Тытик Д.Л. Модульный дизайн икосаэдрических металлических кластеров // *Известия Академии наук. Серия хим.* — 2001. — № 1. — С. 1–19.
- [51] Krivovichev S.V. Crystal structures and cellular automata // *Acta Cryst. A.* — 2004. — V. 60. — P. 257–262.
- [52] Ferey G. Building Units Design and Scale Chemistry // *J. Solid State Chem.* — 2000. — V. 152. — P. 37–48.
- [53] Таланов В.М. Теоретические основы естественной классификации структурных типов // *Кристаллография.* — 1996. — Т. 44, № 6. — С. 979–997.
- [54] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. *Crystallography of Modular Structure* — IUC Oxford Science Publications, 2008. — 370 p.
- [55] Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения кристаллов // *Кристаллография.* — 2010. — Т. 55, № 3. — С. 385–398.

- [56] Иванов В.В., Таланов В.М. Алгоритм выбора структурного модуля и модулярный дизайн кристаллов // Журнал неорганической химии. — 2010. — Т. 55, № 6. — С. 980–990.
- [57] Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ — Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. — 204 с.
- [58] Иванов В.В., Таланов В.М. Модулярное строение наноструктур: Информационные коды и комбинаторный дизайн // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 72–107.
- [59] Пащенко Н.В., Таланов В.М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 1. Кристаллографические условия возникновения экстраординарных и иррациональных структурных состояний // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 973–981.
- [60] Пащенко Н.В., Таланов В.М. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 2. Кристаллографические условия возникновения изосимметричных, энантиоморфных и антиизоструктурных состояний // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 6. — С. 982–988.
- [61] Таланов В.М., Федорова Н.В. Классификация и свойства структурных состояний кристаллов. 3. Графы смежности // Кристаллография. — 1997. — Т. 42, № 3. — С. 389–393.
- [62] Таланов В.М., Федорова Н.В. Применение кристаллогеометрической теории структурных состояний вещества к описанию структурных превращений в группе 32 // Кристаллография. — 1997. — Т. 42, № 3. — С. 394–398.
- [63] Таланов В.М., Федорова Н.В. Тонкая структура фундаментальных областей точечных групп симметрии // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. — 1999. — № 3. — С. 70–76.
- [64] Таланов В.М., Федорова Н.В. Периодическая система структурных элементов фундаментальных областей точечных групп симметрии // ЦИКЛЫ: Материалы 1-ой Междунар. конф. Сев.-Кавк. гос. техн. ун-та. — 1999. — Ч. 1. — С. 61–71.
- [65] Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J. U.S. Space groups and lattice complexes — Dep. Commer., Nat. Bur. Stand. — Washington, 1973. — 178 p.
- [66] Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода // Журнал теоретической и экспериментальной физики. — 1991. — Т. 11. — С. 255–268.
- [67] Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов — М.: Наука, 1984. — 248 с.
- [68] Гуфан Ю.М. К теории фазовых переходов, характеризуемых многокомпонентным параметром порядка // Физика твердого тела. — 1971. — Т. 13, № 1. — С. 225–230.
- [69] Сахненко В.П., Таланов В.М., Чечин Г.М. Теоретико-групповой анализ полного конденсата, возникающего при структурных фазовых переходах // Физика металлов и металловедение. — 1986. — Т. 62, № 5. — С. 847–856.
- [70] Baerlocher C., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types — Elsevier, Amsterdam, 2001. — 302 p.
- [71] Ohrstrom L., Larsson K. Molecule-based materials. The structural Network Approach — Elsevier, 2005.
- [72] Levine D., Steinhardt P.J. Quasicrystals. I. Definition and structure // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 34, No. 2. — P. 596–616.
- [73] Socolar J.E.S., Steinhardt P.J. Quasicrystals. II. Unit-cell configuration // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 34, No. 2. — P.617–647.
- [74] Janot Ch., Dubois J.-M., De Boissien M. Quasiperiodic structures: Another type of long-rang order for condensed matter // Am. J. Phys. — 1989. — V. 57, No. 11. — P. 972–987.
- [75] Steurer W. The structure of Quasicrystals // Z. Krist. — 1990. — V. 190. — S. 179–234.
- [76] Mackay A.L. Quasi-crystals and amorphous materials // J. Non-Crystalline Solids. — 1987. — V. 97/98. — P. 55–62.
- [77] Иванов В.В., Таланов В.М. Механизм превращения фазы со структурой типа шпинели в ромбическую Fddd-фазу // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31, № 2. — С. 258–261.
- [78] Иванов В.В., Таланов В.М. Структурное моделирование ромбически искаженной фазы для твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ // Неорганические материалы. — 1995. — Т. 31, № 1. — С. 107–110.
- [79] Иванов В.В., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Фазаобразование в системе $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{—NiCr}_2\text{O}_4\text{—CuCr}_2\text{O}_4$ // Неорганические материалы. — 2001. — Т. 37, № 8. — С. 990–996.
- [80] Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. Информация и структура: Модульный дизайн двумерных наноструктур и фрактальных решеток // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т. 2, № 3. — С. 121–134.