

УДК 501:548.1

МОДУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЕ КОДЫ ВЕРОЯТНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФРАГМЕНТОВ И СТРУКТУР КРИСТАЛЛОВ

Иванов В.В.*АО ОКБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru*

Обсуждаются особенности модулярного строения и идентификационные коды вероятных наноразмерных фрагментов и структур кристаллов. Сформулированы принципы модулярного строения 3D структур кристаллов и возможных наноструктурных фрагментов. Разработаны методы комбинаторного и итерационного модулярного дизайна 3D структур кристаллов, а также методы дизайна 1D и 2D наноструктур. Предложена система функциональных символьных представлений структур с помощью информационных (структурных и генетических) кодов. Информационные коды характеризуют особенности строения и вероятные процессы образования модулярных 2D и 3D структур и играют роль их идентификационных кодов.

Ключевые слова: модулярная структура, наноструктура, идентификационные коды, структурные коды, генетический код структуры

MODULAR BUILDING AND IDENTIFICATION CODES OF THE POSSIBLE NANO-DIMENSIONAL FRAGMENTS AND THE STRUCTURES OF THE CRYSTALS

Ivanov V.V.*J-SC SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru*

The modular building and identification codes of the possible nano-dimensional fragments and the structures of the crystals are discussed. Principles of modular building of the 3D crystal structures and its possible nano-structural fragments were formulated. The methods of the combinatorial and iterative modular design of the 3D crystal structures and its nano-structural 1D and 2D fragments were elaborated. System of the functional symbolic presentations by information (structural and genetic) codes was proposed, too. Information codes are characterized the peculiarities of building and the possible forming processes of the modular 2D and 3D structures. In this case information structural codes are executed the role of its identification codes.

Keywords: modular structure, nanostructure, identification codes, structural codes, genetic code of structure

В различных разделах химии накоплен огромный экспериментальный материал, позволяющий выделять в кристаллических структурах веществ определенные группировки атомов, строение которых мало изменяется при изменении условий среды и кристаллизации. Известно немало подходов к решению задачи модульного дизайна структур новых веществ. В современных методах комбинаторного модульного дизайна структур кристаллов используются нульмерные структурные модули, динамический характер моделей формирования модульных 3D структур и символьное описание процесса их образования [1–5]. Методы модулярного дизайна 3D кристаллов (комбинаторный и итерационный) можно рассматривать как варианты реализации модульного дизайна, для которых используется структурный фрагмент (модуль) и анализируются его возможные варианты ориентационной и позиционной упорядоченности в вероятных модулярных структурах с сохранением кристаллохимической топологии [5–7].

Модулярное строение структур

Для проведения комбинаторного модулярного дизайна структур необходимо

решить следующие комбинаторные задачи [5]:

- 1) выбор исходного для дизайна структурного модуля,
- 2) анализ различных вариантов распределения этих модулей в 3D пространстве и
- 3) моделирование вероятных модулярных структур 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 структурах. При этом наиболее вероятными модулярными структурами считаются структуры с минимальными периодами идентичности и с более симметричным расположением модулей и модульных блоков в направлении их упаковки [8–11].

Одним из принципов, определяющих возможность проведения модулярного дизайна, является принцип модулярного строения кристаллов [12, 13]. В соответствии с этим принципом в структуре каждого

вещества может быть выбран фрагмент, при действии на который элементами симметрии, образующими пространственную группу симметрии кристалла, получается вся остальная структура в объеме элементарной ячейки. Однако не каждый выбранный таким образом структурный фрагмент – модуль – может быть использован для модулярного дизайна. Степень изолированности и кристаллохимическая топология данного модуля должны предполагать возможность многовариантного его объединения с такими же модулями в модульные блоки без изменения химического состава. Многообразие модулярных структур должно быть обеспечено множеством вероятных модульных блоков, которые могут быть упакованы с данным модулем и друг с другом по определенному закону.

Формирование модуля для заданного типа структуры с необходимой топологией (устойчивой конфигурацией, определенным количественным и качественным составом в объеме и на границах) основано на использовании представления о фундаментальном модуле. Фундаментальный модуль – это неизолированный фрагмент, структурные элементы которого принадлежат определенной части объема элементарной ячейки кристалла, соответствующей объему фундаментальной области пространственной группы. Фундаментальный модуль формально является минимальной структурной единицей [5].

Относительно компактными и симметричными являются базовые модули, составленные из наборов фундаментальных модулей и имеющие определенный центральный атом. Набор базовых модулей – индивидуальная характеристика каждого структурного типа, он определяет его модулярный спектр.

Алгоритм выбора модуля заданного структурного типа для комбинаторного модулярного дизайна должен включать следующие процедуры:

- 1) определение модулярных характеристик структурного типа по его кристаллографическому описанию,
- 2) анализ закона упаковки характеристического базового модуля и идентификация универсального закона упаковки модулей в вероятных модулярных структурах,
- 3) анализ вариантов целенаправленного изменения кристаллохимической топологии базовых модулей без изменения их состава,
- 4) выбор наиболее вероятного варианта неизолированного и достаточно компактного асимметричного модуля для последующего модулярного дизайна [13].

На примере ряда структурных типов, основанных на кубической плотнейшей упаковке атомов, проведено описание их модулярных характеристик – фундаментального и базовых модулей, а также модуля, с помощью которого может быть получено определенное многообразие модулярных структур, родственных исходному «материнскому» типу [14–19].

В [20–22] предложена система символического описания структур на основе информации об их структуре (структурные коды), происхождении и эволюции развития и формирования (генетические коды). Структурные коды предназначены для идентификации и систематизации структурных типов кристаллов, генетические коды – для выявления особенностей формирования структурного типа и соответствующего ему многообразия модулярных структур, для идентификации структурных модулей – генераторов вероятных модулярных структур, для выявления взаимосвязей геометрических и топологических свойств генератора и аналогичных свойств соответствующих ему модулярных структур.

Структурные коды. Структурные коды 3D n-периодических структур могут быть представлены следующим образом:

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

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

где $BM^{(b)}(G_0^3)$ – состав базового модуля с указанием степени неизолированности b нецентральных атомов и его локальной симметрии G_0^3 , $\|CP\|$ – матрица кодов пространственной упаковки модулей, LC – решеточный комплекс, в соответствии с образом которого данные модули упакованы в ячейке структуры с симметрией G_n^3 , $MMD^{(K,b)}$ – состав не центросимметричного компактного и используемого для модулярного дизайна модуля с указанием его компактности K , степени неизолированности нецентральных атомов b и локальной симметрии, $\Sigma(LC)_i$ – совокупность решеточных комплексов, занятых модулями MMD и модульными блоками из них в ячейке i -й модулярной структуры с симметрией G_n^3 .

Информационные коды 3D структур предназначены для идентификации структурного типа веществ, формализации топологических преобразований структур с использованием сети известных генетических взаимосвязей между ними, выявления новых генетических взаимосвязей между структурами на основе анализа топологических свойств базовых модулей, определения структурных модулей для модулярного

дизайна, для получения и описания соответствующих им модулярных структур.

Генетические коды структур. Символьное описание генетического кода структуры в общем случае можно представить следующим образом:

$$R_3^3 \{G(M^{(k,b)})\} [T(\Sigma(LC)_i)],$$

где $G(M^{(k,b)})$ – описание генератора структуры с помощью геометрических и топологических характеристик фрагмента M ; $T(\Sigma(LC)_i)$ – топология взаимного позиционирования модулей, представленная как совокупность занятых ими решеточных комплексов $\Sigma(LC)_i$.

В качестве основы для формирования локальной структуры для соответствующей группы модулярных структур может быть выбран модуль M с определенной конфигурацией, симметрией G_0^3 и топологией граничных элементов. Процедура первой стадии формирования локальной структуры определяется соответствующим законом транскрипции $T_{||i||,m}: R_{loc} = R_0^3(T_{im})$, а процедура размножения данной локальной структуры в 3D пространстве с образованием модульной структуры R_3^3 – эволюционным законом $E_{||k||}$:

$$R_3^3 = R_{loc}(E_k) = R_3^3(T_{im}, E_k).$$

Если символьное описание кода локальной структуры

$$R_{loc} = R_0^3(T_{im}) = R_0^3\{M(G_0^3)(||i||,m)\},$$

то совместное действие законов транскрипции и эволюции – в виде кода 3D трижды периодической модулярной структуры:

$$R_3^3 = R_3^3\{M(G_0^3)(||i||,m, ||k||)\} [\Sigma(LC)_i(G_3^3(z))].$$

Здесь приняты следующие обозначения: $||i||$ – матрица индексов ветвления модуля M , которая определяется его конфигурацией и топологией. В случае прямоугольных ячеек структурированного 3D пространства возможные ветвления определяются количеством его вершин (i_v), ребер (i_r) и граней (i_g), т.е. $||i|| = (i_v, i_r, i_g)$. $m [0,1,2,\dots]$ – целочисленный индекс, характеризующий размерный параметр локальной структуры, $||k||$ – матрица индексов ветвления вторичных ядер, изоморфная матрице индексов ветвления $||i||$.

Установлено, что для каждого варианта разбиения пространства симметрия $G_3^3(z)$ образующихся по законам транскрипции и эволюции полиэдрических модулярных структур $R_3^3(T_{im}, E_k)$ и характеристики занятых решеточных комплексов находятся во взаимно однозначном соответствии. При значениях параметра m больше 1 возможно образование локальных структур,

которые содержат пустые пространственные ячейки, которые на стадии трансляции приводят к образованию микропористых модулярных структур. Упаковки модулей в беспористых и некоторых микропористых структурах соответствуют кодам их упаковки, представленной матрицей $||CP||$ структурного кода.

Модулярное строение наноструктур

В [23, 24] с учетом принципа модулярного строения наноструктур рассмотрены вопросы выбора модуля для модулярного дизайна и алгоритм комбинаторного моделирования. В качестве структурного модуля предложены совокупности атомов, расположенные в вершинах полигонов. Полигоны являются одними из хорошо известных универсальных оптимумов в 2D пространстве. В 3D пространстве аналогичную роль выполняют полиэдры, грани которых представляют собой выпяченные полигоны. Представители обоих видов универсальных оптимумов являются достаточно компактными образованиями. В структурной кристаллографии и структурной неорганической химии они известны давно как неизолированные фрагменты атомных сеток или полиэдрических слоев огромного множества кристаллических структур [25–27].

В [28] сформулированы принципы формирования детерминистических наноструктур на поверхности и в объеме 3D объектов. Методом комбинаторного модулярного дизайна сконструированы вероятные 1D одноперидические $L_{\{Pg\}(T)}$ и 2D дважды перидические наноструктуры $P_{\{\Sigma\{Pg\}(T)\}}$ из топологически идентичных полигонов и соответствующие им плоские $C_{\{Pg\}(T)}$ и объемные (циклические $C_{\{P\}(T)}$ и винтовые $S_{\{P\}(T)}$) наноструктуры [23, 24]. Информационные коды наноструктур представлены трехпозиционной символьной записью вида: $N_{\{\Sigma\{P\}(T)\}}$. На первой позиции (N) стоит символ, характеризующий разновидность наноструктуры, например: L (линейная), C (циклическая) или S (спиральная) – для одномерно-перидических наноструктур и их производных, P (плоская) или Су (цилиндрическая) – для 2D дважды перидических наноструктур и их производных. Символами ($\Sigma\{P\}$) обозначена информация о геометрии N-гонов в определенной $\{P\}$ -комбинации (полигонов $\{Pg\}$ или полиэдров $\{Ph\}$), выполняющих в данной наноструктуре роль модуля. Последняя позиция – кристаллохимическая топология полигонов или полиэдров, образующих наноструктуру [24].

В качестве основы для формирования локальной 2D наноструктуры для соот-

ветствующей группы модулярных наноструктур может быть выбран модуль M с определенной конфигурацией полигона, симметрией G_0^2 и топологией граничных элементов. По аналогии с R_3^3 структурами процедура первой стадии формирования локальной наноструктуры определяется соответствующим законом транскрипции $T_{\|i\|,m} : R_{loc} = R_0^2(T_{im})$, а процедура размножения данной локальной структуры в 2D пространстве с образованием модулярной структуры R_2^2 – эволюционным законом $E_{\|k\|}$:

$$R_2^2 = R_{loc}(E_k) = R_2^2(T_{im}, E_k).$$

Если символьное описание кода локальной структуры

$$R_{loc} = R_0^2(T_{im}) = R_0^2\{M(G_0^2)(\|i\|,m)\},$$

то совместное действие законов транскрипции и эволюции – в виде кода 2D дважды периодической модулярной структуры:

$$R_2^2 = R_2^2\{M(G_0^2)(\|i\|,m, \|k\|)\} [\Sigma(LC)_i(G_2^2(z))].$$

Здесь приняты следующие обозначения: $\|i\|$ – матрица индексов ветвления модуля M , которая определяется его конфигурацией и топологией. В случае прямоугольных ячеек структурированного 2D пространства возможные ветвления определяются количеством его вершин (i_v) и ребер (i_r), т.е. $\|i\| = (i_v, i_r)$. $m [0,1,2,\dots]$ – целочисленный индекс, характеризующий размерный параметр локальной 2D наноструктуры, $\|k\|$ – матрица индексов ветвления вторичных ядер, изоморфная матрице индексов ветвления $\|i\|$.

Сформулированные принципы модулярного строения кристаллических и наноразмерных фаз были использованы при интерпретации свойств поверхности композиционных покрытий [29–45].

Выводы

Сформулированы принципы модулярного строения 3D структур кристаллов и возможных наноструктурных фрагментов, на основе которых разработаны методы комбинаторного и итерационного модулярного дизайна 3D структур кристаллов, а также 1D и 2D наноструктур. Разработана и предложена система функциональных символьных представлений моделируемых структур с помощью информационных (структурных и генетических) кодов, характеризующих особенности строения и вероятные процессы образования модулярных 2D и 3D структур.

Список литературы

1. Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. – М.: УРСС, 2003. – 376 с.

2. Krivovichev S.V. // Acta Cryst. A, 2004. – V. 60. – P. 257–262.

3. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. // Кристаллография, 2005. – Т. 50, № 5. – С. 788–796.

4. Shevchenko V.Ya., Mackay A.L. // Glass Phys. Chem., 2008. – V. 34, № 1. – P. 1–8.

5. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.

6. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 264 с.

7. Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. Crystallography of modular structures. IUC Oxford Science Publications. – 2008. – 370 p.

8. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи соврем. Естествознания. – 2012. – № 9. – С. 74–77.

9. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 1(20). – Часть 2. – С. 32–33.

10. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 1(20). – Часть 2. – С. 33–35.

11. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания. – 2014. – № 4. – С. 102–104.

12. Иванов В.В., Таланов В.М. // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 3. – С. 385–398.

13. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 980–990.

14. Иванов В.В., Таланов В.М. // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34, № 4. – С. 528–567.

15. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. – 1992. – Т. 33, № 3. – С. 137–140.

16. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журнал структурной химии. 1992. – Т.33. – № 5. – С.96-102.

17. Ivanov V.V., Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol.(a). – 1990. – V. 122, № 2. – P. K109–112.

18. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. – 1996. – № 1. – С. 67–73.

19. Иванов В.В., Таланов В.М. // Соврем. наукоемкие технологии. – 2014. – № 10. – С. 25–33.

20. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2012. – Т. 3, № 4. – С. 82–100.

21. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журн. структурн. химии. – 2013. – Т. 54, № 2. – С. 354–376.

22. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Таланов В.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2011. – № 2. – С. 63–68.

23. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2011. – Т. 2, № 3. – С. 121–134.

24. Иванов В.В., Таланов В.М. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика, 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 72–107.

25. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия – М.: МГУ, 1987. – 276 с.

26. 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.

27. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия – М.: Наука, 1975. – 336 с.

28. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2014. – № 7. – С. 96–99.

29. Беспалова Ж.И., Смирницкая И.В., Иванов В.В., и др. // Журн. прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – Вып.2. – С. 244–248.

30. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. // Журн. прикладной химии, 2009. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 797–802.

31. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2006. – 112 с.
32. Щербаков И.Н. Иванов В.В. и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.
33. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // *Соврем. наукоемкие технологии*. – 2013. – № 5. – С. 21–24.
34. Иванов В.В. // *Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2013. – № 10(3). – С. 493.
35. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // *Соврем. наукоемкие технологии*. – 2013. – № 4. – С. 26–29.
36. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // *Соврем. наукоемкие технологии*. – 2013. – № 4. – С. 30–33.
37. Дерлугян П.Д., Иванов В.В., Иванова И.В. и др. // *Соврем. наукоемкие технологии*. – 2013. – № 5. – С. 25–28.
38. Иванов В.В. // *Успехи соврем. естествознания*. – 2013. – № 7. – С. 82–84.
39. Иванов В.В. // *Успехи соврем. естествознания*. – 2013. – № 7 – С. 85–87.
40. Иванов В.В. // *Успехи соврем. естествознания*. – 2013. – № 8 – С. 131–133.
41. Иванов В.В. // *Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies*, 2013. – № 8–1. – С. 65–66.
42. Иванов В.В. // *Успехи соврем. естествознания*. – 2014. – № 5. – С. 146–149.
43. Ivanov V.V. // *International journal of experimental education*, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 58–59.
44. Ivanov V.V. // *International journal of experimental education*, 2014. – № 4. – Part 2. – P. 59–60.
45. Балакай В.И., Иванов В.В. // *Евразийский Союз Ученых / Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)*. – М., 2014. – № 7. – Часть 1. Технические науки. – С. 60–61.