

УДК 548.12 + УДК 548.1 + УДК 548.0

ОБОСНОВАНИЕ ПОНЯТИЯ "КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ"

Н. А. Бульенков

Институт физической химии РАН, Москва

Для понимания механизма самоорганизации кристаллов необходимо введение понятия, которое однозначно связывало бы элементарные геометрические причины образования структур и одновременно отражало бы энергетику межатомного взаимодействия, целиком определяющего дальний порядок. Геометрические условия существования правильной системы точек (ПСТ) в структуре кристалла в наиболее общем виде проанализированы в рамках (R, r) системы Делоне [1], в которой межатомное расстояние $\geq r$, а радиус сферы, описанной вокруг пустоты максимального размера, $\leq R$. С помощью пучков (R, r) системы, не являющихся решеткой кристалла, состоящей из одной или двух ПСТ, (например ГЦК, ГПУ кристаллические упаковки, алмаз, лонсдейлит и др.) нетрудно выделить по I или по I и II координационным сферам минимальные по размерам фрагменты кристаллических структур, полностью их характеризующих [2]. Но уже для кристаллов состава $A_m B_n$ ($m \neq n$), в которых атомы A и B скоординированы разными способами, выбор (R, r) пучков неопределенный, так как пучки, в центре которых находятся атомы A или B, будут различные, хотя каждый из них характеризует, но не полно, структуру. Даже в структурах кристаллов состава AB, в которых у атомов A и B координационные числа равны, а их координационные полиэдры могут различаться, как в структуре NiAs (FeS), существует два различных типа (R, r) пучков, хотя морфология макроформы (огранка) у кристалла одна и та же. Таким образом, существует разрыв в локальном и глобальном описаниях строения кристалла путем выделения минимального кластера в виде (R, r) пучка, определяющего строение кристалла на всех уровнях, хотя сама (R, r) система как способ наиболее полного и общего анализа атомных структур не имеет альтернативы. Кроме того, использование только (R, r) пучков не позволяет ответить на один из важнейших вопросов кристаллографии, явно связанный с локальным подходом — "почему 501-й атом находит свою позицию?" [3]. Следовательно, (R, r) система должна допускать возможность "геометрической переформулировки" минимального кластера, определяющего ее свойства и, очевидно, состав на локальном и глобальном уровнях, а также должна обладать возможной полнотой и однозначностью описания обоих уровней.

Цель этой статьи заключается в том, чтобы показать, что ранее введенное автором понятие "кристаллический модуль" [4-7] является именно такой "переформулировкой", не противоречащей свойствам (R, r) системы, и орга-

нически связанной с такими понятиями, как "решетка", "структурный мотив" Н. В. Белова [8] и "кристаллическая молекула" Е. С. Федорова [9], также имеющими прямое отношение к этой проблеме. Затем на основе понятия "кристаллического модуля" на примере трехмерных структур, в которых атомы имеют тетраэдрическую и икосаэдрическую симметрию, и двумерных структур с пентагональной симметрией атомов (иерархические мозаики), удалось выделить "бинарный параметр", имеющий определенный энергогеометрический смысл при характеристике межатомного взаимодействия атомов в этих структурах. Этот параметр полностью определяет процесс модульной самоорганизации дальнего порядка в периодических и аперiodических структурах [10].

В связи с введением понятия "кристаллический модуль" стало возможным модульное обобщение кристаллографии на основе дисклинационного и диспирационного преобразования жестких оболочек исходных кристаллических модулей структур с определенной симметрией атомов в модули регулярных структур искривленных пространств постоянной кривизны [10]. Преобразованные модули неевклидовых структур можно регулярным образом вложить в евклидово пространство, но только частично, целиком его не заполняя [4-8, 10]. Возможность только локального вложения фрагментов неевклидовых структур в трехмерное евклидово пространство обусловлена тем, что все эквивалентные межатомные связи могут сохраняться в них почти равными и прямыми только в сфере; диаметр которой не превышает двух диаметров преобразованных кристаллических модулей [10]. Для этих параметрических (некомбинаторных) модульных структур уже сейчас можно вполне очертить поля охвата (их реализации):

а) фрактальные структуры связанной воды — как формообразующие составляющие во всех естественных гетерогенных биосистемах [5-7, 10] и в искусственных биомиметических молекулярных нанокомпозитах;

б) материалы с квазикристаллическим дисконтинуальным строением, определяющим их уникальные свойства [10, 11];

в) кооперативные бимодульные солитоноподобные конфигурационные дефекты в совершенных алмазоподобных кристаллах [12, 13];

г) полимодульные аморфные тела, характеризующиеся модульно неупорядоченным строением [4, 10].

1. Кристаллический модуль (структура, симметрия, свойства)

Совокупность всех расстояний от данного атома до ближайших (I или II координационные сферы для простых структур) можно представить в виде звезды векторов смежности, которую можно вписать в сферу радиуса $2R$. Полную совокупность полиэдров Делоне вокруг точки системы, в которые можно "вписать" пустые шары, характеризует звезда Делоне. Обе звезды для структуры ГЦК представлены на рис. 1а, б, причем видно, что в ГЦК имеется

три типа неэквивалентных полиэдров Делоне (рис. 1б) (октаэдр и два сорта тетраэдров, различающихся по их ориентации относительно четырех осей C_3 звезды Делоне с общей кубической симметрией). Если эти три "неэквивалентных" полиэдра Делоне объединить в один общий параллелепипед в виде ромбоэдра (рис. 1в), то в его центре всегда будет находиться не центральный атом звезды Делоне или (R, r) пучка, а обобщенная пустота в виде эллипсоида.

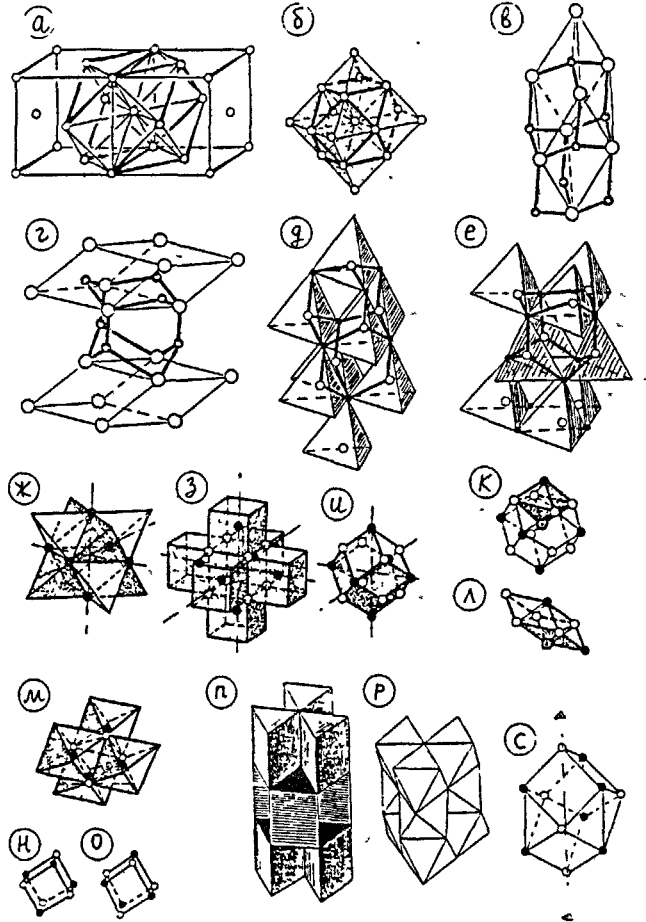


Рис. 1. (R, r) система Делоне ГЦК плотнейшей кристаллической упаковки, структурные мотивы и модули кристаллов, производных от кубической и гексагональной плотнейших упаковок: а) звезда векторов смежности ГЦК упаковки; б) звезда "пустых" полиэдров Делоне в ГЦК упаковке; в) ромбоэдрический модуль ГЦК структуры, образованный тремя полиэдрами Делоне разных сортов; модуль структуры алмаза на его основе; г) модуль структуры лонсдейлита, построенный на основе ромбоэдрического модуля ГПУ упаковки; д) структурный мотив алмаза (сфалерита) [8], е) структурный мотив лонсдейлита (вюртцита) [8]; ж, з) структурные мотивы структуры флюорита в полиэдрах F (ж) и Ca (з) [8]; и) модуль структуры флюорита; к) заселение октаэдрической пустоты в модуле CaF_2 , соответствующее образованию структуры BiF_3 ; л) модуль структуры BiF_3 ; м) структурный мотив $NaCl$ [8]; н, о) левый и правый модули структуры $NaCl$; п, р) структурные мотивы $NiAs$ в полиэдрах $As(p)$ и $Ni(p)$ [8]; с) модуль структуры $NiAs$.

Все вершины трех объединенных полиэдров Делоне будут находиться только в вершинах этого ромбоэдра, который к тому же является ячейкой решетки, построенной на кратчайших трансляциях в ГЦК. Если к каждому атому в узлах ячейки этой решетки ГЦК упаковки добавить еще атомы одной такой же ПСТ (на рис. 1в показана в виде мелких кружков), что соответствовало бы образованию структуры алмаза, то в образовавшемся комплексе можно выделить "параллелепипедальную" трехмерную замкнутую петлю (модуль), образованную шестью внешними и одним внутренним замкнутым гексациклами — двумерными модульными петлями (на рис. 1б эта петля в структуре алмаза выделена толстыми линиями) [7, 10]. Этот модуль трансляционно (по $1/2\langle 110 \rangle$) повторяется в структуре алмаза, однозначно определяет ее и может быть, в отличие от (R, r) пучков, выбран только одним образом, не являясь, однако, ячейкой решетки. Ячейка ромбоэдрической решетки ГЦК, из которой выведен модуль алмаза, одновременно является модулем — трехмерной замкнутой петлей, не содержащей внутри себя никаких атомов и образованной замкнутыми двумерными петлями. Таким же образом из ромбоэдрического модуля ГПУ, в которой он не является ячейкой решетки, можно вывести модуль гексагональной разновидности алмаза — лонсдейлита (рис. 1е). Для структур, производных от ГЦК и ГПУ (NaCl, NiAs, CaF₂, BiF₃), также однозначно можно построить их модули, добавляя к исходным атомам в узлах ромбоэдрического модуля этих упаковок атомы других ПСТ, заполняющие соответствующие пустоты. Более наглядно эти же модули можно выделить по определяющим эти структуры "структурным мотивам" в полиэдрическом изображении, положенным Н. В. Беловым в основу классификации структур, производных от плотнейших упаковок [8]. Там, где это возможно, структурные мотивы акцентируют внимание на обобщенных пустотах (полостях) структуры, что делает их удобными для выделения замкнутой оболочки модульной петли, заключающей эту полость, регулярно повторяющуюся в структуре. Для этого необходимо ко всем вершинам пустого полиэдра в структурном мотиве добавить атомы в центрах всех заселенных полиэдров, окружающих пустой полиэдр. Затем надо соединить все атомы вновь образовавшегося комплекса новыми ребрами; в результате образуется новый полиэдр, иногда с неплоскими гранями, соответствующими, как в молекулах, только реальным связям, но всегда в виде жестко связанной оболочки трехмерной модульной петли. Но как и (R, r) пучки, мотивы структур $A_m B_n$, а также состава АВ с разными координационными полиэдрами тоже будут различными (мотивы CaF₂ на рис. 1е, ж и NiAs на рис. 1п, р). Кристаллические модули этих структур (рис. 1и и 1с) выделяются указанным способом однозначно и не зависят от выбора сорта полиэдров в структурном мотиве. Заселение октаэдрических пустот в структуре CaF₂ соответствует образованию структуры BiF₃ и заселению центра ромбододекаэдрического модуля флюо-

рита (рис. 1и), из которого можно выделить модуль ViF_3 в виде искаженного ромбоэдра (на рис. 1л светлые кружки — F_I , темные — Vi , с точкой — атом F_{II}). В мотиве NaCl пустой тетраэдр окружен по всем граням заселенными октаэдрами (рис. 1м). Добавляя к четырем атомам Cl в вершинах пустого тетраэдра четыре атома Na в центрах октаэдров, получаем замкнутую модульную петлю в виде куба, ребра которого совпадают с направлениями ребер ячейки решетки, но по величине вдвое меньше. Наличие в структуре NaCl двух сортов незаселенных тетраэдров по их ориентации относительно осей C_3 приводит к образованию двух сортов (левый и правый) модулей с точечной симметрией $G_{0(M)}^3 - \bar{4}3m$ (рис. 1н, о), которые "связаны" в структуре NaCl зеркальными плоскостями симметрии, параллельными $\{100\}$. Повторное отражение левого модуля относительно смежной грани правого модуля соответствует параллельному переносу левого модуля на величину трансляции.

Формирование модуля в структуре NiAs (FeS) возможно на основе разных пустых полиэдров: тригональных призм и тригональных бипирамид из двух тетраэдров (рис. 1п, р, соответственно), но в итоге обоим мотивам соответствует один модуль ($G_{0(M)}^3 - D_{3h}$) (рис. 1с). Нетрудно убедиться, что все модули (рис. 1в, г, и, л, н, о, с) являются полиэдрами и вписываются в сферу радиуса меньше $4R$, а их точечная симметрия либо соответствует точечной группе симметрии кристалла (рис. 1и), либо является ее подгруппой.

Грани полиэдрических кристаллических модулей соответствуют двумерным минимальным модульным петлям атомных сеток важнейших граней. Двумерные петли модулей алмаза и лонсдейлита в виде гексациклов с конформациями "кресло" и "ванна" определяют атомное строение граней $\{111\}$ в кристаллах алмаза и $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$ в лонсдейлите. Грани модулей кристаллов NaCl соответствуют петлям сеток граней $\{100\}$; а в кристаллах NiAs — петлям сеток граней гексагональной призмы и тригональной бипирамиды. Нормали граней модулей соответствуют направлениям нормалей граней кристалла, модульными петлями которых они являются. Цепочки атомов, общие для двух граней модуля, являются повторяющимися фрагментами атомных рядов ребер пересечения соответствующих граней кристалла. Поэтому модули, заполняющие кристаллическое пространство, можно транслировать по направлениям осей зон (ребер) важнейших граней, соответствующих наиболее крупным каналам в структуре кристалла. Следовательно, в любой пространственной группе кристалла можно всегда выделить симморфную модульную пространственную группу, являющуюся либо подгруппой федоровской группы, либо совпадающую с ней. С модульным строением кристаллов связана стабильность стехиометрического состава кристаллов, так как состав модулей всегда соответствует стехиометрии с учетом числа вершин, занятых атомами разных сортов, и способа сочленения вершин модуля в структуре кристалла. В кристаллах АВ число вершин разного сорта в модулях одинако-

во, если вершины модулей, занятые неэквивалентными атомами, принадлежат в структуре кристалла одинаковому числу модулей (сфалерит, вюртцит, NaCl и т. д.).

В модуле NiAs количество вершин, занятых атомами Ni и As, различное (6 и 5 соответственно на рис. 1с, б), так как вершины с атомами Ni одновременно принадлежат шести, а вершины с атомами As — пяти модулям. Таким образом, модуль можно рассматривать как кристаллическую квазимолекулу, полиэдрическая форма которой определяет микро- и макростроение, а также состав кристалла. Роль параллелоэдрических кристаллических молекул важна в кристаллографии, так как способствовала развитию понятия "решетка кристалла" и кристаллохимического анализа Е. С. Федорова — единственного метода исследования атомной структуры кристалла в дорентгеновский период развития кристаллографии. Е. С. Федоров [9] выделяет в кристалле параллелоэдрические кристаллические молекулы с характерным для каждой структуры размещением атомов. Эти параллелоэдры он рассматривает "как части пространства, принадлежащие отдельным кристаллическим молекулам", но "эти кристаллические молекулы являются чем-то отличающимся от химической молекулы" и "представляют собой подлинные строительные кирпичики кристаллического вещества и, естественно, определяют сингонию, также как и его симметрию" [9]. Параллельный перенос таких параллелоэдрических молекул может осуществляться только "грань к грани". Из процитированного очевидна преемственность понятий "модуля" и федоровской "кристаллической молекулы"; различия заключаются лишь в деталях. Одно из наиболее существенных различий состоит в том, что в ряде гемисимморфных и асимморфных кристаллов не все грани их модулей попарно параллельны, как это должно быть в федоровских параллелоэдрах. Поэтому такие модули не могут целиком заполнить все пространство, но тем не менее, контактируя друг с другом только по параллельным граням, модули охватывают своими вершинами все атомы структуры. Это существенно расширяет набор модульных полиэдров по сравнению с пятью возможными типами федоровских параллелоэдрических кристаллических молекул, целиком заполняющих пространство.

Таким образом, с учетом современных знаний об атомной структуре кристаллов, кристаллический модуль можно определить как кристаллическую квазимолекулу, все атомы которой находятся в вершинах модульного полиэдра, однозначно характеризующего микро- и макроструктуру кристалла и его стехиометрию. Модуль как замкнутая трехмерная петля периодически повторяется в кристалле и, в зависимости от симметрии кристалла, либо целиком заполняет все пространство, либо только охватывает своими вершинами все атомы структуры.

Возможные направления линейного распространения модулей в структуре кристалла ("грань к грани") должны совпадать с направлениями танген-

циального роста граней, определяемых векторами бесконечных периодических цепочек сильных связей (ПЦС) в теории структурной морфологии Хартмана [14]. Рассмотрим на примере двух структур (флюорита и рутила) соответствие направлений распределения ("качения") модулей по параллельным граням с направлениями ПЦС в этих кристаллах, выделенных как в [14, 15].

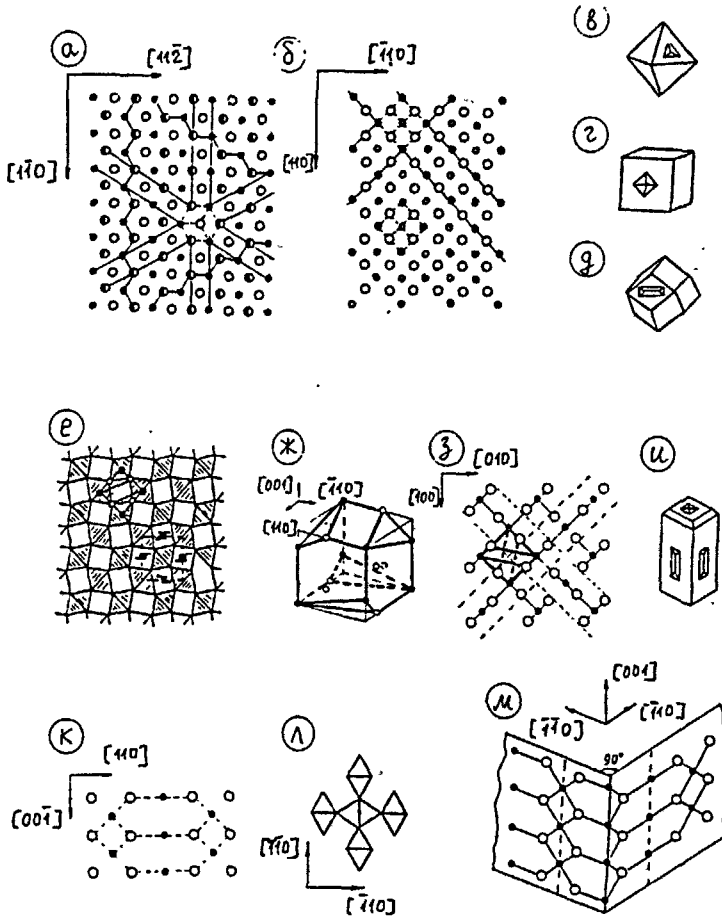


Рис. 2. Модульный рост кристаллов флюорита и рутила, направления периодических цепочек связи (ПЦС) Хартмана [14], ориентация ямок травления на F-гранях: а, б) проекция структуры F-граней флюорита по $[111]$ (а) и $[100]$ (б) с выделенными на ней направлениями "качения" модуля и ПЦС [15] (светлые кружки — атомы F, темные — атомы Ca); в-д) ориентация ямок травления на гранях $\{111\}$ (в), $\{100\}$ (г) и $\{110\}$ (д) относительно ребер этих граней [15]; е) проекция структуры рутила по $[001]$ с выделенным на ней модулем (сплошные линии) и ячейкой решетки (пунктирные), (темные кружки — атомы Ti, светлые — атомы O); ж) модуль структуры рутила; з) проекция структуры рутила по $[001]$ с нанесенными на ней направлениями "качения" модуля (сплошные линии) и векторов ПЦС (пунктирные линии) [14]; и) ориентация ямок травления на гранях кристалла рутила ($\{110\}$, $\{001\}$) [15]; к) двумерные модульные петли атомной сетки грани $\{110\}$ рутила; л, м) взаимное положение перпендикулярных слоев $\{110\}$ в структуре рутила (л) и положение двумерных модульных петель сеток $\{110\}$ в пересекающихся по $[001]$ слоях (м).

"Качение" ромбоэдрического модуля флюорита возможно только по $\langle 110 \rangle$; в слоях граней $\{100\}$ и $\{111\}$ соответственно по двум и по трем этим направлениям. Модуль флюорита на рис. 1а, б выделен пунктиром, а направления его качения показаны параллельными линиями. Очевидно совпадение направления "качения" модуля с ПЦС. Направления ПЦС в наиболее явной форме проявляются в четко различимых ребрах травления и ступеньках роста F и S граней [15], но при травлении образование и развитие ямок травления легче наблюдать и контролировать, чем образование ступенек роста этих граней в процессе роста. Ребра ямок травления соответствуют направлениям "качения" модулей и ПЦС, что видно по совпадению ребер ямок травления с направлениями $\langle 110 \rangle$ на кристаллах флюорита с октаэдрическим, кубическим и ромбододекаэдрическими габитусами (рис. 1в-д).

На проекции структуры рутила по $[001]$ выделены ячейка решетки (пунктиром) и модуль (сплошными линиями) (рис. 2е). В полиэдре модуля рутила (рис. 2ж) имеется три пары параллельных граней (две по $\langle 110 \rangle$ и одна по $\langle 001 \rangle$), определяющих направление его "качения". В модуле рутила "срезаны" четыре вершины параллелоэдрической тетрагональной призмы (на рис. 2ж показана тонкими линиями), что не позволяет полностью заполнить этим модулем все пространство, но "качение" такого полиэдра по параллельным граням охватывает все атомы структуры. На рис. 2з толстыми линиями показана проекция модуля по $[001]$, тонкими параллельными линиями — направление его "качения" $\langle 110 \rangle$ в плоскости (001) , которые совпадают с направлениями ПЦС в этой плоскости рутила [14] (пунктирные линии). Грани (110) кристалла рутила являются F-гранями, так как соответствуют двум возможным в этих плоскостях направлениям "качения" модуля (по $[001]$ и по $\langle 110 \rangle$), что подтверждается ориентацией ребер ямок травления на гранях (001) и (110) кристалла рутила по $[001]$ и $\langle 110 \rangle$ (рис. 2и).

В ряде кристаллов с геми- и асимморфной симметрией не только трехмерные петли не заполняют все пространство, но и двумерные модульные петли не заполняют всю плоскость атомной сетки граней $\{110\}$, а только охватывают все атомы своими вершинами. В сетках $\{110\}$ рутила ($P4/mnm$) можно выделить два сорта петель (рис. 2к), но только большие трипараллелогональные петли, охватывающие все атомы этой сетки, являются модульными. Кроме того, эти модульные петли не входят целиком в призматические грани трехмерного модуля $G_0^3 - \bar{4}$, пересекая друг друга пополам во взаимно перпендикулярных гранях модуля. Положение пересекающихся сеток $\{110\}$ в структуре рутила показано на рис. 2л; положение двух других ребер модуля, параллельных $[001]$, выделено на рис. 2м пунктирными линиями.

"Качение" модулей в структурах высокосимметричных кристаллов реализуется только по элементам симметрии II порядка ($m, 2, \bar{1}$). Повторная операция "качения" модуля по одному из этих элементов симметрии соответ-

ствуется его параллельному переносу в направлении "качения", потому что в модулях, так же, как и в федоровских параллелоэдрах, плоскости, центр и оси симметрии проходят либо через их центральные точки, либо совпадают с их поверхностями, соответствующими параллельным граням [9]. Естественно, что размещение этих элементов симметрии в модуле обусловлено их положением в пространственной группе и самого модуля в кристалле.

2. Бинарные параметры, определяющие самоорганизацию модульных структур, в том числе и кристаллов

Алгоритм однозначного выделения модуля и направлений его "качения" в структуре еще не позволяет понять механизма ее самоорганизации, определяемого только межатомными взаимодействиями. Следовательно, должны существовать бинарные энерго-геометрические параметры, характеризующие межатомные взаимодействия и определяющие условия полной стыковки (перколяции) всех связей в двух- и трехмерных замкнутых модульных петлях. Роль полностью замкнутых модульных петель важна в образовании как самих стабильных структур, так и обратных связей, необходимых для управления любым самоорганизующимся процессом [16]. Реальность существования таких бинарных параметров и их роль в самоорганизации детерминированных структур можно показать на примере высокосимметричных тетраэдрических структур (алмаз, лонсдейлит и унитарный кластер связанной воды в биологических структурах) [7, 10]. Атомы в этих структурах занимают частные положения с симметрией T_d и T , а симметрия всех межатомных связей — групп пересечения локальных орбит симметрии атомов в направлении связи соответствует в алмазе $\bar{3}m$, в лонсдейлите $\bar{6}m2$, в структуре связанной воды — 32. Первые две группы симметрии характеризуются фиксированными значениями торсионных углов связи θ (60° и 0° соответственно), а в третьей θ может изменяться в пределах $0^\circ < \theta < 60^\circ$. Изменения торсионных углов θ тетраэдрических связей непосредственно порождены изменением их энергии [17], следовательно, угол θ является энерго-геометрическим параметром тетраэдрических связей.

Далее покажем, что полная стыковка тетраэдрических связей в замкнутые двух- и трехмерные модульные петли возможна только при определенных фиксированных значениях θ . Поэтому данный параметр в дальнейшем был положен в основу классификации всех регулярных модульных структур, включая и кристаллические [7].

В семнадцатиатомных (R, r) пучках всех регулярных тетраэдрических структур, ограниченных первой и второй координационными сферами (рис. 3а-в), возможны только три значения бинарного параметра θ : 0° , $\sim 38^\circ$ и 60° , при которых может быть полная стыковка всех тетраэдрических связей в последующих сферах. Изменение расстояний r_j (в условных единицах) от

одного из двенадцати атомов II координационной сферы до остальных одиннадцати в зависимости от значения торсионного угла θ связей четырех атомов I сферы с центральным атомом (R, r) пучков показано на рис. 3г [18]. Жирные линии на нем соответствуют двукратному наложению кривых $r_{ij}(\theta)$.

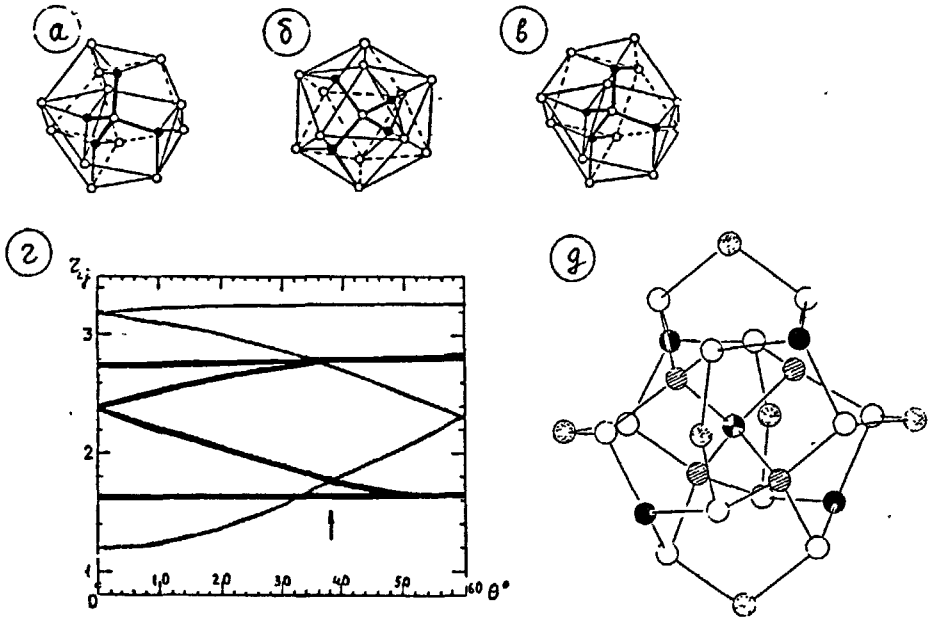


Рис. 3. Инвариантные бинарные параметры, определяющие самоорганизацию тетраэдрических кристаллических (алмаз, лонсдейлит) и некристаллических (параметрические структуры связанной воды) модульных структур: а-в) семнадцатиатомные кластеры (R, r) пучков Делоне с детерминированными значениями бинарных параметров в виде торсионных углов (θ), соответствующих структурам: лонсдейлита, $\theta = 0^\circ$ (а), модульных структур связанной воды, $\theta \approx 38^\circ$ (б), алмаза, $\theta \approx 60^\circ$ (в); г) характер изменения межатомных расстояний (r_{ij}) во второй координационной сфере семнадцатиатомного (R, r) пучка при изменении значения θ [18] (толстые линии соответствуют двукратно совмещающимся кривым $r_{ij}(\theta)$); д) структура Т-узла — фрактального аналога тетраэдрического атома и центрального фрагмента структуры политопа $\{3, 3, 5\}$, "декорированного" тетраэдрическими атомами

Достаточность единственного значения бинарного параметра θ для самоорганизации структур алмаза (60°) и связанной воды ($\sim 38^\circ$) проявляется в том, что в этих структурах центр и двойная ось симметрии (соответственно) каждую связь делят пополам и в них имеются двумерные модульные петли только одного типа ("кресло" в алмазе и "твист-ванна" в структурах связанной воды): Для самоорганизации лонсдейлита или льда 1Н нужны два значения параметра θ (0° и 60°), чему соответствуют два типа двумерных модульных петель в их сетках: $\{0001\}$ — "кресло" (60°) и $\{11\bar{2}0\}$ — "ванна" (0°).

Полному замыканию связей в двумерные петли в (R, r) пучке с параметром $\theta = 38^\circ$ соответствует основной структурный элемент связанной воды — Т-узел (рис. 3д), состоящий из 27 молекул воды (общая симметрия Т-23 [6, 7, 10]). Он является самым симметричным кластером, который возможен в природе. Все его 26 атомов (27-й в центре) являются вершинами четырех платоновых тел (два тетраэдра, октаэдр и икосаэдр), связанных между собой практически одинаковыми связями с почти равными валентными углами (на рис. 3д выделены все четыре типа атомов, соответствующих вершинам разных платоновых тел с треугольными гранями). Т-узел является фрактальным аналогом тетраэдрического атома в самоподобных фрактальных структурах связанной воды с масштабами подобия [10]

$$M_i^j = (3 \cdot j \cdot \varphi + 1)^i,$$

где i, j — порядок и ступень подобия, а $\varphi = 1.618$.

Кроме того, Т-узел является фрагментом структуры "тетраэдрически декорированного" четырехмерного икосаэдра — политопа {240} [20], структуру которого можно еще рассматривать и как комбинацию из пяти взаимопроникающих икосаэдров. Но из них только один входит целиком в кластер, а остальные четыре недостроены (по 9 вершин из 12). Это подтверждает неевклидову природу структуры основного элемента всех параметрических структур связанной воды, локально совместимую с трехмерным евклидовым пространством. Этот элемент можно не только вложить в евклидово пространство, но и распространить его в нем регулярным образом в виде одномерных (P6₃22) и двумерных (P6₂22) кристаллов [7, 10], а также в виде самоподобных фракталов [6, 7].

В менее симметричных и более сложных структурах бинарные параметры самоорганизации межатомных связей в замкнутые двух- и трехмерные модульные петли выделить гораздо труднее, но тем не менее они существуют. Это подтверждается тем, что в кристаллах силикатов разных типов и самого разного состава установлена выделенность значений углов Si-O-Si в кремнийкислородных радикалах в области 139° , а в тетраэдрических модификациях кремнезема значения углов Si-O-Si чаще встречаются 147° и 180° . Кроме того, в структуре β -кварца изменение угла Si-O-Si возможно только на 5° (от 147° до 152°) во всем температурном интервале существования этой фазы [20]. Очевидно, должен быть еще один бинарный параметр самоорганизации петель в радикалах силикатов, по всей вероятности, в виде угла поворота одного из тетраэдров $\{SiO_4\}$ относительно другого тетраэдра по Si-O связи.

Таким образом, модульная самоорганизация кристаллов и других детерминированных структур, управляемая бинарными параметрами, характеризующими межатомные взаимодействия в структуре, напоминает процесс "вязания" замкнутых двумерных петель. Эти петли, в свою очередь, образуют

трехмерные петли со всеми состыкованными связями. Образование новых петель начинается только после завершения всех недостроенных петель на общих с новыми петлями связях. Формально это соответствует "качению" модуля в направлении его параллельных граней. Минимальная толщина растущего слоя граней кристалла (F и S) не может превышать размера модуля в одном из его измерений, так как элементарный процесс послойного роста кристалла всегда завершает только одну модульную петлю и тем самым сохраняет стехиометрию состава растущего кристалла. В [10] показана возможность распространения модульных представлений на аперриодические структуры (квазикристаллы и аморфные тела), которые можно рассматривать как комбинаторные полимодульные структуры с весьма ограниченным набором возможных модулей. Именно полимодульностью и модульной неупорядоченностью аморфных тел неэлементарного состава определяется их локальная неоднородность по химическому составу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делоне Б. Н.; Долбиллин Н. П.; Штогрин М. И., Галиулин Р. В. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 19.
2. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 134 с.
3. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
4. Бульенков Н. А. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1392.
5. Бульенков Н. А. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 422.
6. Бульенков Н. А. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 1. С. 155.
7. Бульенков Н. А. // Биофизика. 1991. Т. 36. № 2. С. 181.
8. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР. 1947. 236 с.
9. Федоров Е. С. Симметрия и структура кристаллов. Основные работы. М.: Изд-во АН СССР. 1949. 630 с.
10. Boulienkov N. A. The Fields Institute Monograph Series. ed J. Patera: Amer. Math. Soc., Providence R. J. 1998. Vol. 10. P. 73.
11. Бульенков Н. А., Крапошин В. С. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 23. С. 1.
12. Бульенков Н. А. // ДАН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 605.
13. Осипьян Ю. А., Негрий В. Д., Бульенков Н. А. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1987. Т. 51. № 9. С. 1458.
14. Хартман П. // В сб. Рост кристаллов. Т. VII, часть 1. М.: Наука, 1967. С. 8.
15. Хелман Р. Б. Растворение кристаллов. Л.: Недра. 1979. 272 с.
16. Хейс Д. Причинный анализ в статистических исследованиях. М.: Финансы и статистика. 1981. 254 с.
17. Eliev E. L., Allinger N. L., Andual S. J., Morison G. A. Conformational Analysis. J. Willey and Sons. Inc., New York, London, Sidney, 1965.
18. Yasushi Ish. // Tech. Rep. ISSP. Ser. A, 1987. № 1881. P. 58.
19. Moseri R., Vincenzo D. P., Sadoc J. F., Brodsky M. H. // Phys. Rev. B., 1985. V. 32. № 6. P. 3974.
20. Луба Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир. 1988. 410 с.