

УДК 548.0:531.7,532.74

**УГЛОВЫЕ ИНВАРИАНТЫ И ЛОКАЛЬНЫЙ ПОРЯДОК В СТРУКТУРАХ ВЕЩЕСТВ**

© 2008 Д.Л. Тытик\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва**Статья поступила 25 декабря 2007 г.**С доработки — 31 января 2008 г.*

Предложен метод анализа модельных структур кристаллов на основе расчета сферических координат нормалей к граням симплексов симплицального разбиения Делоне системы точек (атомов). Нормали к граням симплексов разбиения Делоне кристаллической структуры характеризуют структуру на локальном уровне. Рассмотрен алгоритм построения инварианта кристаллической структуры — кристаллического модуля. Построены кристаллические модули для гексагонального и кубического льдов.

**Ключевые слова:** кристаллический модуль, разбиение Делоне.

**ВВЕДЕНИЕ**

Развитие нанотехнологий предполагает знание о способе самоорганизации структуры вещества, особенно в диапазоне нескольких нанометров, когда происходит зарождение новой фазы. Локальный подход, развитый в работах отечественных ученых, является эффективным теоретическим принципом поиска и выделения в структуре минимального количества атомов, характеризующих объемную фазу. Е.С. Федоров ввел в своих работах понятие "кристаллическая молекула" [1]. В дальнейшем Б.Н. Делоне с сотрудниками доказали локальную теорему, в которой сформулирован критерий правильности системы точек (атомов) на основе локальных характеристик (звезда Делоне) [2, 3]. Н.А. Бульенков предложил с кристаллической структурой связывать кристаллический модуль [4, 5], выделение которого в структуре тесно связано с понятием структурного мотива (Н.В. Белов) [6]. В последние годы появились методы дизайна структур [7], особенно в области супрамолекулярной химии [8], для развития которых требуются знания о возможных геометрических способах организации вещества на разных масштабах (от групп атомов до кластеров и структур из кластеров).

В статье рассмотрены геометрические методы анализа локального порядка, основанные на построении угловых характеристик симплицального разбиения Делоне кристаллической структуры. Предложен алгоритм построения кристаллического модуля структуры, который может явиться важной структурной единицей при анализе процессов самоорганизации вещества в модельных экспериментах.

**ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ**

Возможности структурного анализа локального порядка в атомных системах можно расширить, если воспользоваться известным законом кристаллографии Стенона и Роме де Лилля о постоянстве углов между ребрами и гранями данного кристалла. В [9] предложен метод получения угловых характеристик симплексов в симплицальных разбиениях Делоне, в частности, кристаллических структур. Разбиение Делоне на симплексы кристаллической структуры однозначно с точностью до вырожденных случаев, о которых будет сказано ниже. Следовательно, можно предположить, что система углов между гранями симплексов в симплицальном

---

\* E-mail: lmm@phychе.ac.ru

разбиении Делоне структуры кристалла является таким же инвариантом (набор значений углов характеризует данное вещество), как углы между гранями и ребрами макрокристалла этого вещества.

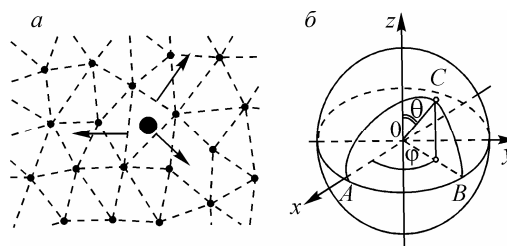
Для произвольной системы точек ровно четыре точки в пространстве определяют пустой шар. В случае кристаллов на поверхности пустого шара может оказаться более четырех точек (атомов) системы, которые составляют вершины некоторого несимплициального многогранника. Такой многогранник называется несимплициальным полиэдром Делоне и может быть разбит на симплексы Делоне. Поскольку такое разбиение можно сделать различными способами, то такие конфигурации точек (атомов) называются вырожденными. В трехмерном пространстве для полиэдра Делоне можно построить  $C_N^4$  различных симплексов, причем в разных конкретных разбиениях может быть различное число симплексов [10]. Отсюда следует, что в кристаллических системах, если специально не договориться об одном и том же способе разбиения на симплексы одинаковых несимплициальных полиэдров Делоне, может возникнуть неоднозначность при описании локального порядка в веществе с помощью набора симплексов.

**Алгоритм получения угловых инвариантов симплициального разбиения Делоне.** Для заданной системы атомов рассчитывается симплициальное разбиение Делоне и анализируется ориентация всех симплексов в пространстве. Каждая кристаллическая система имеет конечный набор симплексов разного сорта (в общем случае симплексы могут отличаться по форме), которые будут иметь конечный набор различных ориентаций. В случае жидкости, очевидно, ориентации симплексов Делоне могут быть самые различные, а число разных симплексов может сравниться с общим числом симплексов разбиения Делоне выбранного фрагмента модельной системы.

Для количественного анализа пространственной ориентации симплекса используются векторы нормалей к граням симплекса (рис. 1, *a*). Декартовы координаты вектора нормали легко вычисляются по формулам аналитической геометрии через координаты атомов, образующих грань. Симплициальное разбиение дает нам эту информацию для всех граней симплексов Делоне. Следующим шагом мы переходим от декартовых координат векторов нормалей  $(x_i, y_i, z_i)$  к сферическим  $(\rho_i, \varphi_i, \theta_i)$ . При этом используются формулы сферической тригонометрии, связывающие углы и противолежащие им дуги сферического треугольника. Ориентация сферического треугольника всегда выбирается такой, как на рис. 1, *b* (*i*-я нормаль к грани симплекса лежит на отрезке  $OC$ ). Тогда угол  $\theta_i$  измеряется между вектором *i*-й нормали и осью  $Z$  используемой декартовой системы координат, а угол  $\varphi_i$  — между осью  $X$  данной системы и проекцией вектора нормали на плоскость  $XY$  (см. рис. 1, *b*). Для удобного представления получаемой информации сферические координаты векторов нормалей "проектируются" на поверхность цилиндра с последующим разрезанием по образующей цилиндра и разворачиванием цилиндрической поверхности на плоскость. В результате в координатах  $(\varphi, \theta)$  получается диаграмма угловых величин симплициального разбиения Делоне данной структуры.

Построим симплициальные разбиения Делоне структур гексагонального (пространственная группа  $P6_3/mmc$ ) и кубического (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ) льдов с учетом только атомов кислорода и сопоставим этим разбиениям угловые диаграммы (рис. 2). Вид этих угловых диаграмм зависит от установки кристалла, причем конечное число точек на угловых диаграммах определяется тем, что часть симплексов находится в параллельном положении. Высокая симметрия в расположении точек на угловых диаграммах определяется тем, что при по-

Рис. 1. Двумерное симплициальное разбиение Делоне фрагмента произвольной структуры (*a*): жирная точка указывает положение геометрического центра системы точек, стрелками показаны векторы нормалей к граням одного из симплексов разбиения; ориентация сферического треугольника  $ABC$  в прямоугольной системе координат (*b*): прямая  $OC$  совпадает с единичной нормалью к грани некоторого симплекса



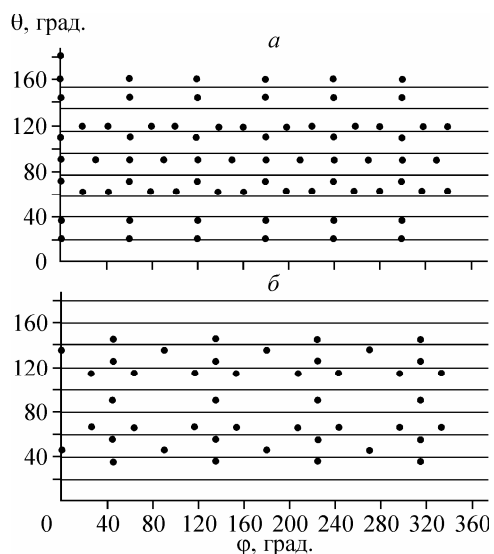


Рис. 2. Угловые диаграммы симплицальных разбиений гексагонального (а) и кубического (б) льдов.

По оси абсцисс откладывается азимутальный угол, по оси ординат полярный угол сферических координат нормалей к граням симплексов (сферические координаты  $\varphi$  и  $\theta$  "спроецированы" на цилиндрическую поверхность, которая развернута на плоскость)

строении симплицального разбиения Делоне кристаллической структуры всегда подбирается фрагмент структуры такого размера, чтобы возник комбинаторно полный набор симплексов. При этом в разбиении одинаковых полиэдров Делоне, расположенных в разных местах кристаллического фрагмента, возникает полный набор из  $C_N^4$  симплексов возможных для данного полиэдра Делоне и получается симметричный узор, характерный для точечных групп полиэдров Делоне разных сортов.

**Алгоритм построения кристаллического модуля.** Наличие конечного числа точек на угловых диаграммах позволяет поставить задачу поиска минимального числа симплексов, которые формируют вид диаграмм. Эти симплексы можно выделить с помощью вспомогательного построения, на котором изображаются центры пустых шаров соответствующего разбиения Делоне структуры. На рис. 3 представлено по две проекции (с целью исключения заслоненных позиций) центров пустых шаров Делоне для структур гексагонального (см. рис. 3, а, б) и кубического (з, д) льдов, причем при построении симплицального разбиения использованы только атомы кислорода молекул воды. Введем понятие неэквивалентных по трансляции пустых шаров. Для этого на множестве пустых шаров определим отношение эквивалентности. Два пустых шара являются эквивалентными, если соответствующие им симплексы (или полиэдры Делоне) трансляционно эквивалентны, возможно, с точностью до операции симметрии некоторой точечной группы. Причем необходимо учитывать, что в симплекс могут входить атомы разного сорта.

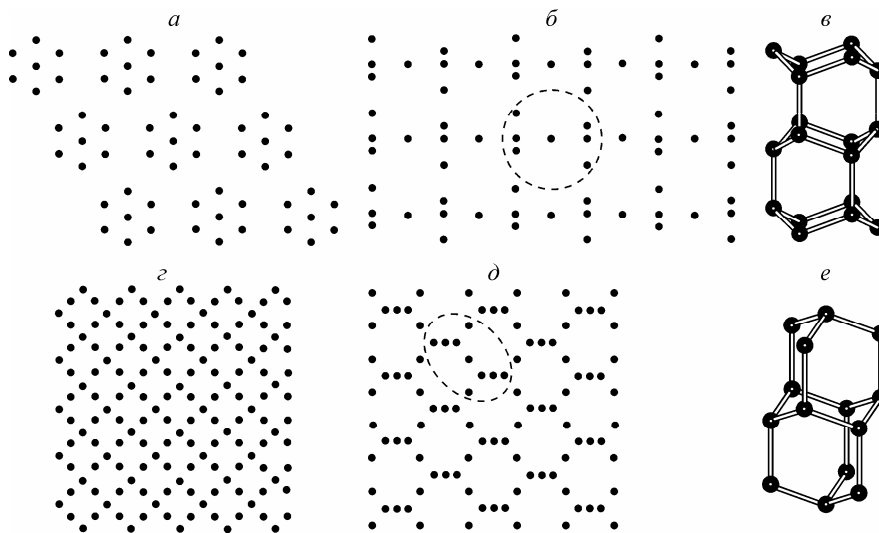


Рис. 3. Проекция центров пустот в симплицальных разбиениях Делоне структур гексагонального (а, б) и кубического (з, д) льдов. Пунктирными линиями (б, д) выделены системы пустот, соответствующие неэквивалентным по трансляции симплексам в структурах. Кристаллические модули гексагонального (в) и кубического (е) льдов

Пользуясь этим понятием, можно найти такую проекцию центров пустых шаров, на которой выделяются группы центров шаров неэквивалентных по трансляции (см. рис. 3, б, д). Поскольку каждому пустому шару из выделенной группы соответствует, по крайней мере, один симплекс, то можно всегда восстановить полный набор атомов лежащих на поверхности соответствующих пустых шаров. Следует особо оговорить случай несимплициальных полиэдров Делоне в кристаллической структуре, так как для них центры пустых шаров соответствующих симплексов сливаются в один центр при графическом представлении. Этот случай можно легко разрешить алгоритмически, сохраняя массивы координат нумерованных центров пустых шаров и соответствующие им координаты вершин симплексов (атомы). После этого останется исключить лишние атомы, поскольку каждый атом может принадлежать сразу нескольким симплексам. Выделенный таким способом набор неэквивалентных по трансляции пустых шаров иногда называют "обобщенной пустотой" структуры, а множество атомов, лежащих на их поверхности, — "кристаллическим модулем" [4, 5]. На рис. 3 приведены кристаллические модули структуры гексагонального (б) и кубического (в) льда. Симплициальные разбиения кристаллических модулей могут состоять из набора как разных симплексов, так и симплексов, эквивалентных по некоторой точечной группе.

Кристаллический модуль гексагонального льда состоит из симплексов нескольких сортов с объемами примерно 2,7, 4,5 и 8 Å<sup>3</sup>. Чтобы различить симплексы разного сорта, использованы индексы формы [10, 11], характеризующие отклонение симплекса от идеальных в форме тетраэдра или квартоктаэдра. Эти индексы вычисляются по формулам:  $T = \sum_{i=j} (l_i - l_j)^2 / 15l_0^2$

и  $O = \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m}} (l_i - l_j)^2 / 10l_0^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5l_0^2$ , где  $l_i$  и  $l_j$  есть длины ребер данного симплекса;

$l_0$  — средняя длина его ребер;  $l_m$  — длина максимального ребра симплекса для случая октаэдра. С помощью вычисления индекса октаэдричности выделим разные по форме симплексы в структуре гексагонального льда. С этой целью построим график зависимости объема симплекса от индекса октаэдричности, на котором видно, что модуль гексагонального льда содержит симплексы восьми сортов (рис. 4, а). Индекс тетраэдричности дает то же значение для числа разных индексов, но некоторые из них имеют близкие значения (см. рис. 4, б). Симплициальное разбиение кристаллического модуля гексагонального льда показано на рис. 4, в.

Аналогичные построения можно провести для кристаллического модуля кубического льда, который состоит из симплексов с объемами 2,7 и 10,7 Å<sup>3</sup>.

Симплициальное представление кристаллических модулей можно использовать для формирования локального инварианта кристаллической структуры. Действительно, если взять в расчет только внешние нормали теперь уже к граням модуля, то число точек на угловой диаграмме будет соответствовать числу граней модуля. Добавляя к этой характеристике набор уг-

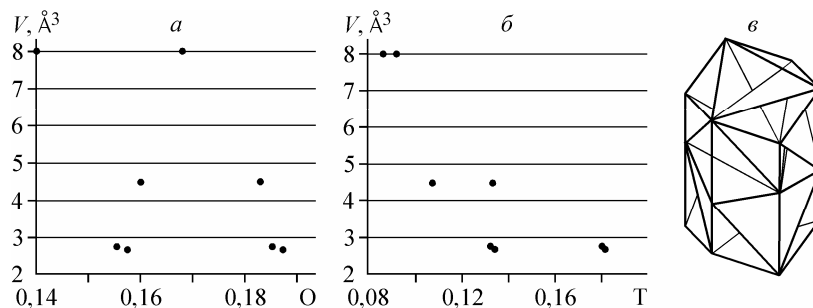


Рис. 4. Объемы симплексов кристаллического модуля гексагонального льда в зависимости от индексов октаэдричности (а) и тетраэдричности (б) слагающих его симплексов. Симплициальное представление кристаллического модуля гексагонального льда (в)

лов между внешними нормальными к граням модуля, получим локальные величины, характеризующие "морфологию" кристаллического модуля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дальнейшее развитие рассмотренного метода предполагает установление границ его применения. Предложенный способ анализа локального порядка кристаллических структур может послужить удобным инструментом при развитии кристаллохимической классификации веществ. Конечно, строение реальных кристаллических веществ не всегда может быть адекватно представлено системой Делоне, достаточно упомянуть, например, структуры силикатов и многочисленные способы их классификации. Наличие алгоритма построения угловых диаграмм (азимутальные и полярные углы нормалей к граням симплексов разбиения Делоне кристаллической структуры) может способствовать поиску кристаллического модуля любой кристаллической структуры, при этом необходимо учитывать локальное окружение (звезда Делоне). Развитие этого метода особенно актуально при изучении процессов структурообразования в численных экспериментах, поскольку предложенный подход позволяет, например, определять начало появления областей кристалличности при моделировании процессов кристаллизации. Дополнительное знание о локальной (модульной) геометрической организации вещества важно для развития теоретических основ нанотехнологии, поскольку появляется возможность выделения в твердом теле однозначного, в приведенном выше смысле, кластера (кристаллического модуля) и проведения с ним численных экспериментов.

Автор выражает благодарность Н.А. Бульенкову, В.И. Кузьмину, В.П. Волошину, Г.Г. Маленкову, Н.Н. Медведеву и Ю.И. Наберухину за обсуждение работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32479).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов. Основные работы. – М.: Изд-во АН СССР, 1949.
2. Делоне Б.Н., Долбиллин Н.П., Штогрин М.И., Галулин Р.В. // Докл. АН СССР. – 1976. – **227**. – С. 19 – 21.
3. Долбиллин Н.П. // Там же. – **230**. – С. 516 – 519.
4. Бульенков Н.А. // в сб. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Физика тв. тела. – 1998. – Вып. 1. – С. 19 – 30.
5. Bulienkov N.A. In: «Quasicrystals and Discrete Geometry». The Fields Institute Monographs, 10, p. 67 – 134. / Ed. by J. Patera. Amer. Mathem. Soc., Providence, R.I. (1998).
6. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. – М.: Изд-во АН СССР, 1947.
7. Современные проблемы физической химии. – М.: Изд. дом "Граница", 2005.
8. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998.
9. Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 130.
10. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
11. Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I. // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – **94**. – P. 402 – 406.