

А.В. Малеев

# Структура кристаллов и квазикристаллов

Математическое и компьютерное  
моделирование периодических и  
квазипериодических структур



**Palmarium**  
academic publishing

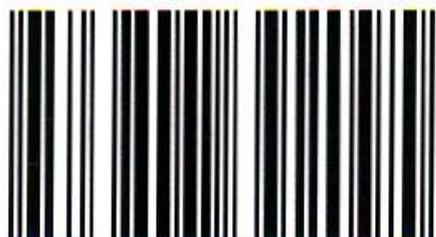
## Структура кристаллов и квазикристаллов

Предложен новый подход к анализу и построению разбиений и упаковок, основанный на представлении элементов разбиения или упаковки дискретными моделями - поликубами (в двумерном случае полимино). В рамках этого подхода разработан алгоритм перебора всех возможных вариантов периодических упаковок заданного набора поликубов с заданным коэффициентом упаковки или всех возможных периодических разбиений пространства на поликубы с заданным объемом фундаментальной области. Разработаны новые алгоритмы генерации кристаллических структур молекулярных кристаллов для молекул с известной молекулярной структурой, основанные на методе дискретного моделирования упаковок. Алгоритмы реализованы в комплексе компьютерных программ предсказания кристаллических структур. Предложена относительно простая геометрическая модель послойного роста разбиений, упаковок и графов связности. Модель позволяет исследовать наиболее общие закономерности ростовых процессов в периодических, квазипериодических и случайных структурах. Разработана слабая и сильная параметризации двумерного квазипериодического разбиения, построенного на основе фрактала Розы, с использованием которых исследован ряд свойств разбиения Розы.



**А.В. Малеев**

Малеев Андрей Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой общей и теоретической физики Владимирского государственного университета. Сфера научных интересов: кристаллография, физика кристаллов.



978-3-8473-9209-5

**А.В. Малеев**

**Структура кристаллов и  
квазикристаллов**

**Математическое и компьютерное  
моделирование периодических и  
квазипериодических структур**

**Palmarium Academic Publishing**

**Imprint (only for USA, GB)**

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek: The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this works is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher: Palmarium Academic Publishing is a trademark of:

LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany  
Phone +49 681 3720-310, Fax +49 681 3720-3109  
Email: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Printed in the U.S.A.

Printed in the U.K. by (see last page)

**ISBN: 978-3-8473-9209-5**

Copyright © 2012 by the author and LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG and licensors

All rights reserved. Saarbrücken 2012

**Только для России и стран СНГ**

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Изображение на обложке предоставлено: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Издатель: Palmarium Academic Publishing is a trademark of:

LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG  
Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Germany  
Телефон +49 681 3720-310, Факс +49 681 3720-3109  
Email: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Напечатано в России

**ISBN: 978-3-8473-9209-5**

**АВТОРСКОЕ ПРАВО** ©2012 принадлежат автору и LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG и лицензиарам  
Все права защищены. Saarbrücken 2012

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | 11 |
| 1.1. Периодические разбиения и упаковки пространства.....  | 17 |
| 1.1.1. Упаковки одинаковых шаров и их плотность .....  | 18 |
| 1.1.2. Упаковки тел произвольной формы.....  | 21 |
| 1.1.3. Разбиения пространства на многогранники .....   | 25 |
| 1.1.4. Использование разбиения Вороного-Дирихле в кристаллохимии ..  | 30 |
| 1.1.5. Разбиения плоскости на невыпуклые фигуры на примере разбиений на полимино .....   | 36 |
| 1.1.5.1. Проблема пересчета полимино.....  | 36 |
| 1.1.5.2. Некоторые обобщения полимино .....  | 39 |
| 1.1.5.3. Разбиения плоскости на полимино .....   | 39 |
| 1.2. Методы предсказания структур молекулярных кристаллов .....  | 43 |
| 1.2.1. Геометрическая модель кристалла .....   | 44 |
| 1.2.2. Расчет энергии кристаллической решетки методом атом-атомных потенциалов .....   | 45 |
| 1.2.3. Современные методы предсказания кристаллических структур .....  | 47 |
| 1.2.3.1. Формирование молекулярных кластеров .....   | 49 |
| 1.2.3.2. Кластеры, полученные преобразованиями симметрии.....  | 49 |
| 1.2.3.3. Формирование пробных элементарных ячеек .....   | 51 |
| 1.2.4. Тесты "вслепую" предсказания кристаллических структур, проводимые Кембриджским центром кристаллографических данных..... | 57 |
| 1.3. Модели роста.....   | 59 |
| 1.3.1. Термодинамика процесса образования кристалла.....   | 63 |
| 1.3.2. Модели роста кристалла.....   | 65 |
| 1.3.2.1. Косселевская модель растущего кристалла .....   | 65 |
| 1.3.2.2. Периодические цепи связей.....  | 68 |
| 1.3.2.3. Сложности ступенчатой концепции роста .....   | 69 |
| 1.3.3. Абстрактные математические модели роста.....  | 70 |
| 1.3.3.1. Примеры глобальных вероятностных моделей роста.....   | 71 |
| 1.3.3.2. Примеры локальных вероятностных моделей роста.....  | 73 |
| 1.3.3.3. Примеры детерминированных моделей роста.....  | 74 |
| 1.3.3.4. Модель роста <i>FPP</i> ( <i>First Passage Percolation</i> ).....   | 77 |
| 1.3.3.5. Модель порогового роста.....  | 79 |
| 1.3.4. Координационные последовательности .....  | 80 |
| 1.4. Квазипериодические разбиения .....  | 83 |
| 1.4.1. Подходы к построению квазипериодических разбиений .....   | 85 |
| 1.4.1.1. Локальные правила в квазипериодических разбиениях .....   | 85 |

|  |     |
|--|-----|
| 1.4.1.2. Метод дефляции-инфляции и подстановочный метод .....  | 87  |
| 1.4.1.3. Самоподобные разбиения с фрактальными границами ..... | 88  |
| 1.4.1.4. Метод $n$ -сеток или преобразования дуальности .....  | 89  |
| 1.4.1.5. Методы, основанные на проектировании .....            | 90  |
| 1.4.1.6. Модельные множества .....                             | 92  |
| 1.4.2. Некоторые свойства квазипериодических разбиений .....   | 95  |
| 1.4.2.1. Функция сложности и форсинг .....                     | 96  |
| 1.4.2.2. Симметрия квазикристаллов .....                       | 98  |
| 1.4.2.3. Дифракция на квазикристаллах .....                    | 101 |
| 1.5. Заключение .....  | 103 |

## **ГЛАВА 2. Математический аппарат метода дискретного**

|  |            |
|--|------------|
| <b>моделирования молекулярных упаковок в кристаллах .....</b>  | <b>106</b> |
| 2.1. Понятие $n$ -мерного упаковочного пространства .....  | 106        |
| 2.2. Простейшие свойства УП .....  | 110        |
| 2.3. Критерий упаковки поликубов .....   | 112        |
| 2.3.1. Критерий существования периодической упаковки с одним поликубом на фундаментальную область решетки трансляций .....                   | 112        |
| 2.3.2. Критерий существования периодической упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область решетки трансляций .....  | 113        |
| 2.4. Симметрия упаковочных пространств .....   | 114        |
| 2.4.1. Независимые УП .....  | 114        |
| 2.4.2. Группы точечной симметрии УП .....  | 117        |
| 2.4.3. Пространственные симметричные преобразования $n$ -мерных УП .....   | 120        |
| 2.4.3. Пространственная симметрия двумерных УП 10-го порядка .....   | 123        |
| 2.4.4. Связь симметричных свойств УП и упаковок поликубов в этом УП .....  | 124        |
| 2.4.5. Поиск периодических высокосимметричных подсистем при помощи пространственных симметричных преобразований УП .....                     | 125        |
| 2.5. Кодировка периодических упаковок поликубов .....  | 127        |
| 2.6. Алгоритм перебора всех возможных периодических разбиений плоскости на полимино с заданным числом клеток в фундаментальной области ..... | 130        |
| 2.7. Расчет вариантов периодических упаковок полимино в плоскости .....  | 133        |
| 2.7.1. Алгоритм перебора вариантов периодических упаковок с одним трансляционно-независимым полимино .....                                   | 134        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.7.2. Алгоритм перебора вариантов периодических упаковок с несколькими трансляционно-независимым полимино .....  | 135        |
| 2.8. Заключение .....   | 140        |
| <b>ГЛАВА 3. Предсказание структур молекулярных кристаллов методом дискретного моделирования молекулярных упаковок.....</b>  | <b>142</b> |
| 3.1. Общие принципы построения алгоритмов предсказания кристаллических структур методом дискретного моделирования.....  | 143        |
| 3.2.1. Аппроксимация молекул при генерации одноорбитных гомомолекулярных структур.....  | 147        |
| 3.2.2. Аппроксимация молекул при генерации гетеромолекулярных структур.....   | 148        |
| 3.3. Перебор всех возможных вариантов упаковок поликубов с заданным коэффициентом упаковки .....  | 151        |
| 3.3.1. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 1$  | 152        |
| 3.3.2. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии   | 152        |
| 3.3.3. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии.....   | 154        |
| 3.3.4. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 2$ , если молекулы кристаллографически независимы .....   | 155        |
| 3.3.5. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 4$ , если трансляционно-независимые молекулы попарно связаны центром инверсии, а centrosymmetric пары осью второго порядка или плоскостью симметрии ..... | 156        |
| 3.4. Расчет моделей кристаллических структур, соответствующих найденным вариантам упаковок поликубов .....  | 157        |
| 3.5. Энергетическая оптимизация полученных моделей кристаллических структур .....   | 160        |
| 3.6. Энергетический и геометрический сравнительный анализ с целью разбиения модельных кристаллических структур на классы, отвечающие существенно различающимся моделям.....   | 162        |
| 3.6.1. Энергетические гистограммы .....   | 162        |

|  |     |
|--|-----|
| 3.6.2. Программа геометрического сравнения .....   | 164 |
| 3.7. Аprobация предложенных алгоритмов генерации кристаллических структур .....  | 165 |
| 3.8. Применение метода дискретного моделирования для решения проблемы локализации разупорядоченных сольватных молекул .....                      | 167 |
| 3.8.1. Расчет матрицы УП.....  | 168 |
| 3.8.2. Аппроксимация молекул основного мотива и сольватной молекулы поликубами .....   | 169 |
| 3.8.3. Проверка критерия упаковки и расчет координат атомов сольватной молекулы .....  | 170 |
| 3.8.4. Определение положения разупорядоченных сольватных молекул в кристаллической структуре 3-гидроксиметилбицикло[3.3.1]нонан-2-он-7-ола ..... | 171 |
| 3.9. Заключение .....  | 175 |

#### **ГЛАВА 4. Модель послойного роста в разбиениях, упаковках и графах**

|  |     |
|--|-----|
| .....  | 178 |
| 4.1. Понятие послойного роста разбиений и упаковок .....   | 178 |
| 4.1.1. Отношение соседства фигур упаковки .....  | 180 |
| 4.1.2. Форма послойного роста упаковки .....   | 181 |
| 4.1.3. Граф связности упаковки и его послойный рост .....  | 182 |
| 4.1.4. Алгоритм послойного роста графов.....   | 184 |
| 4.2. Многогранник послойного роста периодических графов .....  | 185 |
| 4.2.1. Свойства многогранника послойного роста периодических графов .....  | 186 |
| 4.2.2. Алгоритм построения многогранника послойного роста периодических графов .....   | 187 |
| 4.2.3. Спектры многогранников роста реальных кристаллических структур, полученные накладыванием ограничений на граф связности..... | 189 |
| 4.2.4. Оценка устойчивости молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах.....   | 196 |
| 4.2.5. Многогранники послойного роста, полученные кластеризацией..   | 203 |
| 4.3. Послойный рост случайных графов.....  | 205 |
| 4.3.1. Построение случайного графа. ....   | 206 |
| 4.3.2. Вероятностная мера случайных графов.....  | 208 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.3.3. Кривая роста .....  | 209        |
| 4.3.4. Оценки снизу и сверху формы роста $\gamma$ .....  | 210        |
| 4.4. Заключение .....  | 214        |
| <b>ГЛАВА 5. Двумерное квазипериодическое разбиение Рози и его</b>  |            |
| <b>свойства</b> .....  | <b>216</b> |
| 5.1. Построение двумерного квазипериодического разбиения Рози....  | 216        |
| 5.2. Построение разбиения Рози с помощью разложения натуральных чисел по последовательности Трибоначчи .....   | 219        |
| 5.3. Точки Рози и слабая параметризация разбиения Рози.....  | 220        |
| 5.4. Сильная параметризация разбиения Рози .....   | 223        |
| 5.5. Послойный рост разбиения Рози.....  | 225        |
| 5.5.1. Вершинные геодезические отображения.....  | 227        |
| 5.5.2. Вычисление координат вершин восьмиугольника роста <i>Pol</i> .....                                      | 229        |
| 5.5.3. Секторные скорости послойного роста разбиения Рози .....  | 230        |
| 5.5.4. Квазипериоды послойного роста разбиения Рози .....  | 233        |
| 5.6. Функция сложности и форсинг разбиения Рози.....   | 235        |
| 5.6.1. Функция сложности и разбиения множества параметров .....  | 236        |
| 5.6.2. Асимптотическое поведение функция сложности разбиения Рози.....   | 238        |
| 5.6.3. Форсинг разбиения Рози.....   | 239        |
| 5.7. Вершины разбиения Рози.....   | 241        |
| 5.8. Фрактальная структура границ разбиения Рози .....   | 245        |
| 5.9. Симметрия подобия разбиения Рози .....  | 249        |
| 5.9.1. Полугруппы подобия разбиения Рози.....  | 249        |
| 5.9.2. Центры преобразований подобия разбиения Рози .....  | 252        |
| 5.9.3. Построение ядра и элементарной границы разбиения Рози с помощью композиции преобразований подобия ..... | 254        |
| 5.9.3.1. Построение ядра <i>Nucl</i> .....   | 255        |
| 5.9.3.2. Построение фрактальной границы $\gamma$ .....   | 256        |
| 5.9.4. Центры подобия и ростки.....  | 257        |
| 5.9.5. Орбиты полугруппы $H(h_0, h_1)$ .....   | 260        |
| 5.10. Построение разбиения Рози как сечения трехмерного периодического разбиения.....                          | 264        |
| 5.10.1. Определение разбиения <i>Til</i> <sup>3D</sup> .....   | 265        |

|   |     |
|---|-----|
| 5.10.2. Сечения разбиения $Til^{3D}$ и их параметризации .....  | 269 |
| 5.10.3. Центросимметричные сечения разбиения $Til^{3D}$ .....   | 271 |
| 5.10.3. Использование разбиения $Til^{3D}$ для оценки сверху формы<br>послойного роста разбиения Розы ..... | 274 |
| 5.11. Заключение .....  | 277 |
| <b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ</b> .....   | 280 |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....   | 324 |

### Принятые сокращения

МДМ – метод дискретного моделирования упаковок;

УП – упаковочное пространство;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

VD-разбиение – разбиение Вороного-Дирихле;

ПВД – полиэдр Вороного-Дирихле;

СП – система поликубов.

## ВВЕДЕНИЕ

Геометрические проблемы заполнения пространства фигурами и разбиения пространства на фигуры были в центре внимания кристаллографии практически с момента ее зарождения. Геометрический анализ возможных периодических разбиений позволил Е. С. Федорову разработать теорию симметрии кристаллических структур [1], составляющую основу современной практической кристаллографии. На принципе плотной упаковки, предложенном Н. В. Беловым [2] для исследования структур ионных кристаллов и металлов и обобщенном А. И. Китайгородским [3] на молекулярные кристаллы, базируется большинство современных методов кристаллохимического анализа. Геометрическая модель роста кристалла присоединением параллельных молекул-многогранников была использована Р. Ж. Гаюи для объяснения законов ограничения кристаллов [4]. Важным этапом в понимании наиболее общих закономерностей строения твердых тел явилось введение Б. Н. Делоне  $(r, R)$ -системы точек [5], представляющей собой обобщенную модель структуры конденсированного состояния вещества. Для исследования топологических особенностей  $(r, R)$ -систем точек было предложено использовать разбиение Вороного-Дирихле [6] и триангуляцию Делоне [7], являющиеся взаимно дуальными.

Геометрический аспект кристаллографии продолжает развиваться. Существует ряд нерешенных фундаментальных геометрических задач, связанных с периодическими разбиениями и упаковками. До сих пор не перечислены все топологические типы изоэдрических (правильных) разбиений трехмерного пространства на стереоэдры (в двумерном случае эта задача решена Делоне [8]). Даже нормальные трансляционные разбиения на параллелоэдры перечислены только для размерностей  $n \leq 4$ . Менее изучены разбиения на невыпуклые фигуры. Немногочисленные результаты получены для разбиений плоскости на полимино, полигексы и полиамонды [9,10]. Еще более сложной и неизученной является задача о плотнейших упаковках. Даже для шаров одинакового радиуса в трехмерном пространстве эта

задача была решена всего несколько лет назад. Для произвольных выпуклых тел до сих пор не найдено никаких общих методов построения плотных упаковок. Что касается упаковок невыпуклых фигур, то с точки зрения математики практически никаких значимых результатов не получено.

Последние десятилетия все большее значение приобретают исследования распределения электронной плотности в кристалле, полученной в результате прецизионного рентгеновского эксперимента или квантово-химического расчета. В связи с этим возникают новые геометрические и топологические задачи анализа трехмерной функции  $\rho(x, y, z)$ . Так в модели кристалла, предложенной Р. Бейдером [11], реальный физический смысл приобретает такое первоначально чисто геометрическое понятие как атомный домен – область пространства, ограниченная поверхностью нулевого потока  $\nabla\rho(x, y, z) = 0$ . Координационные связи атомов, а значит и координационное число, определяются критическими точками типа (3,-1) на поверхности атомного домена.

Открытие и исследование модулированных кристаллов [12], а затем и квазикристаллов [13] требует разработки новых подходов к описанию строения и симметрии их структур. Удобными моделями для разработки математического аппарата и изучения наиболее общих особенностей таких структур являются квазипериодические разбиения. Полной теории строения таких разбиений пока не существует, поэтому вызывает интерес разработка новых подходов к методам их построения и исследования. Используемые в настоящее время методы расшифровки и уточнения квазикристаллов и модулированных кристаллов основываются на представлении этих структур в виде проекции в трехмерное пространство фрагментов периодических структур в пространствах большей размерности, поэтому практическую значимость приобретает  $n$ -мерная кристаллография с  $n > 3$  и, в частности, исследование многомерных периодических разбиений.

В последние годы активизируется интерес исследователей к предсказанию кристаллических структур – априорному определению возможных

вариантов кристаллических структур для молекул с известной геометрией. Этот интерес объясняется рядом фундаментальных и прикладных проблем, в решении которых могут быть использованы алгоритмы предсказания. Например, существование таких явлений, как кристаллический полиморфизм [14], твердофазные фазовые переходы [15] и химические реакции в твердом теле [16,17] напрямую зависят от самой возможности существования различных кристаллических структур одного и того же химического соединения. К прикладным аспектам можно отнести поиск новых полиморфных фаз лекарственных соединений [18], высокоплотных энергетических веществ [19], новых нелинейно-оптических материалов [20]. Следует отметить перспективность использования априорного предсказания кристаллических структур в качестве метода решения фазовой проблемы в рентгеновском эксперименте, особенно в порошковой дифрактометрии [21], где традиционные прямые или паттерсоновские методы зачастую оказываются неэффективными из-за ограниченности экспериментальных данных.

Целью настоящей работы является построение и изучение ряда новых математических моделей, методов и алгоритмов исследования кристаллических и квазикристаллических структур.

Исходя из этой цели, в качестве основных направлений исследования были выбраны следующие:

- разработка новых методов и алгоритмов построения и изучения периодических нормальных упаковок невыпуклых многогранников – поликубов – в пространствах произвольной размерности;
- разработка алгоритмов генерации вариантов возможных кристаллических структур, используя известную молекулярную структуру, и создание на этой основе комплекса компьютерных программ предсказания кристаллических структур;
- разработка относительно простой, геометрической модели для изучения наиболее общих закономерностей ростовых процессов;

- исследование новых типов квазипериодических разбиений, которые могут быть использованы в качестве моделей для изучения свойств реальных квазикристаллов.

В работе предложен новый подход к анализу и построению разбиений и упаковок, основанный на представлении элементов разбиения или упаковок дискретными моделями – поликубами. В рамках этого подхода разработан алгоритм перебора всех возможных периодических упаковок заданного набора поликубов с заданным коэффициентом упаковки или всех возможных периодических разбиений пространства на поликубы с заданным объемом фундаментальной области.

Разработаны новые алгоритмы генерации структур молекулярных кристаллов для молекул с известной молекулярной структурой, основанные на использовании метода дискретного моделирования упаковок. Алгоритмы реализованы в комплексе компьютерных программ предсказания кристаллических структур.

Предложена относительно простая, геометрическая модель послойного роста разбиений, упаковок и графов связности. Модель позволяет исследовать наиболее общие закономерности ростовых процессов в периодических, квазипериодических и случайных структурах. Определено понятие формы роста. Для реальных кристаллических структур предложен алгоритм построения многогранника роста в разбиении пространства на молекулярные полиэдры Вороного-Дирихле.

Разработаны слабая и сильная параметризации двумерного квазипериодического разбиения, построенного на основе фрактала Розы [22], с использованием которых изучен ряд свойств разбиения Розы. В частности, исследованы статические и динамические характеристики послойного роста, функция сложности, дифракция, симметрия подобия границ.

В книге выносятся на обсуждение следующие положения.

– Математический аппарат метода дискретного моделирования молекулярных упаковок, обобщенный на пространства произвольной размерности.

сти, позволивший разработать алгоритмы пересчета всех возможных вариантов периодической упаковки заданного набора  $n$ -мерных поликубов с заданным коэффициентом упаковки. В рамках метода дискретного моделирования предложена однозначная кодировка периодических упаковок  $n$ -мерных поликубов, на основе которой разработан алгоритм перебора всех возможных периодических разбиений пространства на поликубы с заданным объемом фундаментальной области.

– На основе метода дискретного моделирования упаковок предложен новый подход к генерации вариантов моделей кристаллических структур в задаче предсказания кристаллических структур с молекулами известной геометрии. Алгоритмы реализованы в комплексе компьютерных программ, который апробирован на ряде кристаллических структур из Кембриджского банка кристаллографических данных [23].

– Для периодических разбиений, упаковок и графов обнаружен самоподобный характер послойного роста. На основе теоремы о полиэдральном росте периодических графов [24] разработан алгоритм расчета формы многогранника роста для любой периодической структуры. Введение в модель послойного роста элемента случайности позволило обнаружить в некоторых случайных двумерных графах самоподобный рост, форма роста которого содержит как прямолинейные, так и криволинейные участки. Форма криволинейных участков совпадает с частью эллипса, полуоси которого вычисляются через вероятность случайных ребер графа.

– Для двумерного квазипериодического разбиения Розы обнаружен самоподобный характер роста этого разбиения с формой роста в виде центральносимметричного восьмиугольника. Сформулирована и доказана теорема о функции сложности, позволившая, в частности, установить квадратичный характер роста функции сложности разбиения Розы. Исследованы особенности дифракции на точках Розы. Обнаружена и описана богатая полугруппа преобразований подобия, переводящих границы разбиения в

себя. Впервые предложен метод построения разбиения Розы с помощью композиций преобразований подобия.

Разработанный на основе метода дискретного моделирования комплекс компьютерных программ может быть использован для решения разнообразных геометрических задач, связанных с разбиениями и упаковками в пространствах любой размерности.

Комплекс программ генерации вариантов кристаллических структур с молекулами известной геометрии может быть использован как для поиска новых полиморфных модификаций известных кристаллических соединений, так и для расшифровки рентгенодифракционных экспериментов в условиях ограниченности экспериментальных данных. Практический интерес представляет разработанный в рамках метода дискретного моделирования алгоритм определения возможных ориентаций разупорядоченной молекулы растворителя, расположенной в пустотах уже определенного из рентгеновского эксперимента основного мотива кристаллической структуры.

## ГЛАВА 1. Литературный обзор

В этой главе рассмотрены проблемы и известные результаты по четырем основным направлениям. Первое направление связано с исследованием разбиений пространства на замкнутые области и упаковками фигур в пространстве. Особое внимание уделено периодическим упаковкам и разбиениям, как объектам, отражающим свойства кристаллических структур. Это объясняется тем, что геометрическое описание кристаллических структур может быть основано как на периодических упаковках (геометрическая модель кристалла Китайгородского), так и периодических разбиениях (разбиения на молекулярные полиэдры Вороного-Дирихле). Принцип плотной упаковки лежит в основе большинства методов предсказания кристаллических структур по известной молекулярной структуре, обзору которых посвящено второе направление. Третье направление рассматривает различные модели ростовых процессов, в том числе классическую модель роста Косселевского кристалла и ряд абстрактных математических ростовых моделей. Четвертое направление рассматривает существующие подходы к определению, построению и исследованию квазипериодических структур, которые, как и кристаллы, обладают дальним порядком, но в отличие от них, не обладают трансляционной симметрией. Такие квазипериодические структуры служат удобной моделью для решения проблемы построения теории строения квазикристаллов.

### 1.1. Периодические разбиения и упаковки пространства

Существует три естественные задачи, возникающие при исследовании расположений геометрических фигур в пространстве: 1) упаковка фигур в пространстве, 2) покрытие пространства фигурами, 3) разбиение пространства на фигуры. *Упаковкой* геометрических фигур в пространстве называют такое расположение этих фигур, при котором любые две фигуры не имеют общих внутренних точек. *Покрытием* пространства фигурами, называют такое их расположение, при котором любая точка пространства

принадлежит хотя бы одной из фигур. Покрытие, являющееся одновременно и упаковкой, называется *разбиением*. В этом параграфе рассмотрены некоторые направления исследования упаковок и разбиений, такие как: 1) проблема упаковки шаров одинакового радиуса в пространствах произвольной размерности, 2) упаковка выпуклых фигур, 3) решетчатые и правильные периодические разбиения пространства, 4) разбиения Вороного-Дирихле системы точек и их приложения в кристаллохимии, 5) разбиения на невыпуклые фигуры на примере разбиений на полимино.

### 1.1.1. Упаковки одинаковых шаров и их плотность

Из всех геометрических фигур первым, с точки зрения проблемы упаковок, в поле зрения математиков попал шар. Так, еще в XVII веке Кеплер исследовал классические плотнейшие упаковки шаров в трехмерном пространстве [25]. Введение в 1831 г. Гауссом [26] понятия решетки, как множества векторов трансляций, послужило толчком к исследованию решетчатых и периодических упаковок  $n$ -мерных шаров в  $n$ -мерном пространстве.

Пусть  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$  множество линейно-независимых векторов в  $n$ -мерном евклидовом пространстве. *Решеткой*  $\Lambda = \Lambda(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n)$  называют

множество всех возможных векторов вида  $\sum_{i=1}^n k_i \mathbf{v}_i$ , где  $k_i$  - произвольные

целые числа. Векторы  $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$  называются *базисом* решетки  $\Lambda$ . Параллелепипед, состоящий из точек  $\theta_1 \mathbf{v}_1 + \dots + \theta_n \mathbf{v}_n$ , где  $0 \leq \theta_i < 1$  называется *ее фундаментальным параллелепипедом*. Базис, а значит и фундаментальный параллелепипед, для данной решетки можно выбрать многими способами. Однако объем  $V_\Lambda$  фундаментального параллелепипеда однозначно определяется решеткой  $\Lambda$  и совпадает с определителем решетки  $d(\Lambda) = |\det A|$ , где  $A$  - матрица, составленная из базисных векторов решетки  $\mathbf{v}_i$ .

*Решетчатой упаковкой шаров* называется упаковка шаров одинако-

вого радиуса, центры которых образуют некоторую решетку. Введем понятие *плотности упаковки шаров* как доли пространства, занятой шарами. Для решетчатой упаковки шаров ее плотность можно определить по формуле  $\rho = \frac{V_s}{V_\Lambda}$ , где  $V_s$  - объем шара, а  $V_\Lambda$  - объем фундаментального параллелепипеда решетки  $\Lambda$ , которую образуют центры всех шаров упаковки.

Естественным обобщением решетчатых упаковок являются периодические упаковки. *Периодической упаковкой шаров* назовем такое их расположение в пространстве, при котором каждая фундаментальная область некоторой решетки  $\Lambda$  содержит заданную конфигурацию из  $Z$  одинаковых шаров. Плотность периодической упаковки шаров можно определить по формуле  $\rho = \frac{ZV_s}{V_\Lambda}$ . Плотность произвольной (необязательно периодической) упаковки определяется как предел отношения суммарного объема шаров, попадающих в некоторую достаточно большую область, например в шар радиуса  $R$ , к объему этой области при  $R \rightarrow \infty$ .

Возникает естественный вопрос: какова наибольшая возможная плотность  $\rho_n$  упаковки шаров в  $n$ -мерном случае. Для одномерного случая, для которого в качестве одномерного шара выступает отрезок, очевидно,  $\rho_1 = 1$ . В двумерном случае максимальная плотность  $\rho_2 = \pi / \sqrt{12} \approx 0.90690$ , что доказано в работах [27-29], реализуется в решетчатой гексагональной упаковке кругов.

Что касается  $n=3$ , еще Кеплер в работе [25] предположил, что в трехмерном случае гранецентрированная кубическая решетка дает плотнейшую упаковку шаров. В 1831 году Гаусс [26] доказал, что данная решетка дает плотнейшую из решетчатых упаковок шаров и показал, что ее плотность равна  $\rho_3 = \pi / \sqrt{18} = 0,74048\dots$  Однако, доказать что гранецентрированная кубическая решетка дает плотнейшую упаковку шаров в общем случае долгое время не удавалось. Лишь в 1994-1998 году Хэйлс при

участии Фергюссона представил серию из 6 препринтов "Упаковки сфер" (Sphere Packings) I-VI [30], посвященных доказательству гипотезы Кеплера. Доказательство было основано на огромных компьютерных вычислениях, включавших в себя перебор нескольких тысяч возможных конфигураций сфер.

В настоящее время корректность данного доказательства признается большинством математиков. Некомпьютерная часть доказательства опубликована в работе [31]. Детали компьютерных вычислений опубликованы в работе [32]. Некоторые подробности доказательства также могут быть найдены в книгах [33-35].

Таким образом, можно считать, что проблема максимальной плотности упаковки одинаковых шаров решена полностью для  $n \leq 3$ . Для размерностей больше трех этот вопрос в случае произвольных и даже периодических упаковок не решен до сих пор.

Несколько лучше дело обстоит для решетчатых упаковок. Максимальная плотность решетчатых упаковок шаров была определена для размерностей  $n = 4, 5$  [36,37],  $n = 6, 7, 8$  [39-40] (см. табл.1.1). Для некоторых бóльших значений  $n$  найдены достаточно точные оценки максимальной плотности снизу [41-43]. Более подробно история вопроса и имеющиеся результаты изложены в монографиях [44,45].

Следует отметить, что многомерные решетки, возникающие при поиске плотнейших упаковок шаров, нашли многочисленные приложения в различных областях математики. В числе этих областей можно назвать теории квадратичных и модулярных форм, теорию конечных групп (классификация конечных простых групп и спорадические группы), группы и алгебры Ли и т.д. Эти решетки также активно используются в информатике при построении кодов, исправляющих ошибки. В последние годы группы и алгебры, возникающие при изучении плотных решетчатых упаковок, нашли применение в современной теоретической физике в рамках суперсимметричных квантовых теорий поля и теории струн. Интересны эти ре-

шетки и с точки зрения кристаллографии. В частности, Талис и Самойлович в ряде работ использовали решетку  $E_8$  (дающую плотнейшую восьмимерную решетчатую упаковку) для описания тетракоординированных клатратных газогидратов с некристаллографическими симметриями. [46-48].

Таблица 1.1. Коэффициенты плотнейших решетчатых упаковок шаров

| Размерность $n$ | Максимальная плотность упаковки шаров $\Delta_n$ |
|-----------------|--|
| 2               | $\pi / (2\sqrt{3}) = 0.90690\dots$               |
| 3               | $\pi / (3\sqrt{2}) = 0.74048\dots$               |
| 4               | $\pi^2 / 16 = 0.61685\dots$                      |
| 5               | $\pi^2 / (15\sqrt{2}) = 0.46526\dots$            |
| 6               | $\pi^3 / (48\sqrt{3}) = 0.37295\dots$            |
| 7               | $\pi^3 / 105 = 0.29530\dots$                     |
| 8               | $\pi^4 / 384 = 0.25367\dots$                     |

### 1.1.2. Упаковки тел произвольной формы

Пусть задано произвольное тело  $K$ . Решетчатой упаковкой тела  $K$  с решеткой  $\Lambda$  называется упаковка тел  $K + \mathbf{a}_i$ , полученных из  $K$  параллельными переносами (трансляциями) на всевозможные векторы  $\mathbf{a}_i \in \Lambda$ . Тело  $K$  называется *выпуклым*, если из того, что точки  $A$  и  $B$  принадлежат телу  $K$  следует, что телу  $K$  принадлежит и весь отрезок  $AB$ . Тело  $K$  называется *симметричным*, если оно обладает кристаллографическим центром инверсии. Разностным множеством  $\mathbf{DK}$  множества  $K$  называется множество всех векторов вида  $\mathbf{x} - \mathbf{y}$ , где  $\mathbf{x} \in K$  и  $\mathbf{y} \in K$ . Решетка  $\Lambda$  называется допустимой для  $K$  или  $K$ -допустимой, если  $K$  не содержит внутренних точек, принадлежащих  $\Lambda$ , отличных от 0. Точная нижняя граница  $\Delta(K) = \inf_{\Lambda} d(\Lambda)$  множества определителей  $d(\Lambda)$  всех  $K$ -допустимых ре-

шетоков называется *критическим определителем*  $\Delta(K)$  множества  $K$ . Всякая  $K$ -допустимая решетка  $\Lambda$  с условием  $d(\Lambda) = \Delta(K)$  называется *критической решеткой* множества  $K$ . Очевидно, что определение плотности упаковки для шаров переносится и на упаковки произвольных тел. Обозначим через  $\rho_L(K)$  максимальную плотность решетчатых упаковок тела  $K$ , а через  $\rho(K)$  максимальную плотность любых упаковок тела  $K$ .

Систематическое изучение решетчатых упаковок тел, отличных от шаров, было начато Минковским. Он показал, что *для того чтобы решетка  $\Lambda$  давала упаковку тела  $K$ , необходимо и достаточно, чтобы  $\Lambda$  была допустимой для разностного множества  $\mathbf{DK}$* . Другими словами этот критерий существования решетчатой упаковки  $K$  можно сформулировать так: *для того, чтобы решетка  $\Lambda$  давала упаковку  $K$ , необходимо и достаточно, чтобы никакая разность  $\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$  двух различных внутренних точек  $K$  не принадлежала решетке  $\Lambda$* . Из этого критерия можно получить формулу, выражающую максимальную плотность решетчатой упаковки произвольного тела  $K$  через критический определитель его разностного множества:

$$\rho_L(K) = \frac{V(K)}{\Delta(\mathbf{DK})}.$$

Для выпуклого симметричного тела был предложен другой критерий существования упаковки. *Для того чтобы решетка  $\Lambda$  была  $K$ -допустимой, необходимо и достаточно, чтобы решетка  $\Lambda$  давала упаковку тела  $\frac{1}{2}K$* . Здесь  $\frac{1}{2}K$  - тело, полученное из  $K$  гомотетией относительно  $0$  с коэффициентом гомотетии  $\frac{1}{2}$ . Максимальная плотность такой решетчатой упаковки симметричного выпуклого тела составляет в  $n$ -мерном случае

$$\rho_L(K) = \frac{V(K)}{\Delta(K)} 2^n.$$

Исследуя плотнейшие решетчатые упаковки выпуклых тел Минковский [49] доказал, что для любого выпуклого тела

$$\frac{\rho_L(K)}{V(K)} = \frac{\rho_L(\mathbf{DK})}{V(\mathbf{DK})} 2^n.$$

Немного изменив доказательство Минковского, можно получить равенство

$$\frac{\rho(K)}{V(K)} = \frac{\rho(\mathbf{DK})}{V(\mathbf{DK})} 2^n. \quad (1.1.1)$$

Учитывая, что для любого асимметричного выпуклого тела  $K$  его разностное множество  $\mathbf{DK}$  является симметричным выпуклым множеством, формула (1.1.1) позволяет свести, по крайней мере, теоретически, исследование упаковок асимметричных выпуклых тел к исследованию симметричных выпуклых тел.

Методы, разработанные Минковским для трехмерного случая, в случае  $n = 2$  дают следующий результат. Максимальная плотность упаковки любой симметричной выпуклой фигуры  $K$  может быть найдена по формуле

$$\rho(K) = \frac{4S(K)}{3h(K)}, \quad (1.1.2)$$

где  $S(K)$  - площадь фигуры  $K$ , а  $h(K)$  - площадь наибольшего (по площади) симметричного шестиугольника, вписанного в  $K$ . Аналогичное, но более сложное исследование для трехмерного случая позволило выразить максимальную плотность решетчатой упаковки симметричного выпуклого тела через его объем  $V(K)$  и объемы некоторых выпуклых многогранников, вписанных в это тело.

Более удобную формулу для расчета  $\rho(K)$  в двумерном случае предложили Рейнхард [50], а затем Малер [51]:

$$\rho(K) = \frac{S(K)}{H(K)}, \quad (1.1.3)$$

где  $H(K)$  - площадь наименьшего (по площади) симметричного шестиугольника (возможно вырождающегося в параллелограмм), описанного

около  $K$ .

Еще один важный результат для двумерного случая был получен Роджерсом [52], который доказал равенство  $\rho(K) = \rho_L(K)$  для любого выпуклого плоского тела. Это означает, что на плоскости произвольная плотнейшая упаковка выпуклой фигуры не плотнее ее решетчатой плотнейшей упаковки. Аналогичный результат для  $n = 3$ , а тем более для  $n > 3$  доказать не удается, хотя примеров, в которых  $\rho(K) > \rho_L(K)$  при  $n \leq 8$  для известных  $\rho_L(K)$ , не обнаружено.

Хотя формулы (1.1.2) и (1.1.3) удовлетворительно отвечают на вопрос о максимальной плотности решетчатой упаковки для заданной выпуклой фигуры, ответ на второй вопрос о нахождении выпуклой фигуры для которой максимальная плотность принимает минимальное значение остается открытым. Малер [51] показал, что для всякой симметричной выпуклой плоской фигуры  $\rho(K) \geq \sqrt{3/4} \approx 0.8660$ . Эннола [53] получил более сильный результат  $\rho(K) \geq 0.25 \cdot 3\sqrt{2} + \sqrt{3} - \sqrt{6} \approx 0.8813$ . Рейнхарду [50] и Малеру [51] удалось построить фигуру  $K$ , для которой

$$\rho(K) = \frac{8 - 4\sqrt{2} - \ln 2}{2\sqrt{2} - 1} \approx 0.9024.$$

Для трехмерного случая подобные задачи до сих пор остаются в общем случае не решенными. Сам Минковский [49] показал, что если  $K$  - октаэдр  $x_1 + x_2 + x_3 < 1$ , то  $\rho(K) = 18/19 \approx 0.9473$ . Пользуясь методами Минковского, Уитвор [54,55] нашел  $\rho(K)$  в случаях, когда  $K$  - куб, у которого две противоположные вершины срезаны плоскостями, и когда  $K$  - "двойной конус". Еще более скромные результаты для размерностей выше 3. Кроме упаковок для шаров, которые рассмотрены выше, некоторые результаты  $\rho(K)$  получены для цилиндров и найдены примеры параллелоэдров - многогранников полностью заполняющих пространство. Из оценок снизу для  $n$ -мерного симметричного выпуклого тела следует отметить

оценку  $\Delta_n(K) \geq \zeta(n)/2^{n-1}$ , где  $\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-n}$ , доказательство которой

Минковский [56] привел только для частного случая шара или эллипсоида, полное доказательство впервые предложил Главка [57]. Позже оценка Минковского-Главки была уточнена и приведена, например, в работе Шмидта [58,59]:  $\Delta_n(K) \geq cn/2^n$ , где  $c$  - постоянная, не зависящая от  $n$ .

### 1.1.3. Разбиения пространства на многогранники

Разбиение пространства на замкнутые тела можно рассматривать как упаковку этих тел с плотностью  $\rho = 1$ . Если тела разбиения выпуклые, то эти тела - многогранники. *Нормальным разбиением* называется разбиение на выпуклые многогранники со смежными  $(n-1)$ -мерными гранями. *Параллелоэдром* называется выпуклый многогранник  $P$ , для которого существует разбиение на многогранники параллельно конгруэнтные  $P$ . Разбиение  $n$ -мерного пространства на параллелоэдры является *примитивным*, если в любой его вершине сходятся ровно  $n+1$  многогранник. Примитивным называют и параллелоэдр, дающий примитивное разбиение. Разбиение на многогранники называется *изоэдрическим* (правильным), если для любых двух многогранников  $P$  и  $P'$  этого разбиения существует преобразование из группы симметрии всего разбиения, переводящее  $P$  в  $P'$ . Выпуклый многогранник, для которого допустимо изоэдрическое разбиение, называется *стереоэдром*.

Наиболее изученными среди разбиений на многогранники являются разбиения на параллелоэдры. Исследуя упаковки выпуклых тел, Минковский [60] доказал, что параллелоэдр представляет собой центрально-симметричный многогранник с конечным числом  $m \leq 2^n - 1$  пар параллельных  $(n-1)$ -мерных граней. Из этого утверждения вытекает в частности, что выпуклые решетчатые разбиения на плоскости могут образовыв-

вать лишь параллелограммы и центрально-симметричные шестиугольники.

Исследуя положительно определенные квадратичные формы произвольной размерности, Вороной [6] предложил простой способ построения нормальных решетчатых разбиений на многогранники. Если

$$f(\mathbf{x}) = f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i,j=1}^n a_{ij} x_i x_j, \text{ где коэффициенты } a_{ij} \text{ образуют матрицу}$$

$A = A^T$ , есть положительно определенная квадратичная форма, то множество точек  $\mathbf{a} = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ , удовлетворяющее неравенствам  $2(\mathbf{a}, \mathbf{x}) \leq f(\mathbf{x})$  при всех  $\mathbf{x} \in \mathbb{Z}^n$ , образует выпуклый симметричный многогранник  $P$ . Трансляции этой фигуры на все векторы  $\mathbf{t}A$ ,  $\mathbf{t} \in \mathbb{Z}^n$  решетки, задаваемой матрицей  $A$  квадратичной формы  $f(\mathbf{x})$ , дает нормальное решетчатое разбиение пространства на многогранники, то есть  $P$  - параллелоэдр.

Несколько другой подход, к построению разбиения, аффинно-подобного разбиению Вороного, предложил Делоне [5,61]. Пусть в  $n$ -мерном пространстве задана некоторая решетка  $\Lambda$ . Выпуклый симметричный многогранник  $P_i$  образуют все точки этого  $n$ -мерного пространства, отстоящие от точки  $\mathbf{a}_i \in \Lambda$ , не дальше чем от любой другой точки решетки  $\Lambda$ . Множество всех многогранников  $P_i$  образует разбиение всего пространства. Следует отметить, что этот подход применим не только к решеткам, но и к любым точечным системам Делоне, так называемым,  $(r, R)$ -системам. Множество  $X$  называется  $(r, R)$ -системой или системой Делоне ( $r$  и  $R$  - положительные числа), если для нее выполняются два условия: 1) любой открытый шар радиуса  $r$  содержит не более одной точки из  $X$  ( $r$ -свойство); 2) любой замкнутый шар радиуса  $R$  содержит не менее одной точки из  $X$  ( $R$ -свойство). Очевидно, что центры атомов любой кристаллической структуры образуют  $(r, R)$ -систему, поэтому именно подход Делоне используется в кристаллографии и кристаллохимии, и называется *разбиением Вороного-Дирихле (VD-разбиением)* решетки или другой то-

чечной системы. Многогранники  $VD$ -разбиения называют *областями Вороного-Дирихле* или *полиэдрами Вороного-Дирихле*.

Сам Вороной [6] доказал, что каждый примитивный параллелоэдр является аффинным образом области Вороного-Дирихле, отвечающей некоторой положительно-определенной квадратичной форме. Единственность  $f(\mathbf{x})$  доказана в [62]. Делоне [63] распространил эту теорему на все параллелоэдры (необязательно примитивные), имеющие размерность  $n \leq 4$ . На плоскости существует один примитивный параллелоэдр (центрально-симметричный шестиугольник) и один непримитивный (параллелограмм). В трехмерном пространстве всего 5 типов параллелоэдров, из которых один примитивный. При  $n = 4$  - три типа примитивных параллелоэдров и 49 типов непримитивных [63]. Для размерности  $n = 5$  перечислены все 221 тип примитивных параллелоэдров [64].

Другим основным разбиением, дуальным к  $VD$ -разбиению, является  $L$ -разбиение. Делоне предложил метод построения  $L$ -разбиения, названный им методом "пустого шара" [7,61]. Пусть множество  $X$ , заданное в  $n$ -мерном пространстве, является  $(r, R)$ -системой. Пустой  $n$ -мерный шар (шар, не содержащий внутри себя точек системы  $X$ ), на поверхности которого лежит  $n$ -мерная совокупность точек системы  $X$ , называется шаром ( $L$ ), а выпуклую оболочку всех точек системы  $X$ , лежащих на поверхности шара ( $L$ ), - многогранником  $L$  системы  $X$ . Делоне показал что многогранники  $L$  системы  $X$  образуют нормальное разбиение пространства. Это разбиение называется  $L$ -разбиением, однозначно определяется системой  $X$  и, обратно, однозначно определяет ее, как совокупность своих вершин. Удастся показать, что  $L$ -разбиение и  $VD$ -разбиение одной системы точек взаимно комбинаторно-метрически дуальны. Это означает, что между гранями многогранников этих разбиений удастся установить взаимно однозначное соответствие ( $k$ -мерная грань одного разбиения соответствует  $(n - k)$ -мерной грани другого,  $k = 0, 1, \dots, n$ ), при котором, во-первых, сохраняется отношение принадлежности (комбинаторная дуальность), во

вторых, соответственные грани взаимно перпендикулярны (метрическая дуальность).

*Стереоэдр* – выпуклый многогранник, дающий изоэдрическое (правильное) разбиение, является обобщением понятия параллелоэдра. Правильные разбиения являются обобщением решетчатых разбиений в силу теоремы Шенфлиса-Бибераха [65,66], согласно которой любая кристаллографическая группа симметрии, действующая в  $n$ -мерном евклидовом пространстве содержит в качестве подгруппы группу трансляций конечного индекса  $h$ . Это означает, что множество стереоэдров разбиения распадается на  $h$  трансляционных орбит. Если в группе симметрии  $h = 1$  (группа чисто трансляционная), то разбиение на стереоэдры является разбиением на параллелоэдры.

Делоне и Сандакова в работе [67] доказали, что число топологически различных правильных нормальных разбиений  $n$ -мерного эвклидова пространства ограничено некоторым числом, зависящим только от числа измерений этого пространства. Там же получена оценка сверху числа  $(n - 1)$ -мерных граней  $n$ -мерного стереоэдра  $m \leq 2(2^n - 1) + (h - 1)2^n$ , которая является обобщением оценки Минковского  $m \leq 2(2^n - 1)$  для числа  $(n - 1)$ -мерных граней параллелоэдров. Здесь  $h$  есть индекс подгруппы трансляций в группе симметрий разбиения. Для трехмерного пространства  $h \leq 48$  и оценка принимает вид  $m \leq 390$ . Однако в отличие от оценки Минковского, более общая оценка Делоне-Сандаковской не является точной. Позднее она была несколько улучшена А.С. Тарасовым [68], результат которого имеет вид  $m \leq 2^n(h - \frac{1}{2}) - 2$ . Аналогичная оценка [69] была получена для  $k$ -эдральных разбиений, многогранники которых распадаются на  $k$  орбит по отношению к некоторой кристаллографической группе  $m \leq 2^n(kh + 1) - 2$ .

С.В.Кривовичев получил дальнейшее улучшение оценки Делоне-

Сандаковой, основанное на учете количества плоскостей симметрии в группе. Применительно к трехмерному пространству его оценка имеет вид  $m \leq 226$ . При этом для большинства трехмерных кристаллографических групп оценка существенно меньше [70,71]. Еще более сильную оценку  $m \leq 162$  доказали Д. Бочис и Ф Сантос в работах [72,73]. Сабареджо и Сантос улучшили эту оценку до  $m \leq 105$  и анонсировали оценку  $m \leq 92$  [74,75]. Для конкретных кристаллографических групп им удалось получить существенно лучшие оценки.

Наилучшая оценка снизу имеет вид  $m \geq 38$ . Соответствующий многогранник был построен Энгелем [76]. Отметим, что в настоящее время имеется лишь 21 трехмерная кристаллографическая группа, для которой верхняя оценка числа граней ее стереоэдров хуже, чем 38.

Двумерные стереоэдры – выпуклые многоугольники, дающие правильные разбиения плоскости – Е.С.Федоров назвал планигонами. Делоне показал [8], что теория планигонов может быть построена чисто топологически, опираясь на теорему Шубникова-Лавеса [77,78], согласно которой, существует только 11 топологически разных правильных сеток на плоскости. Он нашел все 46 так называемых основных сортов этих 11 сеток Лавеса. В продолжение этого в работе [79] выводятся еще 47 неосновных сортов правильных сеток.

Для трехмерного пространства и для  $n > 3$  аналогичная полная теория стереоэдров не построена, так как не удастся найти теорему, аналогичную теореме Шубникова-Лавеса. Используя метод "пустого шара" [63] Делоне и Сандакова [67] разработали общую теорию правильных разбиений  $n$ -мерного евклидова пространства в частном случае, когда разбиение является  $VD$ -разбиением. Шторгиным [80] были выведены все типы стереоэдров Вороного-Дирихле для пространственной группы  $P\bar{1}$ . Для других групп, за исключением тривиальной группы  $P1$ , для которой стереоэдры совпадают параллелоэдрами, подобный полный перебор даже в трехмерном случае пока не осуществлен.

Еще одна проблема связана с выводом правильности разбиения из локальной идентичности данного разбиения в некоторой окрестности каждого элемента разбиения. Была доказана локальная теорема [81,82], решающая эту задачу для разбиений и для точечных  $(r, R)$ -систем Делоне. Точнее, было показано, что разбиение  $T$  является правильным тогда и только тогда, когда существует натуральное число  $k$  такое, что короны радиуса  $k$  всех тайлов разбиения  $T$  попарно конгруэнтны и группы симметрий  $(k-1)$ - и  $k$ -корон всех тайлов разбиения совпадают. При этом можно рассматривать как полные, так и неполные короны. Данный критерий был также обобщен на случай  $m$ -эдральных разбиений [83,84].

В случае двумерном случае, в работе [85] было показано, что нормальное разбиение евклидовой плоскости является правильным тогда и только тогда, когда в разбиении все полные короны радиуса 1 попарно конгруэнтны. Позднее, Е.В.Коломейкина доказала, что аналогичная теорема справедлива и для неполных корон радиуса 1 [86]. В работе [76] построено два разбиения трехмерного пространства, не являющихся правильными, в которых все полные короны радиуса 1 попарно конгруэнтны. Также была доказана теорема о продолжении, дающая конечный алгоритм проверки, является ли данный выпуклый многогранник стереоэдром [87].

#### 1.1.4. Использование разбиения Вороного-Дирихле в кристаллохимии

С точки зрения традиционной кристаллохимии кристаллическая структура представляет собой бесконечную трехмерно-периодичную систему точек – центров атомов. Эта система точек обладает группой движений – кристаллографической группой, подгруппой которой является группа трансляций, задаваемая кристаллической решеткой. Очевидно, что эта система точек является  $(r, R)$ -системой Делоне. Дискретность ( $r$ -свойство) определяется тем, что центры любых двух несовпадающих атомов кристаллической структуры не могут находиться ближе некоторого конечного расстояния.  $R$ -свойство объясняется отсутствием больших пустот, не со-

держущих атомов.

То, что модель кристаллической структуры –  $(r, R)$ -система, позволяет для любой кристаллической структуры построить  $VD$ -разбиение. Каждый выпуклый многогранник этого разбиения представляет собой область "принадлежащую" своему атому и называется *атомным полиэдром Вороного-Дирихле* (атомным ПВД). В частности, если все атомы в кристаллической структуре симметрически эквивалентны, атомные ПВД образуют разбиение пространства на конгруэнтные выпуклые многогранники, связанные операциями симметрии пространственной группы кристаллической структуры, то есть разбиение на стереоэдры. Если при этом еще все атомы трансляционно-идентичны, то получится разбиение на параллелоэдры.

В подавляющем большинстве кристаллических структур симметрически независимых атомов несколько, пусть их количество равно  $N$ . В этом случае множество атомных ПВД также разбивает пространство, но само разбивается на  $N$  систем симметрически эквивалентных полиэдров. Такие разбиения пространства на атомные ПВД для кристаллических структур были рассчитаны, например, в работах Франка и Каспера [88], а также Хоппа [89].

В разбиении Вороного-Дирихле системы точек все точки считаются равноправными, граница между полиэдрами двух точек представляет собой многоугольник на плоскости, перпендикулярной отрезку, соединяющему эту пару точек, и проходящей через середину этого отрезка (среди́нная перпендикулярная плоскость). Однако очевидно, что в кристаллической структуре область пространства, "принадлежащая" конкретному атому зависит от того какой это атом. Поэтому вводятся радиусы атомов  $r_i$  для каждого типа атомов такие, что в структуре расстояние между любыми двумя атомами  $i$  и  $j$  типа не меньше  $r_i + r_j$ . Эти радиусы определяют для определенного вида взаимодействия. Исходя из этого, вводятся ионные, ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов.

Чтобы учесть это неравноправие атомов, Фишер, Кох и Фелнер [90-

92] предложили использовать в качестве ПВД атомов области Вороного-Дирихле не точек, а сфер определенного радиуса с центрами в центрах атомов. В качестве плоскости, в которой может располагаться грань, разделяющая два ПВД, берется не срединная перпендикулярная плоскость, а, так называемая, *радикальная плоскость* двух сфер – плоскость, точки которой имеют одинаковое тангенциальное расстояние до этих сфер. Тангенциальным расстоянием от точки до сферы называют кратчайшее расстояние от этой точки до точки касания касательной к сфере, проведенной из данной точки. Если радиусы сфер  $r_1$  и  $r_2$ , а расстояние между центрами сфер  $d$ , то радикальная плоскость для этих двух сфер перпендикулярна отрезку, соединяющему центры этих сфер, и проходит через точку, делящую этот отрезок на отрезки длиной  $d_1$  и  $d_2$ , такие что  $d_1 = \frac{d^2 + r_1^2 - r_2^2}{2d}$ .

Если каждый атом кристаллической структуры заменить сферой с центром в центре этого атома и радиуса, определяемого типом атома, то ПВД данного атома определяется как максимальный по объему многогранник, внутренние точки которого не принадлежат ни одной радикальной плоскости, для сферы этого атома со сферой любого другого атома структуры. На практике достаточно построить радикальные плоскости со сферами атомов, удаленных от данного атома не далее некоторого конечного расстояния  $R$ . Атомы называются смежными, если их ПВД разделены общей гранью.

Для молекулярных кристаллов, в которых удастся выделить молекулы - геометрически обособленные группы атомов, связанные более жесткими (по сравнению с межмолекулярными) связями - ПВД атомов одной молекулы объединяются в *молекулярный полиэдр Вороного-Дирихле* (упаковочный полиэдр), который кратко будем называть молекулярным ПВД. Молекулы называют смежными, если их молекулярные ПВД имеют, хотя бы одну, общую грань. Совокупность граней общих для молекулярных ПВД двух смежных молекул образуют *границную поверхность*.

Фишер и Кох [93] использовали молекулярные полиэдры Дирихле для исследования координационных чисел молекул в органических молекулярных кристаллах. Понятие координационного числа для молекулярных кристаллов ввел А.И. Китайгородский [3] как число молекул, имеющих межмолекулярный контакт с данной молекулой. Наличие межмолекулярного контакта определяется наличием в двух молекулах атомов, находящихся на расстоянии, совпадающем или незначительно превышающем сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов. В подходе, основанном на построении разбиения Вороного-Дирихле, координационное число определяется числом молекулярных ПВД, имеющих общие граничные поверхности с ПВД данной молекулы.

Если заменить молекулярные ПВД точками, расположенными, например, в центрах тяжести молекул, а точки, соответствующие смежным молекулам, соединить ребрами получается упаковочный граф [93], по которому определяется упаковочный тип кристаллической структуры. Еще одним применением разбиений Вороного-Дирихле для кристаллических структур является расчет атомных инкрементов в органических соединениях [94].

В развитие подхода к анализу молекулярных упаковок, основанного на построении разбиения Вороного-Дирихле, В.Н. Пановым с соавторами [95-97] был предложен ряд количественных характеристик, позволяющих не только определять тип упаковки, но и проводить их качественное и количественное сравнение. Для сравнения отдельных граничных поверхностей молекулярных ПВД введен коэффициент относительного различия  $i$ -ых граничных поверхностей 1-го и 2-го молекулярных полиэдров

$$d_i = \frac{\sum_j |\sigma_{1j} - \sigma_{2j}|}{S_{1i} + S_{2i}},$$

где  $\sigma_{1j}$  и  $\sigma_{2j}$  - площади  $j$ -ых граней,  $S_{1i}$  и  $S_{2i}$  - площади  $i$ -ых граничных поверхностей молекулярных ПВД. Суммирование проводится по всем па-

рам граней, образующих граничные поверхности. Для сравнения упаковок в целом вводится коэффициент несовпадения упаковок

$$D_S = \frac{\sum_i d_i (S_{1i} + S_{2i})}{S_1 + S_2},$$

где суммирование ведется по всем граничным поверхностям, а  $S_1$  и  $S_2$  - полные площади молекулярных ПВД первой и второй структуры. С использованием этих критериев, в частности, был проведен сравнительный геометрический анализ начальной и конечной фаз обратимого твердотельного фазового перехода [98], а также однотипных молекулярных упаковок [99].

В.А. Блатов, В.Н. Серезжин, А.П. Шевченко, используя модель деформируемых сфер, обосновывают возможность использования разбиения Вороного-Дирихле для анализа топологии окружений атомов и разрабатывают комплекс компьютерных программ TOPOS [100,101]. В качестве основных геометрических характеристик атомного ПВД рассматриваются: 1) число его граней, однозначно определяющее координационное число атома; 2) объем ПВД – объем, приходящийся на атом в кристаллическом пространстве; 3) площадь грани и соответствующий ей телесный угол определяют силу взаимодействия пары атомов, образующих данную грань. Кроме того, для оценки степени сферичности и равномерности атомного окружения

вводится нормализованный второй момент ПВД  $G_3 = \frac{1}{3} \frac{\int r^2 dV}{V^{5/3}}$ , где  $r$  - расстояние от атома до некоторой точки его ПВД, а интегрирование проводится по всему объему  $V$  ПВД этого атома.

Для молекулярных кристаллов строится молекулярный ПВД, представляющий собой совокупность ПВД всех атомов молекулы. Число его граничных поверхностей определяет координационное число молекулы, площади граничных поверхностей пропорциональны энергии взаимодействия соответствующей пары молекул. Топологические свойства упаковок

описывает упаковочный граф, вершины которого соответствуют центрам масс молекул, а ребра соединяют смежные молекулы. Степень равномерности многоатомной мультиправильной системы  $P_i$ , содержащей  $M$  точек в фундаментальной области решетки трансляций, оценивается с помощью среднеквадратичной ошибки квантизатора [102]

$$G_3 = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \int_{\Pi(P_i)} r^2 dV \right) / \left( \frac{1}{M} \left\{ \sum_{i=1}^M V_{\Pi(P_i)} \right\}^{5/3} \right),$$

где  $\Pi(P_i)$  - ПВД точки  $P_i$ ,  $r$  - расстояние от произвольной точки полиэдра  $\Pi(P_i)$  до точки  $P_i$ . Для оценки степени неравномерности молекулярной упаковки вводится аналогичный критерий, рассчитываемый по молекулярным ПВД.

В рамках предложенного подхода и с использованием комплекса компьютерных программ TOPOS проведен статистический анализ координационных чисел в структурах координационных соединений [103,104] и координационных окружений в аперiodических  $(r, R)$ -системах точек полностью случайных [105] и имеющих только ближний порядок [106], расчет баланса валентностей в кристаллических структурах [107]. Рассмотрены возможности использования разбиений Вороного-Дирихле для оценки размеров молекул в органических кристаллах [108], обнаружения и исследования структуры пустот в кристаллических структурах [109].

В качестве еще одного приема кристаллохимического анализа предлагается метод отдельного топологического анализа разбиений Вороного-Дирихле атомных подрешеток, составленных из атомов одного или нескольких выбранных сортов атомов кристаллической структуры. Так, используя информацию о кристаллических структурах из Кембриджского банка структурных данных [23], проведен статистический анализ топологических характеристик ПВД в подрешетках, содержащих только химически идентичные атомы  $A$  в структуре кристаллов неорганических, координационных и элементоорганических соединений, где  $A$  – элементы II,

III, IV, V и VI периодов периодической системы элементов [110-114], лантанидов [115], актинидов [116], а также атомов водорода [117]. Подробный анализ современных методов кристаллохимического анализа на основе использования разбиений Вороного-Дирихле представлен в обзоре [118].

#### 1.1.5. Разбиения плоскости на невыпуклые фигуры на примере разбиений на полимино

*Полимино* представляет собой фигуру на плоскости, составленную из одинаковых квадратов (клеток полимино) так, что, во-первых, любая клетка полимино примыкает целой стороной к другой клетке этого полимино, во-вторых, из любой клетки полимино в любую другую клетку этого полимино можно попасть за конечное число шагов, переходя по смежным сторонам клеток. Это понятие и сам термин "полимино" ("polyominoes") были введены в 1953 году С. В. Голомбом [119,120] и с тех пор привлекают внимание сначала любителей занимательной математики, а позднее и профессиональных исследователей всего мира. Большой вклад в популяризацию математических задач, связанных с полимино, внес М. Гарднер, который в своей рубрике "Математические игры" в журнале *Scientific American* опубликовал серию статей, обсуждающих эти проблемы, а затем включил соответствующие главы в свои монографии [121-124].

##### 1.1.5.1. Проблема пересчета полимино

Представляет интерес задача определения числа  $a_n$  - всех возможных полимино (разных с точностью до трансляции) и  $b_n$  - всех возможных типов полимино (разных с точностью до движения – трансляций, поворотов, отражений), состоящих из заданного числа клеток  $n$ . Полимино, состоящее из одной клетки называют мономино, из двух – домино, из трех – тримино, из четырех - тетрамино и т.д. Очевидно, что для мономино  $a_1 = b_1 = 1$ ; для домино  $a_2 = 2$ ,  $b_2 = 1$ ; для тримино  $a_3 = 6$ ,  $b_3 = 2$ ; для тетрамино  $a_4 = 19$ ,  $b_4 = 5$ ; для пентамино  $a_5 = 63$ ,  $b_5 = 12$ . Однако, в общем

случае перебор или хотя бы пересчет всех возможных полимино или всех типов полимино, состоящих из  $n$  клеток, оказалась достаточно трудной задачей. До сих пор не найдена формула, позволяющая рассчитать  $a_n$  или  $b_n$  по числу клеток  $n$  их составляющих. Кларнер [125] доказал существование отличной от нуля константы роста  $\alpha = \lim_{n \rightarrow \infty} a_n^{1/n} = \sup_n a_n^{1/n}$ , что означает экспоненциальный характер роста  $a_n$ . В [126] приведена оценка снизу  $\alpha > 3.72$ , которая позже [127] была несколько уточнена  $\alpha > 3.980137$ . В работе Кларнера и Райвеста [128] приведена оценка сверху  $\alpha < 4,65$ .

В силу очевидного неравенства  $\frac{1}{8}a_n \leq b_n \leq a_n$  асимптотики  $a_n$  и  $b_n$  совпадают, т.е. с ростом  $n$  они растут экспоненциально с одной и той же скоростью [126]. Сами значения  $a_n$  удается лишь определить алгоритмически с использованием трудоемких компьютерных расчетов. В 1995 году Конвей и Гутман [129] представили значения  $a_n$  для  $n \leq 25$ , а позже Енсен и Гутманом [130] этот результат был улучшен до  $n \leq 46$ . В несколько последующих лет последовательность  $a_n$  продлевалась попеременно Кнут и Енсен и к 2003 г. значение  $n$  достигло 56 [131].

Не удастся доказать строго, но есть убеждение, что при  $n \rightarrow \infty$  справедлива асимптотическая формула

$$b_n \sim A\alpha^n n^\theta. \quad (1.1.1)$$

Нестрогие оценки дают для двумерного случая  $\theta = -1$  [132] и  $\alpha \approx 4.062570$ ,  $A \approx 0.3169$  [130].

Учитывая сложность задачи строгой оценки  $a_n$  или  $b_n$ , были предприняты попытки выделить классы полимино особого вида, для которых такие оценки возможны. Такие ограничения обусловлены не только стремлением найти новые подходы к решению общей проблемы пересчета всех полимино, но и естественно возникают при решении некоторых самостоятельных задач, например, в теории разбиений [133] теории чисел или в за-

дачах направленного просачивания [134] теоретической информатики.

Полимино называют *выпуклым по столбцам*, если пересечение любой вертикальной линии с этим полимино является связным множеством. Если связным множеством является пересечение любой горизонтальной линии с полимино, то его называют *выпуклым по строкам*. Аналогично определяются  $d_+$ -*выпуклые* и  $d_-$ -*выпуклые* полимино по связности пересечения полимино с любой линией, параллельной соответственно одной из двух диагоналей клеток полимино. Полимино называют *NE-направленным*, если в нем удастся выделить клетку, из которой можно попасть в любую другую клетку полимино, перемещаясь по клеткам полимино только в направлениях на север (*North*) и восток (*East*). Аналогично определяют *NW-*, *SE-* и *SW-направленные* полимино. Большинство классификаций полимино определяется комбинацией свойств *выпуклости* и *направленности*. Как показано в работе [135] всевозможные комбинации четырех свойств выпуклости и четырех свойств направленности дают 35 различных классов полимино.

Для некоторых классов удастся получить точную формулу количества полимино как функцию площади полимино или его периметра. Для вывода формул используют технику *производящих функций* (generating functions) [136]. Классу полимино ставится в соответствие производящая функция  $C(q)$ , такая, что коэффициенты разложения ее в ряд Тейлора совпадают с  $c_n$  - количеством различных с точностью до движения полимино площади  $n$ , принадлежащих данному классу: 
$$C(q) = \sum_{n \geq 1} c_n q^n.$$
 Тогда нахождение

$c_n$  для конкретного класса полимино сводится к выводу соответствующей производящей функции. Например, для класса так называемых гистограммных полимино (одновременно выпуклых по столбцам, *NE-* и *NW-*направленных полимино) производящая функция имеет вид

$$C(q) = \frac{q}{1-2q}.$$
 В данном случае удастся показать, что  $c_n$  представляет со-

бой последовательность, задаваемую рекуррентно:  $c_1 = 1$ , а для  $n \geq 2$   $c_n = 2c_{n-1}$ , а следовательно для этого класса полимино  $c_n = 2^{n-1}$ . Более подробное описание этого подхода и примеры для других классов полимино приведены в [137].

### 1.1.5.2. Некоторые обобщения полимино

Полимино можно рассматривать как выбранное по определенным правилам множество элементарных ячеек простой квадратной решетки. Аналогично можно построить геометрические фигуры, состоящие из правильных треугольников и правильных шестиугольников, соответственно на треугольной и шестиугольной сетках. Эти типы фигур, как и полимино, были введены Голомбом [119] и названы им треугольными и шестиугольными монстрами (triangular and hexagonal animals). В настоящее время их, по аналогии с полимино (квадратными монстрами), чаще называют *полиамондами* и *полигексами*, соответственно. Пересчет полиамондов и полигексов был проведен Лунноном [138] и продолжен Енсенем и Гутманом до  $n = 75$  для полиамондов [139] и  $n = 46$  для полигексов [140].

Другим обобщением полимино являются пространственные полимино или поликубы – фигуры, составленные из одинаковых кубов. Они впервые упоминаются Гарднером [141] по поводу обсуждения игры на основе кубов Сома – семи поликубов (6-ти тетракубов и одного трикуба). К настоящему времени [142] пересчитаны поликубы до  $n = 18$ . На основе этих данных в работе [132] проведена оценка коэффициентов в формуле (1.1.1) для трехмерного случая:  $\theta = -1.5$  и  $\alpha \approx 8.3479$ .

### 1.1.5.3. Разбиения плоскости на полимино

Одной из самых важных и пока не решенных задач, связанных с полимино, является нахождение необходимого и достаточного условия существования разбиения плоскости на заданные полимино. Если разбиение содержит одинаковые, с точностью до движения, фигуры его называют

моноэдрическим, а саму фигуру *прототайлом*. Конвей предложил метод, определяющий достаточное, но не необходимое условие существования разбиения плоскости для данного прототайла [10]. *Если границу фигуры удастся разбить на шесть участков A, B, C, D, E и F такие, что:*

1. *A и D совмещаются трансляцией;*
2. *остальные четыре участка обладают центром инверсии, т.е. совмещаются сами с собой поворотом на  $180^\circ$  относительно своих средних точек;*
3. *некоторые участки могут быть пустыми (стягиваться в точку), но хотя бы один участок из каждой из пар A, B и E, F не пусты; могут быть пустыми и участки C и D при условии, что из оставшихся четырех участков хотя бы три не пусты.*

Критерий Конвея соответствует разбиениям плоскости, которые могут содержать прототайлы в двух ориентациях, связанных поворотом на  $180^\circ$ . Если ограничить движения прототайлов только параллельными переносами, то разбиение будет содержать прототайлы, попарно совмещаемые друг с другом трансляциями. Такие разбиения называют *трансляционными*, а полимино, являющиеся прототайлами трансляционных разбиений *трансляционными полимино*. Удастся доказать [143], что среди трансляционных разбиений, прототайлом которых является данное полимино, всегда существует периодическое разбиение с одним полимино в фундаментальной области решетки трансляций. Этот факт позволил доказать критерий, являющийся необходимым и достаточным условием существования трансляционного разбиения. *Прототайл разбивает плоскость трансляционно, тогда и только тогда, когда границу прототайла удастся разбить на шесть участков A-F такие, что участки каждой пары A и D, B и E, C и F совмещаются трансляциями (одна из указанных пар может быть пустой)*. Доказательство этого критерия можно найти в [9].

Следует отметить, что и критерий Конвея, и критерий трансляционных разбиения применим к разбиениям на произвольные прототайлы, не-

обязательно являющиеся полимино и даже многоугольниками.

Несмотря на свою простоту, рассмотренные критерии оказались весьма эффективными. Все полимино вплоть до гексамино удовлетворяют либо критерию Конвея, либо критерию трансляционного разбиения, поэтому они либо сами, либо их объединение с повернутой на  $180^\circ$  копией разбивают плоскость трансляционно [124]. Из 108 гептамино 101 удовлетворяет хотя бы одному из критериев. Среди оставшихся семи гептамино четыре не являются прототайлами, т.е. не дают разбиения плоскости на свои копии. Еще два гептамино можно объединить с одной своей копией, полученной поворотом на  $90^\circ$  или отражением так, что полученная фигура удовлетворяет критерию Конвея. Лишь одно гептамино образует фигуру, удовлетворяющую критерию трансляционной упаковки, которая составляется из четырех копий этого гептамино, две из которых параллельны друг другу, а две другие получаются из них поворотом на  $90^\circ$ . Родс провел аналогичное исследование [10] для полимино с числом клеток  $n \leq 9$ , а также для полигексов ( $n \leq 10$ ) и полиамондов ( $n \leq 10$ ).

В той же работе [10] отмечено, что пока нет доказательства существования или отсутствия общего конечного алгоритма для установления может ли конкретное полимино являться прототайлом. Для более общей задачи установления существования разбиения плоскости на полимино из заданного конечного набора полимино (при условии, что любое полимино из набора имеется в неограниченном количестве экземпляров) Голомб [144] установил ее неразрешимость, показав, что эта задача эквивалентна задаче о покрытии плоскости конечным набором квадратов с раскрашенными сторонами при условии, что соседние квадраты должны примыкать друг к другу сторонами одного цвета. Неразрешимость последней задачи была доказана ранее [145].

Ванг [146] показал, что проблема существования конечного алгоритма проверки дает ли набор полимино разбиение плоскости тесно связана с существованием множеств наборов фигур, дающих только непериодиче-

ские разбиения. В частности, если любое множество из  $k$  полимино, разбивающих плоскость, порождает периодическое разбиение, то существует алгоритм, который по любому набору из  $k$  полимино определяет, разбивают ли они плоскость. Амман, Грюнбаум и Шефард [147] в 1992 году показали, что существует набор из 3 полимино, разбивающих плоскость только непериодически. Это, в частности, доказывает, что соответственно для произвольного набора из трех полимино задача проверки существования для них разбиения плоскости в общем случае неразрешима. Используя другие подходы Оллинжер [148] доказал неразрешимость соответствующей задачи для набора из пяти полимино.

Проблема, является ли полимино трансляционным, т.е. дает ли данное полимино трансляционное разбиение, алгоритмически разрешима. Гамбини и Вуиллон [149] предложили алгоритм проверки полимино на трансляционность, имеющий сложность порядка  $O(n^2)$ , где  $n$  – площадь полимино. Алгоритм основан на характеристике всех трансляционных полимино, полученной в работе [150]. Позднее данный алгоритм был усовершенствован [151].

Разбиение называется *изоэдрическим*, если для любых двух его элементов существует движение из группы симметрии этого разбиения, переводящее один элемент в другой. Полиномиальный по сложности алгоритм, определяющий дает ли полимино изоэдрическое разбиение плоскости был найден в работе [152]. Компьютерный алгоритм поиска разбиений на полимино, полигексы или полиамонды в случае, когда разбиение можно получить из одного прототайла, используя лишь поворотной симметрией представлен в работах [153,154].

В работе [9] определены все полимино с площадью  $n \leq 9$ , дающие разбиения плоскости. В диссертации Роадса [10] определены разбивающие плоскость полимино с  $n \leq 14$ . В [155] проведена классификация полимино ( $n \leq 25$ ), полигексов ( $n \leq 21$ ) и полиамондов ( $n \leq 30$ ), которая определяется типом простейшего разбиения плоскости, которое дает полимино.

Принципы такой классификации определены в монографии [156].

## 1.2. Методы предсказания структур молекулярных кристаллов

Расчетно-теоретическое предсказание (моделирование, симуляция) кристаллических структур (crystal structure prediction) в случае молекулярных кристаллов – это задача нахождения возможных вариантов периодических упаковок молекул конкретного химического соединения в трехмерном пространстве. Другими словами, это переход от структуры изолированной молекулы к структуре и свойствам вещества, заполняющего пространство, в твердом теле.

Возрастающий интерес кристаллографов и кристаллохимиков к этой задаче объясняется рядом фундаментальных и прикладных проблем, в решении которых могут быть использованы алгоритмы предсказания кристаллических структур. Например, существование таких явлений, как кристаллический полиморфизм [14], твердофазные фазовые переходы [15] и химические реакции в твердом теле [16,17] напрямую зависят от самой возможности существования различных кристаллических структур одного и того же химического соединения. Возникновение в процессе генерации и энергетической оптимизации молекулярных упаковок симметрии [157] и сверхсимметрии [158] кристаллических структур, не задаваемых априори, позволяет глубже проникнуть в механизмы процессов самоорганизации вещества [159]. Как правило, статистическая неупорядоченность в положениях отдельных атомов или фрагментов молекул свидетельствует о существовании нескольких альтернативных молекулярных упаковок. Поиск вариантов наиболее плотных молекулярных упаковок может быть использован при конструировании наноразмерных систем, а также при изучении процесса кристаллообразования.

К прикладным аспектам можно отнести поиск новых полиморфных фаз лекарственных соединений [18], высокоплотных энергетических веществ [19], новых нелинейно-оптических материалов [20]. Поиск нецен-

тросимметричных полиморфных фаз может быть использован для разделения методом вовлечения (кристаллизации с хиральной затравкой) рацематического раствора хиральных органических соединений на кристаллы, содержащие только молекулы одного энантиомера [160-162]. Следует отметить перспективность использования априорного предсказания кристаллических структур в качестве метода решения фазовой проблемы в рентгеновском эксперименте. Особенно это актуально при решении кристаллических структур в порошковой дифрактометрии [21], где традиционные прямые или паттерсоновские методы зачастую оказываются неэффективными из-за ограниченности экспериментальных данных.

### 1.2.1. Геометрическая модель кристалла

Основу современных методов предсказания кристаллических структур заложил А.И.Китайгородский, который обосновал применимость принципа плотной упаковки к молекулярным кристаллам [3,163]. В качестве геометрической модели молекулы в кристалле он предложил использовать объединение шаров с центрами в центрах атомов, и радиусами, отвечающими возможным кратчайшим межмолекулярным контактам этих атомов – межмолекулярными радиусами. На основе такого подхода, он разработал механическое устройство, названное им структуроискателем, позволяющее в рамках заданных параметров элементарной ячейки находить возможные варианты упаковок объемных моделей молекул. В 1946 г. этим методом была определена структура 2,6-диметилнафталина [164].

Дальнейшее развитие этот чисто геометрический подход получил в работе П.М.Зоркого и М.А.Порай-Кошица [165], в которой для целенаправленного поиска решения задачи упаковки было предложено использовать поверхности обтекания. Поверхностью (траекторией) обтекания называют геометрическое место центров молекул ковекториальных (параллельных) между собой, касающихся исходной молекулы и получающихся из исходной любым поворотом или зеркальным отражением и поворотом.

При произвольной ориентации молекул относительно исходной, поверхность обтекания для данной молекулы является функцией двух углов, определяющих ориентацию молекул относительно исходной. Если известен структурный класс кристалла, задача упаковки сводится к нахождению такой ориентации молекул друг относительно друга, при которой центр каждой молекулы находится в точке пересечения поверхностей обтекания молекул своего координационного окружения с учетом ориентации этой молекулы относительно каждого соседа.

### 1.2.2. Расчет энергии кристаллической решетки методом атом-атомных потенциалов

Существенным шагом в решении задачи предсказания кристаллических структур явилась предложенная Китайгородским схема атом-атомных потенциалов [3,166], предназначенная для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле – энергии кристаллической решетки. Используя теорию ван-дер-ваальсова взаимодействия Лондона, согласно которой энергия дисперсионного притяжения двух нейтральных атомов  $U_{пр.} = -A/r^6$  обратно пропорциональна шестой степени расстояния между этими атомами и, принимая экспоненциальный закон для энергии отталкивания  $U_{отт.} = B \exp(-Cr)$ , он предложил рассчитывать энергию взаимодействия молекул как сумму  $U = \frac{1}{2} \sum \varphi_{ij}$  потенциалов взаимодействия пары атомов

$$\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij}) + q_i q_j r_{ij}^{-1}.$$

Суммирование проводится по всем парам атомов, которые образуют атомы одной выделенной в структуре молекулы со всеми атомами окружающих ее молекул. Поскольку дисперсионная энергия и особенно энергия отталкивания быстро убывают с расстоянием при суммировании достаточно ограничиться расстояниями порядка 15-20 Å. Коэффициенты  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  и  $C_{ij}$

рассчитываются для каждой пары типов взаимодействующих атомов, а в силу практической сложности или неточности таких расчетов обычно подгоняются под геометрию взаимного расположения молекул в структурах интересующего класса соединений. Последнее слагаемое в потенциале отвечает электростатическому взаимодействию остаточных зарядов  $q_i$  и  $q_j$  атомов. Если в молекуле нет ярко выраженных остаточных зарядов, это слагаемое в выражении потенциала опускают.

Практически сразу после опубликования этот подход к анализу молекулярных упаковок был реализован и использован в работах нескольких групп исследователей [167-171]. Примерно тогда же появляются первые попытки поиска возможных способов упаковки молекул в кристалле. Так Дериссен и Смит [172] обсуждают существование гипотетических кристаллических структур уксусной кислоты, энергия решетки которых эквивалентна энергии экспериментальной. Хаглер с соавторами [173-175] рассматривают возможности расчета энергии межмолекулярного взаимодействия и перебора гипотетических кристаллических структур, в которых существенным фактором упаковки является система межмолекулярных водородных связей. В работах Дзябченко, Заводника, Бельского [176,177] приводятся примеры структур расшифрованных с помощью компьютерной программы расчета оптимальных молекулярных упаковок *PCM* [178].

Дальнейшее развитие методов расчета энергии решетки касались, с одной стороны, уточнения значений параметров для различных классов органических соединений [179-181], с другой стороны, корректного учета электростатического взаимодействия.

В первом приближении учитывается электростатическое взаимодействие эффективных атомных зарядов. Первоначально величины этих зарядов получали из анализа электронных заселенностей атомов Малликена [182], однако такие расчеты способны отразить электрические моменты лишь на качественном уровне. Более адекватно эффективные атомные заряды удается оценить с использованием понятия молекулярного электро-

статического потенциала [183-185]. Хотя уточненные атомных заряды значительно адекватнее отражали электростатическое взаимодействие молекул, такая коррекция атом-атомных потенциалов не всегда приводит к удовлетворительному результату [186]. Следующим усложнением модели электростатического взаимодействия явились смещение атомного заряда из центра атома и размещение дополнительных ("сателлитных") зарядов [187-190]. В моделях распределенных мультиполей [191-193] атомы кроме заряда (т.е. монополя) несут еще и дипольный, квадрупольный, а иногда и другие электрические моменты более высокого порядка.

Подробный сравнительный анализ различных подходов к моделированию электростатического межмолекулярного взаимодействия представлен в обзорах [194,195]. Анализ методов расчета энергии межмолекулярного взаимодействия можно найти в работах [196,197].

### 1.2.3. Современные методы предсказания кристаллических структур

Задача предсказания кристаллической структуры предполагает, что в качестве исходных данных используется только структурная формула молекулы интересующего химического соединения. Конформация молекулы, параметры решетки и симметрия кристалла априори неизвестны. Первое такого рода удачное предсказание представлено в серии работ Дзябченко [198-201] и Дзябченко с Базилевским [202,203], в которых проанализирована возможность существования различных полиморфных модификаций кристаллического бензола в наиболее распространенных пространственных группах, а также в группе  $P1$  с четырьмя независимыми молекулами. Этот анализ основан на переборе возможных вариантов периодических упаковок молекул, расчете и минимизации энергии кристаллической решетки для этих вариантов в рамках модели атом-атомных потенциалов.

Несколько позже Гавезотти [204] предложил альтернативный подход перебора варианта молекулярных упаковок, основанный на первоначальном построении энергетически выгодных кластеров, состоящих из моле-

кул, связанных центром инверсии, винтовой осью или плоскостью скольжения. Стартовое расположение полученных кластеров в кристалле определяется статистическим анализом наиболее распространенных для известных молекулярных кристаллов мотивов.

Вслед за этими пионерскими работами возникло много других методов предсказания кристаллических структур. Они различаются используемыми моделями межмолекулярного взаимодействия, алгоритмами генерации вариантов пробных (модельных) структур, методами минимизации энергии, алгоритмами сравнения и критериями ранжирования полученных вариантов. Согласно классификации, предложенной в [205] все подходы предсказания кристаллических структур молекулярных кристаллов можно разбить на три класса:

- 1) *Формирование молекулярных кластеров.* Перебирая возможные расположения центров молекул и их ориентации, формируются кластеры, состоящие из 10-50 молекул. После минимизации энергии кластеров проводится анализ взаимного расположения молекул, с помощью которого выявляется мотив кристаллической структуры.
- 2) *Кластеры, полученные преобразованиями симметрии.* Сначала, используя желаемые преобразования симметрии, формируются небольшие молекулярные кластеры (до 8 молекул). Затем, для наиболее реалистичных кластеров подбираются трансляции, формирующие кристаллическую структуру в целом.
- 3) *Формирование пробных элементарных ячеек.* Эти методы изначально исходят из трансляционной симметрии упаковки молекул. В процессе генерации модельных кристаллических структур формируются различные по форме элементарные ячейки, определяющие решетку трансляций, и перебираются возможные расположения и ориентации молекул относительно решетки. На решетку трансляций, положения и ориентации молекул могут накладываться некоторые ограничения, определяемые предполагаемой группой симметрии генерируемой структуры.

Описание и анализ существующих методов предсказания кристаллических структур представлены в работах [206,207]. Подходы внутри каждого класса могут существенно отличаться друг от друга, поэтому рассмотрим особенности некоторых методов отдельно для каждого из классов.

#### 1.2.3.1. Формирование молекулярных кластеров

Сам подход моделирования кристаллической структуры, формируя молекулярный кластер, был предложен Вильямсом [208]. Он моделировал молекулярные кластеры бензола с числом молекул в кластере до 15, каждый раз минимизируя энергию межмолекулярного взаимодействия в рамках модели атом-атомных потенциалов. В продолжение этой работы Оикава с соавторами [209], используя кластеры из 42 молекул, получили качественное согласие с ромбической фазой бензола. Там же утверждается, что для предсказания кристаллической структуры бензола достаточный размер кластера составляет 168 молекул. Такой кластер обеспечивает получение пятислойной структуры.

Главной проблемой данного подхода к предсказанию кристаллических структур следует признать то, что кластеры с большим числом молекул обладают большим числом степеней свободы, что требует значительных временных затрат для генерации первоначального расположения и ориентаций молекул, а также минимизации энергии. В кластере с малым числом молекул зачастую оказывается малой вероятностью получить достаточно большой фрагмент кристаллической структуры. Кроме того в данном подходе принципиально невозможно избежать неравноправия "внутренних" и "внешних" молекул в кластере, что может приводить к существенному искажению ориентаций молекул в кластере по сравнению с кристаллом.

#### 1.2.3.2. Кластеры, полученные преобразованиями симметрии

Этот подход основывается на предположении о возможности воз-

никновения устойчивых молекулярных агломератов еще до образования кристалла, если в структуре существуют сильные межмолекулярные взаимодействия типа водородных связей или других специфических взаимодействий. Тогда удастся сформировать сравнительно небольшие устойчивые кластеры, добавление к которым трансляций дает всю кристаллическую структуру.

Как уже указывалось выше, первым этот подход предложил Гавезотти [204]. В его компьютерной программе PROMET [210], применяя к независимой молекуле самые распространенные в кристаллографии элементы симметрии (центр инверсии, винтовую ось или плоскость скольжения), формируются димеры, тетрамеры или октомеры, соответствующие эквивалентным позициям в наиболее распространенных пространственных группах  $P\bar{1}$ ,  $P2_1$ ,  $P2_1/c$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Pbca$ . Для каждого построенного кластера оценивается энергия межмолекулярного взаимодействия и, если она оказывается меньше заданного значения, к этому кластеру добавляются трансляции с учетом ориентации использованных элементов симметрии. Наконец полученные структуры энергетически минимизируются со строгим учетом их пространственной группы симметрии.

Предложенный Хофманном и Ленгауэром [211-213] и развитый Хофманном с соавторами [214,215] подход к предсказанию кристаллических структур (программа FlexCryst) основан на моделировании молекулярных контактов в конформационном пространстве. Для оценки вероятности реализации того или иного контакта используется специальное силовое поле, параметры которого (парные атом-атомные потенциальные функции) рассчитываются с помощью статистического анализа методом автоматического статистического поиска [216] по большому числу известных аналогичных кристаллических структур. Структуры для анализа берутся из Кембриджской Базы структурных данных [23]. Для каждого центра взаимодействия рассчитывается ряд дискретных точек на поверхности взаимодействия. Для генерации кристаллической структуры, сначала

ла, поместив центр взаимодействия одной молекулы на поверхность взаимодействия молекулы, ей симметричной, моделируется димер. Далее ищутся возможные векторы трансляций, совмещающие центры взаимодействия димера с точками на поверхностях взаимодействия такого же димера.

Перлштэйн с соавторами [217-221] производят построение кристаллической структуры последовательно от устойчивых одномерных молекулярных цепей к устойчивым двумерным молекулярным слоям, которые, укладываясь в пространстве, формируют всю трехмерную кристаллическую структуру. Молекулы в цепях, а также цепи или слои между собой связаны соответствующими операциями симметрии: трансляцией, центрами инверсии, винтовой осью или плоскостями скольжения. Из-за невозможности осуществить систематический поиск возможных взаимных расположений молекул используется метод Монте-Карло [217].

### 1.2.3.3. Формирование пробных элементарных ячеек

Это самый обширный класс методов, объединяемый учетом периодичности кристаллической структуры на всех этапах предсказания. Разнообразие этих методов определяется различными подходами к генерации стартовых моделей кристаллических структур, расчета и минимизации энергии межмолекулярного взаимодействия, решению проблемы нежестких молекул.

К этому классу относится упомянутый выше подход Дзябченко [198, 222], который в современной интерпретации реализован в программе PMS (Packing of Molecules in Crystals) [223]. В ней осуществляется глобальный поиск оптимальных кристаллических структур в параметрическом пространстве заданного структурного класса. Структурный класс [224-226] характеризуется пространственной группой, числом  $Z$  молекул в элементарной ячейке и симметрией позиции каждой из независимых молекул, которая указывается в скобках. Структурный класс определяет набор незави-

симых варьируемых параметров решетки трансляций, число и тип параметров жесткого тела, определяющих положение и ориентацию каждой независимой молекулы. Совокупность этих параметров образует конфигурационное пространство, каждая точка которого соответствует варианту кристаллической структуры.

Само конфигурационное пространство обладает периодичностью по отношению к трансляциям молекулы, угловой периодичностью вращений, задаваемых углами Эйлера. Кроме того в структурах низшей сингонии существует периодичность конфигурационного пространства, связанная с множественностью способов выбора базисных векторов [227]. Наконец, при наличии нескольких независимых молекул возникает инвариантность, связанная с перестановками идентичных молекул [201]. Все указанные факторы, а также инвариантные свойства пространственной группы и собственной группы симметрии молекулы приводят к большому количеству эквивалентных описаний кристаллической структуры. С целью сокращения времени поиска в конфигурационном пространстве выделяется фундаментальную область, на которой строится сетка начальных приближений для проведения спусков в локальные минимумы энергии кристаллической решетки [19,198]. Сравнение кристаллических структур, соответствующих полученным энергетическим минимумам осуществляется автоматически с использованием специальной программы CRYCOM [228].

В программе PMS реализована возможность учета нежесткости молекул. В этом случае молекула разбивается на отдельные жесткие фрагменты, каждый из которых задается своим набором координат и эйлеровых углов. Отдельные фрагменты взаимодействуют между собой посредством атом-атомных потенциалов и силами Кулона, если атомы несут электрический заряд. Сочленение фрагментов в составе нежесткой молекулы обеспечивается стягивающими потенциалами квадратичного вида [229]. Учет электростатического взаимодействия в программе PMS осуществляется с помощью точечных зарядов, которые могут быть получены с

помощью программы FitMER [194], аппроксимирующей распределение молекулярного электростатического потенциала, полученное квантовохимическим расчетом молекулы, точечной моделью реальных диполей и распределенных мультиполей.

Эйджк с соавторами в пакете компьютерных программ UPACK (Utrecht Crystal Packer) [230-233] используют случайный или систематический поиск стартовых моделей, в которых симметрически независимая молекула располагается в асимметричной части элементарной ячейки. Существует возможность понижения симметрии с увеличением числа симметрически независимых молекул [234], а также учета внутримолекулярные взаимодействия. Особое внимание уделяется возможности образования водородных связей, наличие которых поощряют специальные потенциалы, добавляемые в формулы расчета энергии для каждой гидроксильной группы. Полученные варианты структур группируются посредством кластерного алгоритма, предложенного в работе [235]. Электростатическое взаимодействие может быть учтено атомными мультиполями.

Коммерческая программа PP (Polmorph Predictor) [205] базируется на работах Гданица [236] и Карфанкеля и Гданица [237]. Для заданной пользователем пространственной группы симметрии производится случайный поиск энергетического минимума методом Монте-Карло в пространстве, определяющем параметры решетки, положение и ориентацию молекулы в асимметричной части ячейки. Для всех полученных таким образом моделей энергия кристаллической решетки минимизируется с использованием техники суммирования Эвольда. На этом этапе возможно ослабление условия жесткости молекулы, если в этом есть необходимость. Полученные минимумы группируются с целью отбраковки совпадающих моделей. Существует возможность поиска упаковок с  $Z' > 1$  в пространственной группе  $P1$ , однако, из-за значительного увеличения числа степеней свободы вероятность благоприятного исхода предсказания существенно снижается.

В программе MOLPAK (Molecular Packing) [238] алгоритм поиска

основан на первоначальном учете периодичности только в одном измерении. В случае успеха периодичность добавляется сначала до двух, а затем и до трех измерений. При этом анализируется 20 различных молекулярных координационных конфигураций молекул, соответствующих наиболее распространенным пространственным группам. Энергетическая оптимизация построенных моделей проводится с использованием программы WMIN [239] или ее усовершенствованной версии DMAREL [240].

Подход, предложенный в работах [241-243] основан на использовании молекулярной динамики MDCP (Molecular Dynamics for Crystal Packing). Учитывая, что подавляющее большинство (почти 85%) органических гомомолекулярных соединений кристаллизуются в структурных классах с 1, 2, 4 или 8 молекулами в элементарной ячейке [225], рассматриваются возможные расположения 8-ми жестких молекул в гибкой модельной триклинной ячейке. Систему описывают 54 варьируемых параметра: 24 – координаты центров масс молекул, 24 – эйлеровы углы ориентаций молекул и 6 – параметры ячейки. Первоначальная модель генерируется в заведомо большей моделирующей ячейке, чтобы молекулы имели достаточную подвижность. После этого за несколько итераций система по молекулярно-динамической траектории переходит к более плотному расположению молекул. Большое количество полученных таким образом стартовых моделей оптимизируются минимизацией энергии кристаллической решетки. На заключительном этапе выявляется максимальная симметрия структуры и соответствующая минимальная по объему элементарная ячейка. На этом этапе проводится и сравнение полученных вариантов. Подход MDCP основан на предположении о том, что локальные минимумы, соответствующие реальным кристаллическим структурам, в конформационном пространстве настолько пологие, что вероятность попадания в них по молекулярно-динамической траектории достаточно велика. Однако это верно лишь для малых молекул, поэтому для обычных органических молекулярных кристаллов метод вряд ли применим.

В методике, предложенной в работах [244,245], предлагается более точно учитывать электростатическое взаимодействие, как взаимодействие точечных зарядов, некоторые из которых расположены на атомах, а некоторые в "сателлитных" позициях около атомов. Величины и точные положения всех зарядов определяется посредством квантохимического расчета. При генерации начальных моделей считаются заданными число молекул в элементарной ячейке и пространственная группа симметрии, которая выбирается из 59 групп, распространенность которых превышает 0.05 % [246]. Пространственная группа определяет варьируемые параметры, определяющие геометрию элементарной ячейки и расположение молекул в ней. Для более равномерного покрытия независимой области параметрического пространства, определяющего кристаллические структуры, используются специальные  $n$ -мерные последовательности [247]. Если модель структуры оказывается приемлемой, для нее проводится минимизация энергии кристаллической решетки. После оптимизации проводится сравнение вариантов уточненных моделей по энергии кристаллической решетки, плотности и кратчайшим межмолекулярным контактам пар атомов определенных типов.

Программа CRYSCA [248,249] базируется на минимизации энергии нескольких сотен стартовых случайных упаковок, с возможностью учета внутримолекулярных степеней свободы. Энергия кристаллической решетки рассчитывается с использованием 6-хр атом-атомными потенциалами, дополненными слагаемыми кулоновского взаимодействия. Уточненные модели проверяются на возможно высокую симметрию, плотность и разумность упаковочного мотива.

Разработанная Вильямсом [250] программа MPA/MPG (Molecular Packing Analysis/Molecular Packing Graphics) позволяет обнаруживать минимумы межмолекулярного взаимодействия для заданного числа молекул в элементарной ячейке, не связанных операциями симметрии какой-либо пространственной группы. В качестве начальной берется кубическая ре-

шетка с достаточно большим параметром. Одна из молекул располагается в начале координат. В случае  $Z = 2$  вторая молекула располагается в центре элементарной ячейки, в случае  $Z = 4$  три молекулы располагаются в центрах трех независимых граней этой ячейки. Первоначальные ориентации всех независимых молекул случайны. В процессе минимизации энергии межмолекулярного взаимодействия параметры ячейки ориентации молекул и положение всех молекул кроме той, которая находится в начале координат, уточняются. Таким образом, число варьируемых параметров составляет 15 и 27 для  $Z = 2$  и  $Z = 4$ , соответственно. В работе [251] программа получила развитие в плане учета возможности существования молекулярных упаковочных групп и симметрии позиции этих групп в упаковке. Используемое при минимизации энергии силовое поле базируется на модели атом-атомных потенциалов, учитывающих дисперсионное притяжение, электростатическое отталкивание, а также взаимодействие распределенных электростатических зарядов. Параметры межмолекулярных потенциалов уточнены Вильямсом [179-181] по экспериментальным структурным данным большого количества структур и учитывают для ряда типов атомов их локальное окружение в молекуле.

Пилларди с соавторами [252] предложили использовать для генерации вариантов пробных структур метод CFMC (Conformation-Family Monte Carlo), первоначально предложенный для предсказания структуры белка [253]. Главный элемент метода – база данных о структурах, сгруппированных в семейства. Процедура Монте-Карло применяется не к отдельным структурам, а к семействам. Структуры в семействах многократно уточняются энергетически, используя стандартные силовые поля. Информация о возможной симметрии структуры не учитывается.

В предложенной Неуманном [254] схеме предсказания кристаллических структур на первом этапе генерируется большое количество вариантов пробных кристаллических структур, геометрия которых, как и в большинстве рассмотренных методов, оптимизируется минимизацией энергии

кристаллической решетки. При этом для расчета энергии используется специальное силовое поле (Tailor-Made Force Fields), параметры которого подгоняются под геометрию нескольких известных кристаллических структур, аналогичных по составу исследуемой структуре. После геометрического сравнения среди несовпадающих вариантов выделяется несколько вариантов, наиболее низких по энергии, для которых проводится повторная энергетическая оптимизация с использованием более точного гибридного метода [255] с целью проведения окончательного ранжирования вариантов. Гибридный метод расчета энергии кристаллов представляет собой комбинацию расчетов в рамках твердотельной теории плотностного потенциала (DTF) с эмпирической ванн-дер-ваальсовой коррекцией. DTF расчеты выполнены с использованием программы VASP (Vienna ab initio simulation program) [256]. Ван-дер-ваальсова коррекция представляет собой сумму парных атом-атомных потенциалов, являющихся для каждой пары атомов типов  $A$  и  $B$  произведением асимптотического коэффициента  $C_{6,A,B}/r^6$  и демпинг-функции  $d_{A,B}(r)$ . Генерация, предварительная и окончательная энергетическая оптимизации реализованы в программе GRACE (Generation Ranking And Characterization Engine) [257].

#### 1.2.4. Тесты "вслепую" предсказания кристаллических структур, проводимые Кембриджским центром кристаллографических данных

С 1999 года Кембриджский центр кристаллографических данных проводит тесты по предсказанию кристаллических структур малых органических молекул. Главными целями тестирования ставились оценка возможностей вычислительных методов предсказания, их состояния и развитие, выявление проблем, возникающих на различных этапах предсказания. Были проведены четыре теста в 1999 [258], 2001 [259], 2004 [260] и 2008 [261] годах, в которых приняли участие соответственно 11, 16, 18 и 15 участников (исследователей или исследовательских групп).

В качестве объектов тестирования предлагались сравнительно не-

большие органические молекулы, для которых организаторам теста были известны (но не опубликованы) кристаллические структуры. На время проведения теста исследователи кристаллических структур – объектов тестирования, брали на себя обязательства не публиковать и не распространять сведения, связанные с этими кристаллическими структурами.

Структуры были разбиты на категории. К первой категории относятся небольшие (до 25 атомов) жесткие молекулы, состоящие только из атомов С, Н, N и О. Молекулы второй категории также жесткие, состоят из 30-40 атомов и могут содержать некоторые функциональные группы, осложняющие процесс моделирования. К третьей категории относятся конформационно гибкие молекулы, содержащие одну или несколько степеней свободы, как правило, являющиеся вращениями относительно отдельных экзоциклических связей. Наконец, в последний четвертый тест была включена четвертая категория соединений, содержащих две различных жестких молекулы.

В распоряжение участников тестов "вслепую" предоставлялись структурная формула соединения, число симметрически независимых молекул и самые общие условия кристаллизации. Известным также считалось, что структура реализована в одной из достаточно распространенных пространственных групп и не содержит неупорядоченных фрагментов, а также молекул растворителя. Участники должны были представить для каждого предложенного соединения по три лучших, по их мнению, варианта кристаллической структуры. Тестирование признавалось удачным, если известная организаторам кристаллическая структура соответствовала одному из этих трех вариантов.

Расчетные и экспериментальные структуры сначала сравнивались визуально с использованием стандартных кристаллографических комплексов. Для количественного сравнения использовались два подхода. Первый подход основан на сравнении молекулярных кластеров (программа COMPACK [262]), которые образует одна из молекул с несколькими моле-

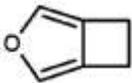
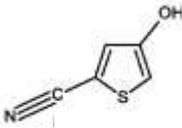
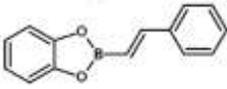
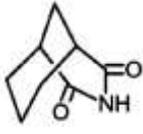
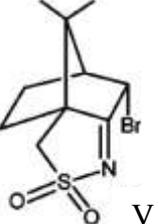
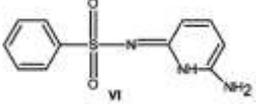
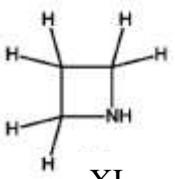
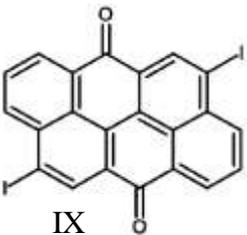
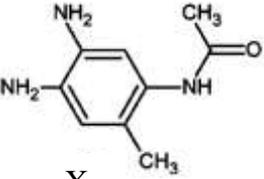
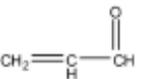
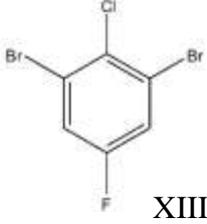
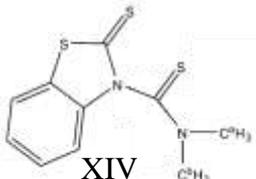
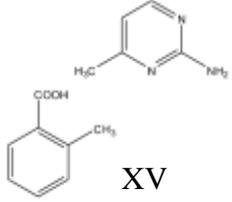
кулами из своего первого окружения [263]. Во втором подходе в качестве критерия совпадения модельной и экспериментальной структур используется расчетный порошковый дифракционный спектр [215]. Детальное сопоставление симметрии и геометрических особенностей лучших вариантов предсказаний проводилось с использованием программы CRYCOM [228].

В табл. 1.2. представлены структурные формулы молекул, которые были предложены в качестве объектов в четырех прошедших тестах, а также краткие результаты предсказания, полученные всеми участниками. Следует отметить, что вслед за фактическим провалом теста 2004 года [260], когда 18 участникам удачное предсказание удалось получить лишь однажды для одной из структур, результаты последнего тестирования, проводившегося в 2007 году, выглядят как весьма обнадеживающие [261]. Общее количество удачных предсказаний составило 13, причем предсказывались все предложенные структуры. Более того одной из исследовательских групп, возглавляемой Неуманом, не только удалось предсказать все четыре структуры, но и в результате энергетического ранжирования гибридным методом соответствующие экспериментальным структурам варианты были поставлены на первое место. Более подробно этот выдающийся результат описан в работе [264]. Следует отметить, по две правильно предсказанные структуры удалось получить еще трем группам участников четвертого теста [261].

### 1.3. Модели роста

Кристаллография зародилась как наука о форме кристаллов, поэтому вопросы, связанные с процессами кристаллообразования, всегда находились в центре внимания кристаллографов. "Нет кристаллографии без кристаллов"- отмечал академик А.В. Шубников, основатель Института Кристаллографии РАН. С другой стороны, невозможно целенаправленно вырастить кристалл без кристаллографии, физики и химии. Основой современной кристаллографии можно считать триаду: рост кристаллов, кристаллическая структура, свойства кристаллов.

Таблица 1.2. Результаты четырех тестов "вслепую" предсказания кристаллических структур органических соединений, проведенных Кембриджским центром кристаллографических данных

| Год пров. теста, ссылка | Категории структур, предложенных для тестирования  |   |   |   |
|-------------------------|--|---|---|---|
|                         | Жесткая молекула, до 25 атомов   | Жесткая молекула с осложняющими функциональными группами  | Конформационно гибкая молекула  | Структура с двумя симметрически независимыми молекулами   |
| 1999, 11 уч.            | <br>I*<br>0/11**<br>(пол.1)<br>4/11 (пол.2) | <br>II<br>1/8      | <br>III<br>1/11   | <br>VII<br>1/4   |
| 2001, 16 уч.            | <br>IV<br>2/15                             | <br>V<br>4/15     | <br>VI<br>0/11   |   |
| 2004, 18 уч.            | <br>XI<br>0/18                            | <br>IX<br>1/15   | <br>X<br>0/15   |   |
| 2007, 15 уч.            | <br>XII<br>4/14                           | <br>XIII<br>4/14 | <br>XIV<br>3/12 | <br>XV<br>2/12 |

\* - нумерация совпадает с нумерацией предложенной организаторами тестов;

\*\* - число удачных предсказаний / число участников, пытавшихся предсказать структуру.

Несмотря на настоятельную потребность электроники и титанические усилия кристаллографов, потребовались годы, чтобы разработать удовлетворительные методики выращивания достаточно больших чистых бездислокационных кристаллов кремния из расплава, или полуметровых кристаллов

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KPD) из раствора, или искусственного кварца и слюды длиной в десятки сантиметров. Сложность проблемы отражает тот факт, что мы до сих пор вынуждены использовать природные кристаллы кальцита для оптических систем.

Наряду с задачей выращивания больших качественных кристаллов последнее время все активнее развиваются исследования ростовых процессов на нанометровом уровне. Миллиарды долларов вкладываются в создание наноразмерных полупроводников, магнитных пленок, квантовых точек, колодцев, проводников. Несмотря на некоторый прогресс в этой области, очевидно, что впереди предстоит еще долгий путь к практической реализации уникальных потенциалов заложенных в этих объектах. В этой связи становится важным структурный аспект исследований, который позволяет обратиться к процессам роста на молекулярном уровне.

Большинство моделей кристаллообразования позволяют на качественном уровне объяснить процессы фазовых переходов. Задача определения формы растущего кристалла по известной кристаллической структуре остается не решенной. Новые методики поверхностной и жидкостной дифракции, силовой микроскопии в ряде случаев позволяют экспериментально проследить характер перехода атомов или молекул из свободного состояния в расплаве, растворе или газе в связанное состояние на поверхности растущего кристалла. Все еще отсутствует схема корректной оценки энергии взаимодействия молекул с кристаллом, учитывающая тепловые колебания и другие кинетические факторы.

В этом параграфе кратко рассмотрены основные физические модели механизма кристаллообразования, а также абстрактные математические

модели роста, исследование которых, возможно, позволит выявить наиболее общие фундаментальные закономерности ростовых процессов.

### 1.3.1. Термодинамика процесса образования кристалла

Рассмотрим однокомпонентную систему, содержащую две фазы, например кристалл и пар или кристалл и расплав [265]. Если обе фазы обмениваются частицами, то между ними с течением времени наступает равновесие, которое характеризуется равенством химических потенциалов кристалла и среды (пара или расплава)  $\mu_{\kappa}(P_{\kappa}, T) = \mu_c(P_c, T)$ . Если пренебречь действием поверхностной энергии и считать, что к границе не приложено других сил, то  $P_{\kappa} = P_c = P$ , а химический потенциал определяется формулой  $\mu_i = \varepsilon_i - Ts_i + P\Omega_i$ , где  $\varepsilon_i$  - потенциальная энергия,  $s_i$  - энтропия, а  $\Omega_i$  - удельный объем фазы в расчете на одну частицу;  $i = \kappa, c$  (кристалл или среда).

Оценки показывают, что при давлениях порядка атмосферного или меньших решающую роль в химическом потенциале играют первые два слагаемых. Превращение фаз определяется различием величин потенциальной энергии, а не их абсолютными значениями. Так из условия равенства химических потенциалов  $\varepsilon_{\kappa} - Ts_{\kappa} = \varepsilon_c - Ts_c$  следует, что  $\varepsilon_c - \varepsilon_{\kappa} = T(s_c - s_{\kappa}) = \Delta H$ , где  $\Delta H$  - теплота плавления или испарения.

Очевидно, что условие равновесия фаз  $\mu_{\kappa}(P_{\kappa}, T) = \mu_c(P_c, T)$  определяют давление и температуру, при которых фазы не меняются в объеме. При нарушении этого равновесия появляется сила для фазового превращения, мерой которой является разность химических потенциалов  $\Delta\mu$ . В частности, для фазового превращения пар - кристалл  $\Delta\mu = \mu_n(P, T) - \mu_{\kappa}(P, T)$ , для превращения расплав - кристалл  $\Delta\mu = \mu_{жс}(P, T) - \mu_{\kappa}(P, T)$ . Если пересыщение пара создается повышенным (по сравнению с равновесным  $P_0$ ) давлением  $P$ , то  $\Delta\mu = kT \ln \frac{P}{P_0}$ , а при не-

больших относительных пересыщениях  $\Delta\mu \approx kT \frac{\Delta P}{P_0}$ . Если пересыщение создается переохлаждением пара, насыщенного при  $T = T_0$ , то поскольку  $\Delta P = 0$  разность химических потенциалов выражается через переохлаждение  $\Delta\mu = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$ , где  $\Delta H = T_0(s_n - s_k)$  - теплота испарения при температуре  $T_0$ .

При росте кристаллов из раствора следует рассмотреть равновесие в двухкомпонентной (бинарной) системе. Если компоненты обозначить  $A$  и  $B$ , условия равновесия имеют вид

$$\mu_{Ak}(P, T, X_{Ak}) = \mu_{Ajc}(P, T, X_{Ajc}); \quad \mu_{Bk}(P, T, X_{Bk}) = \mu_{Bjc}(P, T, X_{Bjc}),$$

где  $X_{Ai}$  и  $X_{Bi}$  - относительные молярные концентрации компонентов в фазе  $i$  ( $i = jc, k$ ) определяются как доля молекул одного компонента по отношению к общему числу молекул в фазе  $i$ , поэтому  $X_{Ai} + X_{Bi} = 1$ .

Отклонение от равновесия в бинарной системе описывается двумя величинами  $\Delta\mu_A = \mu_{Ajc} - \mu_{Ak}$  и  $\Delta\mu_B = \mu_{Bjc} - \mu_{Bk}$ . В частном случае, когда растворитель ( $B$ ) практически не входит в состав кристалла, т.е.  $X_{Bk} = 0$ , из двух указанных соотношений остается только первое, определяющее равновесие перехода вещества кристалла ( $A$ ) в раствор и обратно. Концентрацию вещества в растворе в этом случае обозначают через  $C$ . Отклонение  $\Delta C = C - C_0$  концентрации от равновесной значения  $C_0$  называют абсолютным пересыщением. Для идеальных (разбавленных) растворов удастся показать, что разность химических потенциалов  $\Delta\mu = kT \ln \frac{C}{C_0}$ .

С точки зрения механизма роста кристалла важным является понятие равновесной формы кристалла, впервые сформулированное Гиббсом [266]. Согласно его представлению кристалл в равновесном состоянии принимает форму с минимальной поверхностной энергией из всех форм того же объема:  $\sum S_i \alpha_i = \min$  при  $V = \text{const}$ . Кюри [267] дополнил понятие равно-

весной формы, указав, что если в условиях равновесия кристалл не имеет равновесной формы, то он должен стремиться ее приобрести путем растворения материала одних частей и отложения его на других. Геометрически равновесную форму описал Вульф [268]: кристалл равновесной формы образован такими гранями, расстояние от которых до центра кристалла пропорционально поверхностным энергиям этих граней.

### 1.3.2. Модели роста кристалла

Монокристаллы из паров растворов, как правило, растут в форме многогранников. Очевидно, что форма многогранника определяется в первую очередь внутренним строением кристалла – его кристаллической структурой. Первой попыткой связать эти понятия была идея Бравэ [269] о том, что в кристалле реализуются в первую очередь грани, соответствующие простым кристаллографическим плоскостям, в которых поверхностная плотность (число атомов или молекул на единицу площади) самая высокая. Доннэй и Харкер [270] обобщили закон Бравэ в том смысле, что оценку поверхностной плотности недостаточно проводить только по межплоскостному расстоянию. Необходимо учитывать еще наличие в кристаллической структуре и ориентацию относительно рассматриваемой плоскости таких элементов симметрии как винтовые оси и плоскости скольжения. Так, например, если перпендикулярно плоскости располагается винтовая ось  $n$ -го порядка, фактическая поверхностная плотность в этой плоскости в  $n$  раз меньше по сравнению с плотностью, рассчитанной только по межплоскостному расстоянию.

#### 1.3.2.1. Косселевская модель растущего кристалла

Простейшая геометрическая модель кристалла представляет собой гипотетический кристалл, состоящий из атомов, которым приписана форма кубиков. Кубики сложены так, что два соседних кубика имеют общую грань. Таким образом, внутри кристалла каждый атом-кубик имеет ровно

шесть соседей. Слабо отклоненные от кристаллографических плоскостей грани называют *вещинальными*. Вещиналь на поверхности такого кристалла состоит из плотно упакованных плоских участков – террас, торцы которых называют *ступенями*. В силу существования тепловых колебаний при  $T > 0$  атомы или молекулы могут покидать ступень либо, возвращаясь в маточную среду, либо перемещаясь по ступени. В результате ступень становится не прямолинейной, на ней возникают *изломы*. Представление о такой структуре поверхности кристалла было введено Косселем [271] и Странским [272]. Сама модель получила названия *кристалла Косселя* или *косселевского кристалла*.

Наиболее вероятно присоединение строительных элементов к изломам, так как в этом случае число образующихся связей совпадает ровно с половиной связей внутри кристалла. Присоединение строительного элемента к излому воспроизводит начальную конфигурацию и не меняет числа нескомпенсированных связей, а значит и поверхностную энергию.

Сами ступени образуются либо в результате спонтанного образования так называемых двумерных зародышей – островков новых атомных (молекулярных) плоскостей на гладких участках грани. Альтернативой такому двумерному зарождению является генерация ступеней дислокациями решетки с отличной от нуля компонентой смещения вдоль нормали к грани кристалла. В первом случае ступени имеют форму замкнутых контуров, во втором – спиралей с центром в точке выхода дислокации.

Таким образом, грань растет только в результате генерации и распространения ступеней, на которых возникают изломы. Причем окончательное присоединение строительных элементов к поверхности граней происходит в изломах. Поэтому скорость роста граней определяется плотностью изломов на ее поверхности ( $1/\text{м}^2$ ), которая в свою очередь равна произведению плотности ступеней на поверхности ( $1/\text{м}$ ) на плотность изломов на ступенях ( $1/\text{м}$ ).

Энергетическое преимущество приложения строительных единиц к

изломам на ступенях роста распространяется на макроскопическое расстояние. Это означает, что существует механизм макроскопического дальнего действия, который содействует построению правильного макрокристалла и обеспечивает транспорт строительных элементов на поверхность кристалла к местам наиболее прочного их встраивания. В качестве такого механизма выступает диффузия атомов или молекул в открытом Фольмером [273,274] адсорбционном слое, который возникает вблизи поверхности растущего кристалла.

В развитие идеи Фольмера, сначала Френкель [275], а затем Бартон и Кабрера [276,277] дополнил модель Коссея-Странского в том смысле, что попадающие на поверхность грани адсорбированные атомы участвуют в двумерной и одномерной диффузии. Они предположили, что эти флуктуации достаточно быстры, чтобы, даже в условиях роста, их концентрация не слишком отличалась бы от равновесной, подчиняющейся распределению Гиббса. Если температура и концентрация раствора или пара близки к равновесным, то на ступенях устанавливается равновесная концентрация из-

ломов пропорциональная  $\frac{1}{a} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$ , где  $\varepsilon$  - энергия излома,  $a$  - размер молекулы или параметр решетки.

Альтернативой ступенчатому росту является нормальный рост. В случае большой концентрации ступеней, а на ступенях большой концентрации изломов поверхность грани называют атомно шероховатой. С макроскопической точки зрения присоединение строительных единиц к шероховатой грани равновероятно в любом месте, так что поверхность растет по нормали к самой себе. Такой рост грани называют *нормальным*. Атомно гладкие поверхности, напротив, растут путем последовательного отложения слоев, т.е. тангенциального перемещения ступеней. Такой рост называют *тангенциальным* или *послойным*.

### 1.3.2.2. Периодические цепи связей

Дальнейшим развитием методов предсказания формы роста явилось введение понятия *периодических цепей связей* [278]. Каждому парному взаимодействию атомов (молекул) в кристаллической структуре ставится в соответствие отрезок, направление которого совпадает с направлением связи, а длина пропорциональна энергии связи. Отрезки, определяющие все взаимодействия конкретного атома, располагают своими серединами в центре этого атома. В силу периодичности кристаллической структуры все связи в кристалле можно разбить на группы, представленными отрезками одинаковой длины и лежащими на одной прямой с определенными кристаллографическими индексами. Такие цепи одинаковых отрезков и получили название периодических цепей связей (ПЦС).

Величина поверхностной энергии определяется энергией тех связей, которые принадлежат ПЦС, пересекающим данную поверхность. Таких ПЦС, вообще говоря, бесконечно много, однако вклады от ПЦС все более далеких соседей быстро уменьшаются. В первом приближении можно ограничиться первыми членами этой бесконечной суммы, соответствующими наиболее близким соседям. Позднее понятие периодических цепей связей было естественно расширено до понятия *связанных сетей* [279].

Простое физическое обоснование подхода ПЦС можно проиллюстрировать на модели ступенчатого послойного роста граней кристалла Косселя. Если ограничиться связями кубиков соседних по грани (первые соседи), по ребру (вторые соседи) или по вершине (третьи соседи), то на гладкой поверхности террасы произвольную точку пересекает 9 ПЦС: одна – первых соседей, и по четыре – вторых и третьих. Кратко структуру связей можно записать  $1\ 4\ 4$ . Аналогично, точка, находящаяся на поверхности ступени, характеризуется 12 ПЦС со структурой  $2\ 6\ 4$ , в изломе – 13 ПЦС ( $3\ 6\ 4$ ). Наиболее вероятно присоединение строительных элементов к изломам, так как в этом случае число образующихся связей совпадает ровно с половиной связей внутри кристалла (для точки внутри структура ПЦС  $6$

12 8). Присоединение строительного элемента к излому воспроизводит начальную конфигурацию и не меняет числа нескомпенсированных связей, а значит и поверхностную энергию.

### 1.3.2.3. Сложности ступенчатой концепции роста

Оценки концентраций ступеней и изломов основаны на предположении, что флуктуации на поверхности грани достаточно быстры, чтобы даже в условиях роста их концентрация не слишком отличалась бы от равновесной, подчиняющейся распределению Гиббса. Отчасти это предположение косвенно подтверждается существованием округлых спиралей и островков новых слоев на гранях. Эти исследования, а также изучение геометрии изломов на ступенях стали доступны благодаря атомно-силовой микроскопии. Однако в ряде случаев, обычно для слаборастворимых кристаллов, наблюдаются ступени не округлые, а многогранные [280], что свидетельствует об ограниченности предположения о быстроте флуктуаций [281].

Скорости генерации ступеней на грани и изломов на ступени определяют скорость распространения ступеней вдоль грани, а, в конечном счете, и скорость роста грани. Однако количественная оценка этих скоростей затруднена, как правило, неизвестными энергиями активации и энтропийными барьерами. Так некоторые экспериментальные измерения [282,283] показывают, что скорости распространения ступеней для разных граней одного и того же кристалла существенно не отличаются, если примеси не участвуют в процессе роста.

При кристаллизации из раствора в структуре ПЦС кроме взаимодействия молекул с кристаллом необходимо учитывать взаимодействие молекул с маточным раствором. Возникает зависимость кристаллической формы от температуры маточной среды, что можно объяснить кинетикой распространения ступеней и зависимостью скорости образования двумерных островков-зародышей от температуры, которая не возникает в структуре

ПЦС.

Другой проблемой классической молекулярной теории является применение понятий ступеней и изломов к некосселевским кристаллам [284-286], содержащим несколько неэквивалентных по отношению к симметрии грани молекул в элементарной ячейке. К таким кристаллам относится большинство молекулярных органических кристаллов, все ионные кристаллы, диссоциирующие при испарении или растворении. В этом случае имеется несколько типов изломов, а значит, поверхностная энергия кристалла не меняется только при добавлении к излому целой элементарной ячейки, поэтому строительными единицами в косселевской модели таких кристаллов выступают целые элементарные ячейки. Однако наличие в маточной среде таких блоков экспериментально не подтверждается.

### 1.3.3. Абстрактные математические модели роста

Рассмотренные модели роста кристалла опираются, с одной стороны, на законы термодинамики, с другой, на экспериментальные сведения о растущем или выросшем кристалле. Однако учесть все факторы, приводящие к самопроизвольному возникновению упорядоченной кристаллической структуры из неупорядоченной, хаотичной среды, практически не представляется возможным. Поэтому возникает необходимость абстрагироваться от природы взаимодействия строительных элементов, из которых складывается кристалл. Это абстрагирование приводит к возникновению чисто математических моделей ростовых процессов. Такие чисто абстрактные модели могут помочь выявить и исследовать наиболее общие закономерности кристаллического роста.

В математике существует большое направление теории вероятностей, называемое *моделированием роста*, которое помогает решать разнообразные задачи теории просачивания, распространения эпидемий и пожаров, возникновения и развития биологических объектов и т.п. Во всех этих моделях под ростом понимается некоторый повторяющийся процесс, ста-

вющий в соответствие некоторой конфигурации объектов другую конфигурацию, рассчитываемую по определенному набору ростовых правил. Другими словами модель роста – это повторяющийся алгоритм. В простейшем случае в качестве объектов берутся узлы решетки  $\mathbb{Z}^d$  в  $d$ -мерном случае. В двумерном случае кроме квадратной решетки  $\mathbb{Z}^2$  иногда используют гексагональные сетки, образованные правильными треугольниками или шестиугольниками.

Если ростовые правила включают в себя элемент случайности, модель роста является *вероятностной* или *стохастической*. В противном случае – модель называют *детерминированной*. Среди вероятностных моделей роста различают *глобальные* и *локальные*. В глобальных моделях ростовые правила основаны на общих свойствах активных элементов роста, в локальных – определяются конечным окружением активного элемента. Рассмотрим несколько наиболее распространенных моделей роста, заданных на двумерной квадратной решетке  $\mathbb{Z}^2$ . Если это не будет оговорено особо, будем считать, что начальная конфигурация представляет собой узел решетки, распложенный в начале координат.

### 1.3.3.1. Примеры глобальных вероятностных моделей роста

*Модель Идена* [287]. На каждом временном шаге к растущей структуре (кластеру  $C_{n-1}$ ) добавляется один узел, который выбирается случайным образом из совокупности узлов, являющихся соседними по отношению к кластеру, но не принадлежащие кластеру. Соседними в данном случае считаются узлы  $P(x_1, y_1)$  и  $Q(x_2, y_2)$ , находящиеся на расстоянии 1 в  $d_4$ -метрике, т.е.  $d_4(P, Q) = |x_1 - x_2| + |y_1 - y_2| = 1$ . Несмотря на то, что с ростом числа шагов  $n$  число теоретически возможных различных кластеров  $\#C_n$  растет экспоненциально ( $\sim 2^{2n}$ ), для числа  $\#C_n^*$  реально встречающихся в эксперименте кластеров отношение  $\frac{\#C_n^*}{n}$  стремится к 0 при  $n \rightarrow \infty$ .

Этот результат в виде гипотезы был высказан Иденом [288] и доказан Ричардсоном [289]. При больших  $n$  растущий кластер приобретает форму круга, т.е. в каком-то смысле рост в модели Идена является изотропным. Однако в [290] показано, что участки границы роста в диагональных направлениях более гладкие по сравнению с участками в вертикальных и горизонтальных направлениях.

В качестве разновидностей модели роста Идена можно выделить две. В первой вместо случайного выбора узла из совокупности соседних к кластеру, выбирается случайным образом ребро из совокупности ребер, соединяющих кластер со своими соседями [287], и только затем присоединяется узел, соответствующий выбранному ребру. В этом случае вероятность присоединения узла тем выше, чем больше ребер идет к нему от кластера. Во второй разновидности сначала случайным образом выбирается один узел из границы кластера (совокупность узлов кластера, среди соседей которых есть хотя бы один узел не из кластера), а затем добавляется наугад один из четырех соседей выбранного узла [291].

*Модель Вильямса-Бьеркнеса* [292]. На каждом шаге роста к кластеру с вероятностью  $p$  добавляется случайным образом узел из окружения кластера, и с вероятностью  $(1-p)$  удаляется выбранный наугад узел из кластера. Эту модель можно назвать моделью обратимого роста, так как при некоторых условиях растущий кластер может вернуться к исходному состоянию. В процессе роста от основного кластера могут отделиться другие кластеры. При  $p \rightarrow 1$  модель Вильямса-Бьеркнеса стремится к модели Идена. Можно было бы ожидать, что при уменьшении  $p$  граница кластера должна становиться более изрезанной, однако эксперимент показал [292], что граница имеет фрактальную размерность около 1.1, независимо от  $p$ .

*DLA (Diffusion Limited Aggregation)* модель [293]. Достаточно далеко от начала координат случайным образом выбирается узел, который методом случайного блуждания перемещается до тех пор, пока не коснется рас-

тущего кластера. После чего узел добавляется в месте касания, и процедура случайного блуждания повторяется для следующего узла. Главной особенностью DLA кластеров является их фрактальность. В двумерном случае фрактальная размерность составляет  $1.68 \pm 0.05$ , что хорошо согласуется с общепринятым аналитическим результатом  $(d^2 + 1)/(d + 1) = 5/3$ . Фрактальная природа кластера может быть объяснена тем, что в процессе роста возникает ветвистая структура, в результате чего вероятность заполнения узлов вблизи затравки становится все меньше, чем дальше происходит рост.

### 1.3.3.2. Примеры локальных вероятностных моделей роста

В локальных моделях роста будущее присоединение узла к кластеру определяется принадлежностью к кластеру его окружения. В этом случае акт присоединения называют контактным процессом или контактом. Контактные процессы были достаточно подробно исследованы [294-296].

*Эпидемические модели (случайная перколяция)* были созданы для моделирования распространения инфекционных болезней, протекания химических реакций, распространения огня при пожарах. На каждом временном шаге соседние с растущим кластером узлы присоединяются к нему с вероятностью  $p$  или блокируются с вероятностью  $1 - p$ . Блокированные узлы больше не участвуют в росте. Как контактный процесс случайная перколяция характеризуется критической вероятностью. Если значение  $p$  ниже критического значения, растущий кластер имеет конечные размеры. Если  $p$  выше критического значения, кластер почти наверное бесконечен. Критическое значение пока не известно. Сам растущий кластер представляет собой фрактал с фрактальной размерностью  $91/48$  [291,297].

Другой разновидностью эпидемических моделей является модель перколяции связей. В ней с вероятностью  $p$  открываются, а с вероятностью  $1 - p$  закрываются связи, идущие от кластера к соседним узлам. При-

соединяются к кластеру все узлы на концах открытых связей, а остальные соседние с кластером узлы блокируются. Как и для предыдущей модели, для модели перколяции связей существует критическое значение вероятности  $p$ , однако в данном случае известно, что оно составляет 0.5 [298]. В этой же работе Гримметта [298] можно найти другие перколяционные модели роста.

#### 1.3.3.3. Примеры детерминированных моделей роста

Примеры моделей детерминированных моделей параллельного роста появились в литературе по клеточным автоматам, математической морфологии,  $L$ -системам и фракталам.

Клеточные автоматы [299] описываются состоянием ячейки и функциями перехода. Функция перехода определяет новое состояние ячейки, исходя из ее текущего состояния и, возможно, состояния соседних ячеек. В общем случае это может привести к конечному или бесконечному, периодическому или хаотичному процессу роста. Исследование таких процессов [300] показало возможность возникновения довольно сложных и интересных структур роста. В качестве общеизвестного примера роста на клеточных автоматах можно упомянуть игру "Жизнь" Конвэя [301]. В математической морфологии [302] используются структурные элементы для выполнения расширения и разрушения формы или структуры. В  $L$ -системах и фракталах [303,304] отдельные ячейки рекурсивно заменяются структурой ячеек. Такие процессы производят самоподобные масштабно-инвариантные структуры.

Рассмотрим несколько примеров детерминированных ростовых моделей.

*Детерминированное 4/8 смешивание.* Простейшие модели роста на двумерной решетке сводятся к добавлению к растущей структуре всех узлов,  $i$ -смежных с узлами структуры ( $i = 4$  или  $8$ ), т.е. узлы, находящиеся от узлов растущей структуры на расстоянии  $d_i = 1$ . Для узлов  $P(x_1, y_1)$  и

$$Q(x_2, y_2) = d_4(P, Q) = |x_1 - x_2| + |y_1 - y_2|, \text{ а } d_8(P, Q) = \max(|x_1 - x_2|, |y_1 - y_2|).$$

Определим  $D_4$ - и  $D_8$ -шаги роста как преобразования переводящее любую форму  $S$  в

$$D_4(S) = S \cup \{P : d_4(P, Q) = 1 \text{ для всех } Q \in S\} \text{ и}$$

$$D_8(S) = S \cup \{P : d_8(P, Q) = 1 \text{ для всех } Q \in S\}, \text{ соответственно.}$$

Таким образом,  $D_4$  вызывает рост только в горизонтальных и вертикальных направлениях, а  $D_8$  еще и в диагональных направлениях. Если использовать только  $D_4$  рост, форма роста представляет собой квадрат, повернутый на  $45^\circ$ , относительно базиса решетки. Если использовать только  $D_8$  рост, форма роста – квадрат, параллельный базису. Комбинация  $D_4$  и  $D_8$  роста дает восьмиугольник, смежные стороны которого образуют углы  $135^\circ$ . Если  $t$  шагов  $D_8$  приходится на  $s$  шагов  $D_4$ , а в качестве затравки взять начало координат, то форма роста представляет собой восьмиугольник с вершинами

$$\{(\pm(s+t), t), (\pm(s+t), -t), (\pm t, (s+t)), (\pm t, -(s+t))\},$$

причем порядок следования  $D_4$  и  $D_8$  шагов не имеет значения.

*Модель дискретного диффузионного роста.* Модель основана на уравнении диффузии [305], которое на решетке  $\mathbb{Z}^2$  может быть аппроксимировано

$$u_{i,j}^{m+1} = u_{i,j}^m + \frac{c\Delta t}{h^2} (u_{i,j+1}^m + u_{i,j-1}^m + u_{i+1,j}^m + u_{i-1,j}^m - 4u_{i,j}^m), \text{ где через } u_{i,j}^m \text{ обозначено}$$

аппроксимационное решение в узле  $(ih, jh)$  в момент времени  $t = m\Delta t$ . Для того, чтобы локальная ошибка дискретизации стремилась к нулю, должно

выполняться условие стабильности:  $\Delta t \leq \frac{h^2}{4c}$ . Поэтому если положить

$h = \Delta t = 1$ , то  $c = 1/4$ . Число возможных значений, которые может принимать каждая ячейка в процессе роста, ограничивается значением  $2^k$ , где  $k$  число бит, приходящихся на ячейку. Рост начинается из ячейки в начале

координат, начальное значение которой  $u_{0,0}^0 = 2^k - 1$ . Для остальных ячеек начальные значения  $u_{i,j}^0 = 0$ . Последующий рост осуществляется по следующим правилам.

1.  $u_{0,0}^0 = 2^k - 1$  для всех  $m > 0$ .

2. 
$$u_{i,j}^{m+1} = u_{i,j}^m + \left[ \frac{1}{4} u_{i,j+1}^m + u_{i,j-1}^m + u_{i+1,j}^m + u_{i-1,j}^m - 4u_{i,j}^m \right].$$

3. Ячейка  $(i, j)$  становится активной (и остается активной), когда  $u_{i,j} > 0$ .

В непрерывной среде использование уравнения диффузии приводит к изотропному росту, однако из-за дискретизации, используемой в рассматриваемой модели, в некоторых направлениях происходит замедление роста, которое приводит к полигональной форме роста. Экспериментальное исследование [306] показало, что стабилизация формы наступает на шаге  $m = 2^{k-2}$ . Там же отмечено, что с ростом  $k$ , во-первых, стабилизация формы происходит позже, во-вторых, форма становится ближе к кругу.

*Рост с временной задержкой.* Каждой активной ячейке, не являющейся внутренней в растущей структуре, ставится в соответствие набор из 8-ми положительных целых чисел, определяющих времена задержки роста  $t_1, t_2, \dots, t_8$  в восьми направлениях от этой ячейки к ее соседним ячейкам. Эти наборы называют TDK (Time Delay Kernels). Первоначально активной является только ячейка, находящаяся в начале координат. Для нее задается определенный TDK набор  $t_i$  ( $i = 1, \dots, 8$ ). На каждом временном шаге 1) для каждой ячейки, являющейся смежной к растущей структуре, определяется время присоединения, как минимальное из времен, определяемых соседними для этой ячейки активными ячейками; 2) у всех активных ячеек наборы TDK уменьшаются на единицу; 3) смежные с растущей структурой ячейки, времена присоединения которых равны 1, становятся активными; 4) в направлениях неактивных ячеек присоединяемым ячейкам приписывается либо исходный набор TDK (RC-модель), либо уменьшенный TDK набор ячеек "родителей" в момент активизации (CC-модель).

#### 1.3.3.4. Модель роста *FPP* (*First Passage Percolation*)

Модель роста *FPP* была предложена Хаммерслеем и Велшем [307] в качестве модели просачивания жидкости сквозь пористую среду. На  $d$ -мерной кубической решетке  $\mathbb{Z}^d$  задается граф, вершины которого совпадают с узлами этой решетки, а ребра соединяют вершины, соответствующие узлам, находящимся на кратчайшем расстоянии, равном периоду решетки. Каждому ребру  $e(x, y)$  этого графа, соединяющему вершины  $x$  и  $y$ , ставится в соответствие неотрицательная случайная величина  $T(e)$ , которую можно рассматривать как время прохождения по ребру  $e$ . Последовательность ребер  $r = (e(x_0, x_1), e(x_1, x_2), \dots, e(x_{n-1}, x_n))$  называется путем из  $x_0$  в  $x_n$ . Каждый путь  $r$  характеризуется своим временем просачивания  $T(r) = \sum_{i=1}^n T(e(x_{i-1}, x_i))$ . Время прохождения  $T(x, y)$  из вершины  $x$  в вершину  $y$  определяется как минимальное время  $T(r)$  для всех возможных путей, ведущих из  $x$  в  $y$ .

Главным объектом исследования модели *FPP* является множество узлов решетки, до которых пройдет просачивание из начала координат  $0$  к моменту времени  $t$ :  $\tilde{B}(t) = \{x \in \mathbb{Z}^d : T(0, x) \leq t\}$  или множество  $\bar{B}$ , представляющее собой множество  $d$ -мерных единичных кубов, центры которых совпадают с  $\tilde{B}$ . Наиболее часто рассматривают случай, когда все случайные величины  $T(e)$  являются независимыми. Тогда удается (для случая  $d = 2$  в работе [308], для случаев  $d > 2$  в [309]) доказать следующую теорему.

Пусть  $F$  – функция распределения для независимых одинаково распределенных случайных величин  $T(e)$ , и математическое ожидание всех этих величин конечно. Тогда либо

а) существует компактное выпуклое множество  $B_0$  с непустой внутренней областью такое, что для любого  $\varepsilon > 0$  с вероятностью 1 для

всех достаточно больших  $t$  выполняется условие

$$(1 - \varepsilon)B_0 \subseteq \frac{\bar{B}(t)}{t} \subseteq (1 + \varepsilon)B_0,$$

либо

б) для любого  $M > 0$  с вероятностью 1 для всех достаточно больших  $t$   $\frac{\bar{B}(t)}{t}$  содержит шар радиуса  $M$ .

Первый случай отвечает существованию формы роста, совпадающей с  $B_0$ , второй – отсутствию формы роста. Бовин [310] получил аналогичный результат о существовании формы роста для некоторых классов моделей FPP в случае, когда случайные величины  $T(e)$  не являются независимыми. В работе [309] определены необходимое и достаточное условие, при котором имеет место случай (а) теоремы, т.е. когда форма роста существует:

$$F(0) < p_c(\mathbb{Z}^d, bond),$$

где  $p_c(\mathbb{Z}^d, bond)$  - критическая вероятность в задаче перколяции по ребрам на решетке  $\mathbb{Z}^d$ .

Еще один интересный результат получен в работе [311], в которой доказано, что для любого компактного выпуклого центросимметричного множества  $B_0$  существует такая модель роста FPP, что  $B_0$  является для нее формой роста. Краткий обзор различных моделей FPP приведен в работе Кестена [312].

Наиболее известным частным случаем моделей FPP является модель Ричардсона [289]. Для нее функция распределения случайных величин  $T(e)$  определяется следующим образом. Просачивание из произвольной точки в соседнюю точку происходит за время  $t=1$  с вероятностью  $p$ , за время  $t=2$  с вероятностью  $p(1-p)$ , ..., за время  $t=n$  с вероятностью  $p(1-p)^{n-1}$ , т.е. соответствующая случайная величина подчиняется распределению Бернули.

Наглядно модель Ричардсона как модель роста можно представить

следующим образом. В начальный момент времени активным является вершина графа в начале координат. На каждом временном шаге любая вершина, связанная хотя бы с одной активной вершиной, становится активной с вероятностью  $p$ , а остается неактивной с вероятностью  $(1-p)$ . Главный результат полученный Ричардсоном [289] состоял в том, что при  $n \rightarrow \infty$  растущая структура имеет с вероятностью 1 устойчивую форму роста для любого  $p \in (0;1)$ .

В работе [313] для формы роста модели Ричардсона были получены следующие результаты. Во-первых, при значениях  $p$  достаточно близких к 1 граница формы роста содержит линейные участки. Во-вторых, при сколь угодно больших  $p < 1$  форма роста не становится полным квадратом. В-третьих, форма роста меняется непрерывно с изменением  $p$ .

Другой интересной разновидностью моделей FPP является модель, предложенная Сеппалайненом [314]. В двумерном случае на модель FPP накладываются следующие ограничения. Во-первых, допускаются только пути, не уменьшающие абсолютные величины координат (ориентированная модель FPP). Во-вторых, только горизонтальные переходы являются случайными, в вертикальном направлении времена просачивания одинаковы и равны некоторой константе  $\tau_0$ . В горизонтальном направлении время просачивания принимает одно из двух значений: значение  $\lambda$  с вероятностью  $p$ , значение  $\kappa$  с вероятностью  $q=1-p$ . В этом случае удастся не только доказать существование формы роста, но и точно вычислить ее. Доказано [314], что форма роста имеет вид  $\mu(x, y) \leq 1$ , где

$$\mu(x, y) = \begin{cases} \lambda x + \tau_0, & \text{если } py > qx, \\ \lambda x + \tau_0 + (\kappa - \lambda) \sqrt{qx - py}^2, & \text{если } py \leq qx. \end{cases}$$

### 1.3.3.5. Модель порогового роста

Еще одна ростовая модель, для которой удастся рассчитать форму

роста, получила название модель порогового роста (threshold growth) [315-317]. На двумерной квадратной решетке  $\mathbb{Z}^2$  вводится понятие окрестности. Окрестность определяется как множество узлов, попадающих в шар фиксированного радиуса в некоторой метрике. В качестве исходной конфигурации рассматривается узел в начале координат. На очередном временном шаге узел становится активным, если его окрестность содержит не меньше  $\theta$  активных узлов.

Для этой модели роста удается предложить строгий критерий существования формы роста и разработать алгоритм вычисления этой формы, если она существует. Показано, что всегда форма роста представляет собой многоугольник. Более того, множество узлов, являющихся активными в момент времени  $t$  находится в ограниченной окрестности, увеличенной в  $t$  раз границы формы роста.

В работе [318] был изучен также случайный вариант модели порогового роста и доказан ряд результатов о форме роста в этом случае.

#### 1.3.4. Координационные последовательности

Понятие координационных последовательностей (КП) было формально введено в работе [319] для исследования топологической идентичности кристаллических структур или отдельных атомов в структуре. В простейших атомных кристаллах КП – это числовая последовательность, в которой  $k$ -ый член совпадает с числом атомов в  $k$ -ой координационной оболочке (координационной сфере, координационном окружении), состоящей из атомов, связанных с атомами  $(k-1)$ -ой оболочки. Нулевая оболочка содержит отдельный атом, поэтому число атомов в первой оболочке совпадает с координационным числом этого атома.

Для молекулярных кристаллов рассматривается упаковка молекул в кристалле. В качестве нулевой оболочки выбирается отдельная молекула, а координационные связи определяются либо энергетически (энергия парного межмолекулярного взаимодействия составляет долю больше некоторого

выбранного значения) [320], либо геометрически (например, используя разбиение Вороного-Дирихле кристаллической структуры) [93,99,100].

В настоящее время КП используется как некоторая интегральная топологическая характеристика кристаллической структуры [321-324], или даже упаковок сфер в пространствах высокой размерности [325,326]. Другим применением КП является их использование для расчета топологической плотности, которая может быть получена из частичных сумм членов КП. Эта плотность коррелирует с некоторыми другими характеристиками, такими как энергия кристаллической решетки [327], распределение специфических элементов [328], каталитическая активность [329], а также может быть использована, например, для предсказания свойств синтетических цеолитов [330].

Последовательное присоединение к затравке координационных оболочек можно рассматривать как простую модель роста кристалла. Поэтому КП первоначально были названы ростовыми последовательностями [319] и, в этом смысле, отражают наиболее общие закономерности процесса кристаллообразования. Проведенные для ряда реальных кристаллических структур исследования [330-333] показывают, что члены КП растут с ростом номера квадратично, аналогично тому, как растет площадь поверхности сферы с ростом ее радиуса.

Как отмечено в [334], все исследованные координационные последовательности реальных кристаллических структур и гипотетических периодических графов удается представить периодическим набором квадратных уравнений

$$N_k = a_i k^2 + b_i k + c_i,$$

где  $k = Mn + i$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  и  $i = 1, 2, \dots, M$ . Число этих уравнений  $M$  называется периодом. Уравнениям удовлетворяют все члены координационной последовательности  $N_k$ , начиная с некоторого стартового значения:  $k \geq k_0$ . В работе [333] вводится понятие точной топологической плотности как

среднее значение коэффициентов  $a_i$ , деленное на размерность  $d$  пространства структуры (для кристаллических структур  $d = 3$ ):

$$TD = \frac{\langle a_i \rangle}{d} = \frac{1}{Md} \sum_{i=1}^M a_i .$$

Так как с ростом  $k$  вклад линейного и постоянного слагаемых уменьшается, при  $k \rightarrow \infty$  члены последовательности  $N_k \approx d TD k^2$ .

Другой подход к описанию координационных последовательностей был предложен в [334]. Он основан на использовании производящей функции [335], которая имеет вид бесконечного ряда  $GF = \sum_{k=0}^{\infty} N_k x^k$ , коэффициенты которого совпадают с членами координационной последовательности.

Производящая функция  $GF$  может быть представлена в виде

$$GF = \frac{\sum_{i=0}^{O(IT)-1} IT(i)x^i}{\prod_{i=0}^{O(PL)-1} 1 - x^{PL(i)}} ,$$

где  $IT$  - набор начальных членов (initial terms), состоящий из  $O(IT)$  элементов,  $PL$  - набор степеней, состоящий из  $O(PL)$  элементов. Производящие функции и специальные алгоритмы их преобразования позволяют оценивать точные значения топологической плотности для структур, для которых непосредственный расчет по определению практически невозможен.

Строгие алгоритмы получения производящих функций для некоторых простых структур, основанные на геометрическом подходе, приведены в работах [336,337]. Более общий алгебраический подход реализован в [338].

Другим приемом исследования координационных последовательностей является расчет их вторых разностей [334]. Для непрерывной квадратичной функции вторая производная является величиной постоянной. Для последовательностей аналогом второй производной является вторые разности. Первые разности – это последовательность  $F_k = N_{k+1} - N_k$ . Соответ-

ственно вторые разности – последовательность  $S_k = F_{k+1} - F_k$ . Для координационных последовательностей вторые разности представляют собой периодическую последовательность с периодом  $M$ , совпадающим с числом квадратных уравнений, описывающих координационную последовательность.

В одномерном случае простейший периодический граф дает координационную последовательность  $1, 2, 2, \dots$ , для которой  $IT = \{1, 1\}$  и  $PL = \{1\}$ . В двумерном случае похожие параметры дает гексагональная сетка  $b^3$ , для которой координационная последовательность имеет вид  $1, 3, 6, 9, 12, 15, \dots$ ;  $IT = \{1, 1, 1\}$  и  $PL = \{1, 1\}$ . В трехмерном случае аналогичный граф дает структура содалита. Для него координационная последовательность характеризуется наборами  $IT = \{1, 1, 1, 1\}$  и  $PL = \{1, 1, 1\}$ . В работе [339] обобщены содолитоподобные структуры до любой размерности  $d$  и проанализированы координационные последовательности для  $d \leq 6$ .

Для правильных решетчатых графов, построенных на основе решеток корней, размерности  $d \leq 8$  координационные последовательности рассмотрены в работе [340]. В [341] проведено исследование координационных последовательностей квазипериодических разбиений типа мозаик Пенроуза и Аммана-Бинкера. В работе Шутова [342] предложен новый подход к получению и строгому доказательству формул для координационных последовательностей, основанный на геометрии геодезических в периодических графах. Как следствие были получены точные формулы для координационных последовательностей всех плоских сеток Лавеса и их ориентированных аналогов.

#### 1.4. Квазипериодические разбиения

В 1984 г. в публикации Шехтмана с соавторами [13] были представлены результаты исследования образцов сплава алюминия и марганца, полученных быстрым охлаждением, из которых следовало, что образцы,

дающие брэгговскую точечную дифракцию, обладают некристаллографической икосаэдрической симметрией. Так как такая симметрия противоречила трансляционной симметрии, это открытие опровергло устоявшееся положение кристаллографии о том, что структуры с дальним порядком должны обладать кристаллографической симметрией. Новый вид твердого состояния вещества получил название квазикристаллов [343], дальнейшие исследования которых потребовало создания новой математической теории взамен теории пространственных групп симметрии. Важную роль в разработке этой теории занимает изучение разбиений пространства, не обладающих трансляционной симметрией, названных квазипериодическими разбиениями.

С квазипериодическими разбиениями связана 18-я проблема Гильберта, одна из сформулированных им важнейших математических проблем XX века [344]. Ее формулировка сводится к вопросу: существует ли набор фигур, для которого существует непериодическое разбиение, но не существует периодического? Изучая разбиения плоскости на одинаковые квадраты с раскрашенными сторонами, которые могут соприкасаться только по сторонам одинакового цвета, Ван в 1961 показал [146], что вопрос существования набора домино, разбивающего плоскость непериодически и не разбивающего периодически, эквивалентен вопросу о невозможности построить процедуру, позволяющую для произвольного набора домино определить дает этот набор разбиение плоскости или нет. Берджер [345], доказав, что такой процедуры в общем случае не существует, фактически дал положительный ответ на вопрос Гильберта. Берджеру удалось также получить набор из 20426 домино Вана, разбивающих плоскость только непериодически. Позже Берджеру удалось сократить этот набор до 104, а Кнуту [346] – до 92 домино. Упростив методику Берждера, Робинсон [347] построил аналогичный набор из 6 домино. В 1974 г. Пенроуз [348-350] нашел, отказавшись от квадратной формы элементов разбиения, набор всего из двух фигур, которые разбивали плоскость только аperiodически. Эти

разбиения плоскости, которые могут обладать некристаллографическими осями пятого порядка, называют мозаиками Пенроуза.

#### 1.4.1. Подходы к построению квазипериодических разбиений

Открытие квазикристаллов усилило интерес исследователей к квазипериодическим разбиениям, и в последующие десятилетия появилось несколько различных подходов к построению таких разбиений. Пенроуз строил свои мозаики, присоединяя очередную фигуру по правилам, которые определяются ближайшим окружением. Это построение квазипериодического разбиения по *локальным правилам*. Другой подход, основанный на замене фигуры определенным набором фигур, получил название *подстановочного*. Подстановочный подход иначе называют подходом *дефляции-инфляции*. Существуют методы построения квазипериодических разбиений на основе использования *преобразования двойственности*. Особым образом выбираемые *сечения* периодических разбиений дают квазипериодические разбиения низшей размерности. Так же используются периодические разбиения в различных методах, основанных на проектировании так называемых *ступенчатых поверхностей*. Обобщением проективных методов является метод *среза и проекции (cut-and-project)*, в котором квазипериодическое точечное множество, названное *модельным множеством (model set)*, получают как результат проекции определенного подмножества периодической решетки, расположенной в гиперпространстве высокой размерности. Рассмотрим подробнее некоторые из этих методов.

##### 1.4.1.1. Локальные правила в квазипериодических разбиениях

Локальные правила представляют собой определенный набор условий  $M$  разрешенных конфигураций фигур разбиения (тайлов), конгруэнтных фигурам (прототайлам) из конечного набора  $T$ . Тогда  $(M, T)$  представляет собой все множество разбиений на прототайлы из  $T$ , удовлетворяющие локальным правилам  $M$ . Так для разбиения на домино Вана

[146,345] локальные правила определяются условием совпадения цветов сторон, по которым соприкасаются квадраты. Следует отметить, что условие совпадения цветов сторон квадратов легко заменить чисто геометрическим условием, если заменить стороны разного цвета ломаными разной геометрии. Тогда полученные из квадратов многоугольники смогут соприкасаться лишь однотипными ребрами.

Более строгий подход к определению локальных правил предложен в работах [351,352]. Например, для разбиений на выпуклые многогранники в качестве локальных правил можно использовать конечный набор звезд. Звездой данной вершины  $v$  называется множество окрашенных полиэдров с общей вершиной  $v$ . Разбиение удовлетворяет локальным правилам, если оно допускает такую раскраску, что для любой вершины этого разбиения звезда конгруэнтна одной из звезд выбранного набора. Если любое разбиение, удовлетворяющее локальным правилам, является квазипериодическим, то такие локальные правила называют это квазипериодическими. В частности, используя квазипериодические локальные правила, Кац [353] построил трехмерное разбиение с икосаэдрической симметрией.

Построение квазипериодических разбиений с использованием локальных правил сводится к последовательному присоединению тайлов с условием, что это присоединение не нарушает локальных правил. На некоторых шагах возникает возможность выбора двух или нескольких различных способов присоединения тайла. Это, с одной стороны, позволяет строить целое семейство локально неразличимых квазипериодических разбиений, с другой стороны, иногда приводит к возникновению, так называемой, ловушки - ситуации, когда присоединение очередного тайла без нарушения локальных правил невозможно. В этом случае возникает необходимость возвращения на один или несколько шагов назад, для того чтобы выбрать другое возможное продолжение построения. Очевидно, что наличие таких ловушек существенно усложняет алгоритмы построения разбиений по локальным правилам.

#### 1.4.1.2. Метод дефляции-инфляции и подстановочный метод

Голомб [122] первым начал изучать делящиеся фигуры на плоскости, т.е. фигуры, которые можно разбить на конечное число копий, подобных исходной. Оказалось, что такие фигуры порождают разбиения плоскости, чаще всего квазипериодические. Аналогичный подход, но примененный не к одной фигуре, а к некоторому конечному набору фигур, иллюстрирует разбиение, построенное на основе треугольников Робинсона [346]. Это разбиение состоит из двух равнобедренных треугольников  $P$  и  $Q$ . Длины сторон в треугольнике  $P$  составляют  $1, \tau, \tau$ , а в треугольнике  $Q$  –  $1, 1, \tau$ , где  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618034$  - золотое сечение. Каждый треугольник удастся разбить на меньшие треугольники так, чтобы каждый из новых (меньших) треугольников был в  $\tau$  раз меньше одного из исходных треугольников. Это преобразование называется *дефляцией*. Если увеличить в  $\tau$  раз линейные размеры треугольников полученных в результате дефляции, размеры треугольников, очевидно, станут прежними. Такое увеличение называется *инфляцией*.

Если в качестве исходного элемента взять любой из треугольников и многократно поочередно применять дефляцию и инфляцию, этот треугольник будет неограниченно расти, заполняя тем самым всю плоскость. Нетрудно убедиться, что полученное таким образом разбиение не содержит трансляционной симметрии, т.е. является квазипериодическим. В разбиении, полученном методом дефляции-инфляции, можно так объединить тайлы, что получится разбиение, подобное исходному, увеличенное по сравнению с ним. Поэтому такие разбиения называются *самоподобными*.

Исходное разбиение считают разбиением 1-го уровня, укрупненное разбиение – разбиением 2-го уровня и т. д. В силу этого самоподобные разбиения называют или *иерархическими*. Однако иерархия может быть как "строгой", так и "слабой". При "строгой" иерархии разбиение следую-

щего уровня komponуется из тайлов предыдущего уровня единственным способом. При "слабой" иерархии тайлы могут объединяться в тайлы разбиения следующего уровня несколькими способами. Удастся показать, что только в случае "строгой" иерархии разбиение получается квазипериодическим.

Дефляция с последующей инфляцией эквивалентна некоторой подстановке – замене каждого тайла разбиения на определенные наборы тайлов –, поэтому такие разбиения называют *подстановочными*. Однако следует отметить, что метод подстановки шире метода дефляции-инфляции, так как подстановка не всегда эквивалентна разбиению с последующим увеличением. Так, например, разбиение Пенроуза, состоящее из ромбов двух типов, удастся построить с помощью подстановки (замены ромбов на определенные наборы ромбов), не сводящейся к разбиению исходных ромбов.

Исследованию подстановочных методов построения квазипериодических разбиений посвящена целая серия работ [354-358]. В работе Гудмана-Страусса [359] показано, что для всех квазипериодических разбиений, полученных подстановочным методом, удастся подобрать локальные правила, дающие такое же разбиение.

#### 1.4.1.3. Самоподобные разбиения с фрактальными границами

Среди самоподобных подстановочных квазипериодических разбиений можно выделить большой класс разбиений с иррациональными коэффициентами подобия. Такие разбиения не могут быть разбиениями на многоугольники с конечным числом сторон. Фигуры разбиения в этом случае обычно имеют фрактальные границы.

К настоящему времени сформировались следующие основные методы построения самоподобных разбиений рассматриваемого типа: подстановочные динамические системы [22,360,361], системы счисления над натуральными числами, основанные на жадных разложениях по линейным

рекуррентным последовательностям [22,363],  $\beta$ -разложения действительных чисел по степеням так называемых чисел Пизо [363], системы счисления (двоичная, десятичная и т.п.) с заменой цифр на векторы специального вида, а оснований систем счисления на подходящую матрицу [364], подстановки ромбов с последующим предельным переходом [365], канонические системы счисления, основанные на полиномиальных факториальных кольцах [366], итерационные системы функций [367].

#### 1.4.1.4. Метод $n$ -сеток или преобразования дуальности

Метод предложен де Брюином для построения мозаик Пенроуза, состоящих из ромбов [351]. На плоскости строится, так называемая, 5-сетка (pentagrid) – фигура, представляющая собой наложение 5-ти одномерных сеток, причем любая сетка в любую переводится поворотом на угол, кратный  $2\pi/5$ . Под одномерной сеткой понимается бесконечное множество параллельных прямых, идущих через одинаковое фиксированное расстояние. 5-сетка называется *исключительной*, если существуют точки принадлежащие трем или более прямым 5-сетки. В противном случае 5-сетка называется *обычной*.

Каждая обычная 5-сетка определяет одну из ромбических мозаик Пенроуза следующим образом. Фактически, обычная 5-сетка задает на плоскости нормальное разбиение на многоугольники. Каждому многоугольнику можно поставить в соответствие пятерку целых чисел  $n_0, \dots, n_4 \in \mathbb{Z}$ , определяющих номера полос в одномерных сетках, в которые попадает многоугольник. Тогда каждому многоугольнику ставится в соответствие вершина (точка, принадлежащая, по крайней мере, трем ромбам) мозаики Пенроуза. Координаты вершин определяются комплексным числом  $z = \sum_{j=0}^4 n_j \zeta^j$ , где  $\zeta = \exp(2\pi i/5)$ . Многоугольники, имеющие общее ребро, определяют вершины, соединенные стороной ромба. При этом каждой вершине в 5-сетке соответствует ромб в мозаике. Такая замена много-

угольников на вершины, а вершин на ромбы получило название преобразование дуальности.

Исключительную 5-сетку можно представить как предел, к которому стремится последовательность обычных 5-сеток, но такое приближение не однозначно, поэтому одна исключительная 5-сетка задает либо две, либо десять различных мозаик. Используя сопоставление подстановочного метода построения мозаик Пенроуза и метода преобразования дуальности (с помощью 5-сеток), удастся показать [351], что любую ромбическую мозаику Пенроуза можно построить методом преобразования дуальности.

5-сетка задается пятью действительными числами  $\gamma_0, \dots, \gamma_4$ , определяющими сдвиги пяти одномерных сеток. На эти параметры накладывається ограничение  $\gamma_0 + \dots + \gamma_4 = 0$ , поэтому независимыми являются только 4 параметра. Удобно заменить эти пять действительных параметров двумя комплексными параметрами  $\xi = \sum_{j=1}^4 \gamma_j \zeta^{2j}$  и  $\eta = \sum_{j=1}^4 \gamma_j \zeta^j$  (параметр  $\eta$  используется только для исключительных 5-сеток). С использованием этих параметров удастся исследовать симметричные свойства ромбических мозаик Пенроуза.

Метод преобразования дуальности использован для построения обобщенных мозаик Пенроуза [368] и изучения их свойств. В случаях других  $n$  метод  $n$ -сеток использовался при изучении разбиения Аммана [346] ( $n = 4$ ), разбиений с додекагональной симметрией [369]. В статье [370] метод преобразования дуальности использован для классификации двумерных квазипериодических разбиений.

#### 1.4.1.5. Методы, основанные на проектировании

*Метод сечения.* Общее описание этого метода приведено в работе В.И. Арнольда [371]. Пусть в пространстве  $\mathbb{R}^n$  задана решетка трансляций  $\mathbb{Z}^n$  и *иррациональное* подпространство  $\mathbb{R}^k$  ( $k$ -мерная плоскость), не содержащее отличных от 0 точек с целыми координатами. Пусть тор

$T^n = \mathbb{R}^n / \mathbb{Z}^n$  – фундаментальную область решетки  $\mathbb{Z}^n$  – удалось разбить на конечное число призм, основания которых параллельны заданному иррациональному пространству. Другими словами в пространстве  $\mathbb{R}^n$  существует периодическое разбиение на такие призмы с решеткой трансляций  $\mathbb{Z}^n$ . Рассмотрим сечение этого разбиения  $k$ -мерной плоскостью, параллельной  $\mathbb{R}^k$ . Во-первых, это сечение представляет собой разбиение  $k$ -мерного пространства на тайлы, совпадающие с точностью до параллельного переноса, с основаниями цилиндров. Во-вторых, разбиение не содержит трансляций, т.е. никакой параллельный перенос не переводит разбиение само в себя. Таким образом, мы получили квазипериодическое разбиение.

*Метод ступенчатых поверхностей.* Рассмотрим разбиение трехмерного пространства на равные кубы с целочисленными вершинами. Проведем произвольную иррациональную плоскость и выделим те кубы, которые пересекаются с этой плоскостью. Полученная фигура ограничивается двумя многогранными поверхностями с квадратными гранями трех типов. Спроектировав одну из этих поверхностей на исходную плоскость, получим квазипериодическое разбиение на параллелограммы трех типов. Удастся показать, что аффинным преобразованием (или изменив плоскость и направление проектирования) это разбиение удастся преобразовать к аффинно-эквивалентному разбиению плоскости на конгруэнтные ромбы с углами  $60^\circ$  и  $120^\circ$ . Конструкции построения квазипериодических разбиений на параллелограммы, похожие на рассмотренную, исследованы в работах [372-374].

Обобщение этого подхода на случай произвольной размерности рассмотрено в работах [371,375]. В этом случае в  $n$ -мерном пространстве  $\mathbb{R}^n$  задана решетка трансляций  $\mathbb{Z}^n$ , которая задает разбиение  $\mathbb{R}^n$  на  $n$ -мерные единичные кубы. В пространстве выделяется слой

$$S = E + \gamma_n = \{ \xi + \zeta \mid \xi \in E, \zeta \in \gamma_n \},$$

параллельный  $p$ -мерному иррациональному подпространству  $E$ . Множе-

ство  $p$ -мерных кубов, целиком попадающих в  $S$  образует фигуру, одна из  $p$ -мерных поверхностей которой при ортогональном проектировании на пространство  $E$  дает квазипериодическое разбиение этого пространства.

В качестве примера использования этого подхода в [375] приводится алгоритм построения ромбической мозаики Пенроуза. В 5-мерном пространстве  $\mathbb{R}^5$ , в котором решетка  $\mathbb{Z}^5$  задает разбиение на 5-мерные единичные кубы  $\gamma_5$ , выделяется объемная диагональ куба, вдоль которой проходит ось 5-го порядка решетки  $\mathbb{Z}^5$ . Пространство  $\mathbb{R}^5$  распадается на три подпространства, инвариантные относительно этой оси: одномерное подпространство  $\Delta$ , определяемое направлением оси, и два двумерных подпространства  $P_1$  и  $P_2$ , перпендикулярные оси. Вершины ромбов мозаики Пенроуза получаются как проекции некоторых узлов решетки  $\mathbb{Z}^5$ , попадающих в трехмерное подпространство  $P_2 + \Delta$ , на плоскость  $P_1$ . С помощью вектора сдвига  $t \in P_2 + \Delta$  удастся построить несчетное множество разных мозаик Пенроуза.

В качестве второго примера в той же работе [375] рассмотрено построение трехмерного квазипериодического разбиения на ромбоэдры двух типов, которые получаются проектированием в 6-мерном пространстве. Сечения полученного трехмерного квазипериодического разбиения плоскостями, параллельными разным граням ромбоэдра, дают двумерные квазипериодические разбиения. В статье [375] приведены разбиения с осями 5-го, 3-го и 32-го порядков. Разбиение с осью 5-го порядка совпадает с одной из мозаик Пенроуза.

#### 1.4.1.6. Модельные множества

Естественным обобщением проективных методов построения квазипериодических структур является метод *среза и проекции* (*cut-and-project*). Формализм этого метода был разработан Майером [376,377]. В кристаллографии первые попытки использования этого подхода связаны с работами

Крамера [378] еще до открытия квазикристаллов. Суть метода заключается в построении в  $\mathbb{R}^d$  множества точек - *модельного множества (model set)*, как проекции определенным образом отобранных узлов решетки некоторого гиперпространства большей размерности.

В самом общем виде схема метода среза и проекции может быть представлена диаграммой [379]

$$\mathbb{R}^d \xleftarrow{\pi_1} \mathbb{R}^d \times G \xrightarrow{\pi_2} G$$

$$\cup$$

$$\tilde{L}$$

в которой  $\mathbb{R}^d$  - обычное эвклидово пространство (*физическое пространство*),  $G$  - локально компактная абелева группа (*фазовое пространство*),  $\pi_1$  и  $\pi_2$  отображения проектирования на них,  $\tilde{L} \subset \mathbb{R}^d \times G$  - обобщенная решетка, т.е. такая дискретная подгруппа в *гиперпространстве*  $\mathbb{R}^d \times G$ , что факторгруппа  $\mathbb{R}^d \times G / \tilde{L}$  компактна. Предполагается, что  $\pi_1$  относительно  $\tilde{L}$  взаимно-однозначно, а  $\pi_2(\tilde{L})$  плотно в  $G$ . Обозначим  $L = \pi_1(\tilde{L})$  множество точек – проекций узлов решетки  $\tilde{L}$  в физическом пространстве. Так как  $\pi_1$  для решетки обратимо, можно определить отображение

$$* : L \rightarrow G : \mapsto \pi_2(\pi_1|_L^{-1}(x)).$$

Непустое компактное подмножество  $W \subset G$  называется *окном*, если  $W = \overline{\text{int}W}$ , т.е. является замыканием своей внутренней области. Окно  $W$  определяет соответствующее *модельное множество*  $\Lambda(W) \subset \mathbb{R}^d$ :

$$\Lambda(W) = \{\pi_1(x) \mid x \in \tilde{L}, \pi_2(x) \in W\} = \{u \in L \mid u^* \in W\}.$$

Иногда на  $W$  накладывают еще два ограничения: 1) если граница окна  $W$ , задающего модельное множество  $\Lambda(W)$ , удовлетворяет условию  $\partial W \cap \pi_2(\tilde{L}) = \emptyset$ , то  $\Lambda(W)$  называют модельным множеством *общего вида*; 2) модельное множество называют *регулярным*, если граница  $\partial W$  имеет нулевую меру (по Хаару).

В качестве главных геометрических свойств модельного множества, определяющих интерес к этой конструкции с точки зрения исследования квазикристаллов и квазипериодических разбиений, следует отметить следующее. Во-первых, модельное множество представляет собой  $(r, R)$ -систему Делоне. Во-вторых, это множество имеет конечную локальную сложность, т.е. для любого наперед заданного  $r > 0$  существует конечное число различных, с точностью до трансляции, конфигураций точек, попадающих внутрь произвольного шара радиуса  $r$ . В-третьих, модельные множества не допускают трансляционной симметрии. Более полно геометрические свойства модельных множеств исследованы в монографиях [380,381].

Простейшим примером использования метода среза и проекции является построение классического одномерного квазикристалла, получившего название одномерного *квазикристалла Фибоначчи* [382]. В этом случае в качестве физического и внутреннего пространства выступают две действительные прямые  $\mathbb{R}^d = G = \mathbb{R}$ , а в качестве решетки  $\tilde{L}$  – простая квадратная сетка  $\mathbb{Z}^2$ ,  $\pi_1$  и  $\pi_2$  – обычные ортогональные проекции. Базис решетки  $\mathbb{Z}^2$  образует с прямыми физического и фазового пространств иррациональный угол  $\arctg \tau$ , где  $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$  – золотое сечение. Окно  $W$ , определяющее модельное множество  $\Lambda(W)$  – полуинтервал, совпадающий с проекцией единичного квадрата (элементарной ячейки решетки с вблизи на  $\mathbb{Z}^2$ ) на прямую  $G$  фазового пространства.

В работе [383] предложено использовать решетки корней  $A_4$  и  $D_6$  для получения двумерных и трехмерных квазипериодических структур с симметрией 5-го порядка. Иногда оказалось удобнее использовать для построения квазипериодических модельных множеств решетку  $E_8$ , которая вложена в прямое произведение двух четырехмерных пространств  $\mathbb{R}^4$ . Более подробно построение квазипериодических структур методом среза и

проекции с использованием решеток корней можно найти в работах [384,385].

#### 1.4.2. Некоторые свойства квазипериодических разбиений

Пионерские работы Пенроуза и де Брюина, а также открытие физиками квазикристаллов побудили математиков строить различные теории квазикристаллов. В настоящий момент общепринятого подхода к этой проблеме не существует, и, в частности, не существует и общепризнанного определения того, что такое квазикристалл. С точки зрения строения и некоторых известных физических свойств уже исследованных квазикристаллических веществ можно отметить ряд требований, которым должна удовлетворять модель, чтобы ее можно было рассматривать как возможную модель квазикристалла. Учитывая, что вещества, в том числе и квазикристаллы, состоят из молекул и атомов, с геометрической точки зрения в первом приближении эту модель можно рассматривать как множество точек (центров атомов или молекул)  $\Lambda$ , удовлетворяющих следующим свойствам.

- 1)  $\Lambda$  дискретно и относительно плотно. То есть существуют такие  $r > 0$  и  $R > 0$ , что в любом шаре радиуса  $r$  находится не более одной точки из  $\Lambda$  и в любой шар радиуса  $R$  содержит хотя бы одну точку из  $\Lambda$ . Другими словами  $\Lambda$  –  $(r, R)$ -система Делоне
- 2)  $\Lambda$  имеет конечную локальную сложность. Это значит, что для любого  $r > 0$  существует конечное число различных, с точностью до трансляции, конфигураций точек из  $\Lambda$ , попадающий в шар радиуса  $r$ .
- 3) Множество  $\Lambda$  обладает свойством повторяемости, т.е. любой сколь угодно большой фрагмент повторяется в  $\Lambda$  бесконечное число раз. Более строго, для любого заданного конечного фрагмента существует такое  $R > 0$ , что в любой шар радиуса  $R$  попадет, по крайней мере, два таких фрагмента, связанных трансляцией.
- 4)  $\Lambda$  имеет точечную (Брэгговскую) дифракцию. Под дифракционной картиной понимается Фурье образ множества  $\Lambda$  в обратном (двойст-

венном) пространстве:  $F(\mathbf{S}) = \sum_{\mathbf{r} \in \Lambda} \exp 2\pi i(\mathbf{S}\mathbf{r})$ . Точечная дифракция

предполагает, что амплитуду рассеяния  $F(\mathbf{S})$  удастся представить в ви-

де  $F(\mathbf{S}) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^n} f(\mathbf{m})\delta(\mathbf{S} - \mathbf{S}_{\mathbf{m}})$ , где  $f(\mathbf{m})$  - некоторая функция рассеяния,

$\delta$  - дельта-функция Дирака,  $\mathbf{S}_{\mathbf{m}}$  - спектр дифракции. Следует отметить, что спектр дифракции квазикристаллов, не смотря на свою дискретность, представляет собой всюду плотное множество, в отличие от спектра кристаллов, для которых спектр совпадает с обратной решеткой.

- 5) Отсутствие периодичности, т.е. не существует параллельных переносов, переводящих  $\Lambda$  само в себя. Все предыдущие свойства присущи и кристаллическим структурам. Данное свойство выделяет квазикристаллы в особый класс структур.
- 6) Отсутствие трансляций делает возможным существование в квазикристаллах таких преобразований симметрии, не возможных в кристаллах, как оси симметрии 5-го и больше, чем 6-го порядков. Именно наличие икосаэдрической симметрии позволило обнаружить квазикристаллы.

Рассмотрим некоторые свойства квазипериодических структур подробнее.

#### 1.4.2.1. Функция сложности и форсинг

Количественной характеристикой локальной сложности квазипериодической структуры является *функция сложности* (complexity function).

Рассмотрим сначала функцию сложности для одномерных разбиений. Любое одномерное разбиение из конечного числа типов отрезков может быть закодировано при помощи бесконечного слова над конечным алфавитом. Функция сложности  $p_n$  есть количество различных подслов длины  $n$ , встречающихся в этой последовательности. Изучению данной функции посвящено множество работ. Наибольшее внимание уделяется

при этом следующим задачам: 1) изучение общих свойств функции сложности, справедливых для любых последовательностей; 2) вычисление функции сложности для конкретных последовательностей; 3) построение последовательностей с заданной функцией сложности. Обзор результатов исследований, посвященных этим проблемам, приведен в работе [386].

Легко видеть, что если рассматриваемая последовательность периодична (возможно, с предпериодом), то ее функция сложности  $p(n)$  постоянна при достаточно больших  $n$ . Большой интерес представляет следующий результат. Пусть для некоторой последовательности ее функция сложности удовлетворяет неравенству  $p(n) \leq n$  хотя бы для одного значения  $n$ , тогда рассматриваемая последовательность является периодической (возможно, с предпериодом).

Последовательности, функция сложности которых удовлетворяют равенству  $p(n) = n + 1$ , называются последовательностями Штурма. Их можно рассматривать как наиболее близкие к периодическим одномерные квазипериодические структуры. Существует явное описание таких последовательностей при помощи иррациональных поворотов единичной окружности [387]. Частным случаем последовательности Штурма является последовательность, кодирующая одномерное разбиение Фибоначчи [356].

В многомерном случае функция сложности определяется как число классов локальных фрагментов заданного размера. При этом разные авторы используют различные типы локальных фрагментов для определения функции сложности: короны заданного радиуса, многомерные шары, кубы или параллелепипеды. Однако можно показать, что функции сложности, соответствующие разным подходам, имеют один и тот же порядок роста.

Интерес к функции сложности обусловлен, в частности, гипотезой о том, что если функция сложности  $d$ -мерного разбиения удовлетворяет неравенству  $p(n) \leq n^k$ , где  $k \leq d$ , то группа симметрии разбиения содержит по крайней мере  $d - k + 1$  независимых трансляций [388]. Таким образом,

если гипотеза верна, то функция сложности может быть использована для выявления частичной периодичности разбиений.

К сожалению известно крайне мало результатов о функции сложности многомерных разбиений. Полностью удалось изучить только функцию сложности разбиений, соответствующих, так называемым, двумерным последовательностям Штурма [389]. Кроме того для функции сложности общих самоафинных разбиений удается получить полиномиальную оценку сверху [390,391].

Важным свойством квазипериодических разбиений является наличие форсинга, т.е. существование локальных фрагментов, появление которых в разбиении однозначно определяет появление больших фрагментов, содержащих исходный фрагмент. Например, иногда некоторые типы корон радиуса  $n$ , встречающиеся в разбиении, определяют корону радиуса  $n+k$ . В одномерном случае для последовательностей Штурма получено полное описание форсинга соответствующих разбиений [392]. Форсинг для разбиений Пенроуза исследовался в работе [393].

#### 1.4.2.2. Симметрия квазикристаллов

Изучение кристаллов всегда опиралось на теорию симметрии. Трудно представить себе описание формы кристаллов без 32 точечных групп симметрии, кристаллической структуры без 230 пространственных групп. Открытие квазикристаллов поставило задачу создания аналогичной теории симметрии для квазипериодических структур. Простейшие симметричные свойства использовались и Пенроузом [348,349] при описании его знаменитых мозаик, и при открытии реальных квазикристаллов [13]. Первые попытки систематического анализа этого вопроса предпринял де Брюин [394], который даже ввел термин квазисимметрия, однако строго определения этого понятия не привел. Он ограничился лишь перечислением некоторых особенностей разбиений типа мозаик Пенроуза, вытекающих из различных методов их построения, таких как метод локальных правил, де-

фляции-инфляции и метод  $n$ -сеток.

Главным отличием симметрии квазикристаллов по сравнению с кристаллами заключается в отсутствии трансляционной симметрии. Поэтому с точки зрения обычной кристаллографической теории симметрии в квазикристаллах возможны лишь точечные преобразования симметрии, которые образуют точечную группу. Кроме того в квазикристаллах может наблюдаться *масштабная инвариантность (симметрия подобия)*, которая переводит квазипериодическую структуру саму в себя при увеличении в определенное число раз. Возможны и сочетания точечных поворотных преобразований с масштабной инвариантностью, которые дают масштабноповоротные преобразования. Например, мозаика Пенроуза может обладать точечной группой симметрии  $5m$ . Растяжение в  $\tau^4$  раз ( $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  - золотое сечение) мозаики относительно точки, через которую проходит ось 5, переводит множество вершин мозаики само в себя. Эту масштабную инвариантность обозначают  $S^4$ . Эта же мозаика Пенроуза обладает и симметрией  $C_{10}S^2$ , т.е. поворотом на  $2\pi/10$  с одновременным растяжением в  $\tau^2$  раз.

На сегодняшний день наиболее разработана теория симметрии для квазипериодических структур, являющихся модельными множествами (1.4.1.5). Обозначим через  $Q(W)$  множество точек решетки  $\tilde{L}$ , проекции которых образуют окно  $W$  в фазовом пространстве:  $Q(W) = \{x \in \tilde{L} | \pi_2(x) \in W\}$ . Другими словами  $Q(W)$  - множество точек гиперпространства, проекции которых дают квазикристалл - модельное множество  $\Lambda(W) = \pi_1(Q(W))$ . Так как проекция  $\pi_1$  взаимно однозначно отображает  $Q(W)$  на  $\Lambda(W)$  с формальной точки зрения можно отождествить симметричные свойства  $Q(W)$  и  $\Lambda(W)$ . Тогда *группой собственных симметрий* квазикристалла  $\text{Sym}_W Q$  называется подгруппа группы аффинных преобразований  $\text{Aff } E$  гиперпространства  $E = \mathbb{R}^d \times G$ , действующих на

$Q(W)$  как биективное отображение на себя [395,396].

Группа собственных симметрий  $\text{Sym}_W Q$  зависит от выбора окна  $W$ . Совокупность преобразований, возможных для всех допустимых окон  $W$ , образует группу  $\text{Sym}$ , которую называют *общей группой симметрии* квазикристалла. Удастся показать, что  $\text{Sym}_W Q$  является подгруппой  $\text{Sym}$ . В работе [397] множество всех локально неразличимых квазикристаллов, полученных сменой окна  $W$  при неизменных физическом, фазовом пространствах  $\mathbb{R}^d$  и  $G$ , а также одной и той же решетки  $\tilde{L}$  в гиперпространстве  $\mathbb{R}^d \times G$ , называется  $LI$ -классом. Общая группа симметрии  $\text{Sym}$  характеризует свойства симметрии всего  $LI$ -класса.

Для описания симметрии подобия квазикристаллов вводится *инверсный моноид симметрий квазикристалла*  $S(Q)$ , представляющий собой полугруппу преобразований  $\Phi$  из группы аффинных преобразований  $\text{Aff } E$  гиперпространства  $E$  таких, что существуют такие подмножества  $A, B \subseteq Q(W)$ , на которых  $\Phi$  биективно отображает  $A$  на  $B$ . Группа обратимых элементов в  $S(Q)$  совпадает с группой собственных симметрий квазикристалла  $\text{Sym}_W Q$ . Подход к симметрии квазикристаллов, близкий к изложенному, рассмотрен в работе [398].

Несколько другой подход к определению самих квазикристаллов, а также их симметрии представлен в работах [352,399]. В этом подходе вводится понятие *квазирешетки* в  $\mathbb{R}^d$ , как конечнопорожденная подгруппа  $T \subset \mathbb{R}^d$ , порождающая  $\mathbb{R}^d$  как линейное пространство. Квазирешетка является обобщением понятия решетки: квазирешетка  $T$  является решеткой тогда и только тогда, когда она имеет ранг  $d$ . *Квазикристаллической группой*  $G$  называется подгруппа группы всех движений евклидова пространства  $\mathbb{R}^d$ , если ее пересечение с группой всех трансляций в  $\mathbb{R}^d$  есть квазирешетка  $T$ . Факторгруппа  $R = G/T$  называется *точечной группой* квазикристаллографической группы.

### 1.4.2.3. Дифракция на квазикристаллах

Дифракционные методы играют решающую роль при экспериментальном исследовании строения твердых тел. Рентгеноструктурный анализ, электроно- и нейтронография базируются на интерпретации получаемой в ходе эксперимента дифракционной картины – распределения интенсивности рассеянного излучения. Падающая на образец монохроматическая волна характеризуется волновым вектором  $\mathbf{k}_0$ , рассеянная в некотором направлении волна – волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Тогда дифракционную картину можно считать функцией вектора  $\mathbf{H} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ . Интенсивность рассеянного излучения  $I(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})|^2$ , определяется структурным фактором  $F(\mathbf{H})$ , который рассчитывается с помощью Фурье-преобразования от функции рассеивающей способности:  $F(\mathbf{H}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) d\mathbf{r}$ .

В случае монокристаллической дифракции в силу периодичности  $\rho(\mathbf{r})$  интегрирование можно ограничить элементарной ячейкой  $V_0$  решетки трансляций  $\Lambda$  кристалла, а множество векторов  $\mathbf{H}$ , для которых  $F(\mathbf{H})$  отличен от нуля, образует так называемую обратную (двойственную) решетку  $\Lambda^*$ . Поэтому

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\mathbf{K} \in \Lambda^*} \delta(\mathbf{H} - \mathbf{K}) \int_{V_0} f(\mathbf{r}, \mathbf{H}) \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где  $f(\mathbf{r}, \mathbf{H})$  – атомный фактор рассеяния атома. Если считать, что вся рассеивающая способность сосредоточена в центрах атомов, а элементарная ячейка содержит  $N$  атомов, находящихся в точках  $\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, N$ , то

$$F(\mathbf{H}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f_n \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}_j).$$

Для квазикристаллической структуры эта формула дифракции в принципе верна, однако, в силу отсутствия периодичности суммирование следует проводить по всем атомам структуры, т.е.  $F(\mathbf{H})$  следует рассматривать как предел этой суммы при  $N \rightarrow \infty$ . Полученные эксперименталь-

ные дифракционные картины реальных квазикристаллов состоят из достаточно острых пиков, аналогичных пикам кристаллических дифракционных картин, поэтому с теоретической точки зрения особый интерес представляют квазипериодические структуры, которые дают точечную (брэгговскую) дифракцию. В связи с этим возникают задачи выявления таких моделей и расчета для них дифракционного спектра – векторов обратного пространства  $\mathbf{H}$ , которые дают ненулевое значение  $F(\mathbf{H})$ . Существует несколько подходов к решению этих проблем.

Первый подход основан на использовании так называемого множества Паттерсона, которое строится с помощью автокорреляционной меры (функции Паттерсона), связанной с разностным множеством  $\Lambda - \Lambda$  квазипериодического множества точек  $\Lambda$ . Фурье-преобразование от множества Паттерсона дает дифракционную картину. Математический аппарат подхода разработан Хофом [400,401].

Для квазикристалла  $\Lambda(W)$ , являющегося модельным множеством при некоторых естественных ограничениях на окно, используя данный подход, удается доказать [402,403], что его дифракционный спектр  $\sigma(\Lambda) = \pi_1(\tilde{L}^*)$ , т.е. представляет собой проекцию на физическое пространство узлов решетки  $\tilde{L}^*$ , обратной по отношению к решетке  $\tilde{L}$ , используемой для построения  $\Lambda(W)$  в методе среза и проекции. Структурный фактор в этом случае рассчитывается по формуле

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{\mathbf{K} \in \tilde{L}^*} \delta(\mathbf{H} - \mathbf{K}) f(\mathbf{H}), \text{ где амплитуда } f(\mathbf{H}) = \frac{1}{|W|} \int_W \exp(2\pi i \mathbf{H} \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Следует отметить, что в отличие от дифракции на обычном кристалле спектр  $\sigma(\Lambda)$  представляет собой всюду плотное множество в  $\mathbb{R}^d$ . На первый взгляд, этот факт противоречит точечному (брэгговскому) характеру дифракции. Однако это не так. В реальной дифракционной картине мы всегда ограничены снизу величиной фона. Удается показать, что для любого  $\alpha > 0$  множество точек спектра  $\sigma_\alpha(\Lambda) \subset \sigma(\Lambda)$ , в которых  $|F(\mathbf{H})| > f$

представляет собой  $(r, R)$ -систему Делоне. Более того  $\sigma_\alpha(\Lambda)$  – модельное множество.

Другой подход к построению квазипериодических структур и исследованию их дифракционных свойств основан на использовании почти периодического множества Бора [404] и его расширения – почти периодического множества Бесиковича [405]. В этом случае Фурье-преобразование используется на этапе построения квазипериодической структуры. Точечное множество оказывается связанным с почти периодической функцией, представляющей из себя тригонометрический многочлен. Расчет дифракционной картины для таких систем можно рассматривать как обратное преобразование Фурье, поэтому кроме интенсивностей и амплитуд следует учитывать и фазы коэффициентов тригонометрического разложения.

### 1.5. Заключение

Обзор литературы показал, что проблемы периодических упаковок и разбиений находятся в фокусе внимания исследователей на протяжении всей истории кристаллографии. Плотные и плотнейшие упаковки шаров рассматриваются как модели строения кристаллов простых веществ, в которых в качестве строительных блоков выступают одинаковые атомы. Для молекулярных кристаллов анализ взаимного расположения молекул в кристаллической структуре проводится на основе принципа плотной упаковки, сформулированного А.И.Китайгородским. Однако для многих проблем в качестве модели кристаллической структуры удобнее использовать не упаковку геометрических моделей молекул, а разбиение на области принадлежащие молекулам. Так построение разбиений пространства на атомные и молекулярные полиэдры Вороного-Дирихле, позволяет более строго определить понятие координационного числа в молекулярных кристаллах.

Представляет интерес целый ряд задач, носящий фундаментальный кристаллографический характер, связанных с периодическими разбиениями пространства на многогранники. Наиболее изучены трансляционные

разбиения пространства на параллелепипеды. Для размерностей пространства  $n \leq 4$  все топологически различные параллелепипеды перечислены. Для правильных разбиений пространства на стереоэдры задача полностью решена лишь для двумерного случая. В общем случае удастся лишь доказать ограниченность количества топологически разных стереоэдров, а также оценить сверху максимальное число их граней.

Еще менее разработана теория разбиений на невыпуклые многогранники. В качестве простейших невыпуклых многогранников в двумерном случае рассматриваются полимино. Трансляционный критерий и критерий Конвэя, являющиеся достаточными условиями существования трансляционных разбиений на одинаковые (с точностью до движения) полимино, позволили классифицировать все полимино, содержащие не более 9 клеток, по способности разбивать плоскость.

Большинство современных методов предсказания структур молекулярных кристаллов основываются на расчете и минимизации энергии кристаллической решетки. Главные отличия в подходах проявляются в способе генерации начальных моделей и выборе силового поля для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия. Проводимые Кембриджским центром кристаллографических данных тестов "вслепую" показали, что, несмотря на значительный прогресс в решении проблемы априорного предсказания кристаллической структуры по известной молекулярной структуре, остается ряд проблем, требующих дальнейшего исследования. Самым трудным для большинства исследователей остается корректное ранжирование получающегося большого числа вариантов вполне правдоподобных, близких по энергетическим характеристикам моделей кристаллических структур. Отдельно можно выделить задачу учета возможной конформационной гибкости молекул, как на этапе генерации, так и на этапе энергетической оптимизации. Остается актуальной и проблема разработки более эффективных способов генерации начальных моделей структур.

Одной из нерешенных проблем предсказания кристаллических структур является учет кинетических факторов образования кристаллов, наличие которых зачастую приводит к тому, что в процессе реального кристаллообразования реализуется не самая энергетически выгодная структура. С этой точки зрения интересной является задача моделирования ростовых процессов. Для сравнительно простых кристаллов, образованных трансляционно-эквивалентными молекулами, удовлетворительный результат дает классическая модель Косселя, в которой доминирующим фактором является ступенчатый характер роста граней. Однако в более сложных случаях эта модель зачастую не соответствует реальному росту, поэтому интересным является рассмотрение чисто абстрактных математических моделей роста.

Открытие в 1984 г. квазикристаллов, дающих точечную брэгговскую дифракцию, но обладающих икосаэдрической симметрией, несовместимой с кристаллической решеткой, возродило интерес к исследованию квазипериодических разбиений, обладающих строгим порядком в отсутствие трансляционной симметрии. Был разработан целый ряд различных подходов к построению квазипериодических разбиений, наиболее перспективными из которых, по всей видимости, следует считать методы, основанные на проектировании фрагментов некоторых периодических структур в пространства меньшей размерности (например, метод среза и проекции), а также ряд методов построения самоподобных квазипериодических разбиений с фрактальными границами.

## ГЛАВА 2. Математический аппарат метода дискретного моделирования молекулярных упаковок в кристаллах

Одной из важных задач кристаллографии и кристаллохимии является выявление особенностей молекулярных упаковок в кристаллическом состоянии. В связи с этим возникает, с одной стороны, проблема математического описания взаимного расположения молекул в кристалле по возможности меньшим числом параметров, с другой стороны, задача априорного предсказания возможных кристаллических структур данного химического соединения. Именно эти две задачи призван решать предложенный в [406<sup>а1</sup>] и развитый в [407<sup>а</sup>,408<sup>а</sup>] метод дискретного моделирования молекулярных упаковок в кристаллах (**МДМ**). Метод основан на представлении молекул, составляющих кристаллическую структуру, дискретными моделями – поликубами (в двумерном случае полимино). В этой главе рассмотрены математические основы МДМ, его аппарат, а также простейшие геометрические приложения.

### 2.1. Понятие $n$ -мерного упаковочного пространства

Хорошо известно [409], что любая невырожденная целочисленная матрица  $V$  порядка  $n$  задает в  $n$ -мерной решетке  $n$ -мерную подрешетку, причем множество векторов-столбцов подрешетки можно представить в базисе решетки как  $\beta = V\gamma$ , где  $\gamma$  пробегает множество всех целочисленных векторов-столбцов. При этом столбцы матрицы  $V$  представляют собой координаты базисных векторов подрешетки в базисе решетки. Очевидно, что разные матрицы могут задавать одну и ту же подрешетку. Для этого необходимо и достаточно, чтобы определители этих матриц были равными по абсолютной величине, а векторы-столбцы одной матрицы линейно выражались с целыми коэффициентами через векторы-столбцы другой. На

---

<sup>1</sup> Здесь и далее верхний индекс <sup>а</sup> у литературной ссылки означает, что эта работа выполнена автором или с участием автора

языке матричной алгебры это утверждение можно сформулировать так: для того, чтобы матрицы  $A$  и  $B$  задавали одну и ту же подрешетку, необходимо и достаточно, чтобы

$$B = AU \text{ или } A^{-1}B = U, \quad (2.1)$$

где  $U$  - целочисленная матрица, модуль определителя которой равен 1.

Матрица  $V$  задает в решетке и надрешетку (кратную решетку). При этом векторы-столбцы надрешетки в базисе решетки представляются в виде  $\beta = V^{-1}\gamma$ , где  $\gamma$  - все целочисленные векторы-столбцы. Очевидно, что соотношение (2.1) в этом случае также является необходимым и достаточным условием того, что две матрицы задают в решетке одну и ту же надрешетку.

Соотношение (2.1) является отношением эквивалентности. Множество всех целочисленных матриц разбивается этим соотношением на непесекающиеся классы.

**Теорема 2.1.** *В каждом классе матриц, задающих одну и ту же надрешетку, есть и причем единственная матрица вида:*

$$\begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & a_{1,3} & \dots & a_{1,n} \\ 0 & a_{2,2} & a_{2,3} & \dots & a_{2,n} \\ 0 & 0 & a_{3,3} & \dots & a_{3,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_{n,n} \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

где  $a_{i,i} > 0$ ;  $0 \leq a_{i,j} < a_{i,i}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ;  $j = i + 1, i + 2, \dots, n$ ).

**Доказательство.** Существование в каждом из классов матрицы вида (2.2) доказано в монографии [410]. Так как доказательство единственности матрицы вида (2.2) в каждом классе в указанной монографии не приводится (по всей вероятности из-за ненужности этого утверждения в дальнейших рассуждениях), а в нашем случае этот вопрос имеет принципиальное значение, приведем его здесь.

Предположим противное: две несовпадающие матрицы  $A$  и  $B$  вида (2.2) принадлежат одному классу. Это значит, что  $A$  и  $B$  удовлетворяют со-





зано.

Во-вторых, число узлов, входящих в упаковочный параллелепипед, равно  $N = |\det A|$ , то есть совпадает с числом элементов факторгруппы  $\Phi$ . Из двух этих утверждений следует, что каждый узел решетки имеет внутри упаковочного параллелепипеда единственную точку, связанную с ним трансляцией подрешетки, а, следовательно, каждому смежному классу факторгруппы  $\Phi$  соответствует один и только один узел из упаковочного параллелепипеда. Что и требовалось доказать.

Припишем узлам решетки, входящим в упаковочный параллелепипед, различные веса. Например, веса от 0 до  $N-1$  по формуле:

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left( x_i \prod_{j=1}^n a_{j,j}^{k(i,j)} \right), \quad (2.3)$$

где  $k(i, j) = 0$ , если  $i \leq j$ ;  $k(i, j) = 1$ , если  $i > j$ .

Периодически продолжив эти веса на всю решетку, получим заданную на множестве точек решетки функцию  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , значения которой определяются выбранной в ней подрешеткой. Назовем  $n$ -мерную решетку, на которой задана функция  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $n$ -мерным упаковочным пространством (УП) [411<sup>a</sup>]. Матрицы вида (2.2), задающие функцию  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , назовем матрицами УП. Число  $N$  различных значений функции  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , совпадающее с определителем матрицы УП, назовем порядком УП. Узлы решетки, на которой задано УП, будем называть точками УП.

Для двумерных и трехмерных упаковочных пространств, матрицы

которых имеют вид  $\begin{pmatrix} a & b \\ 0 & c \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ 0 & d & e \\ 0 & 0 & f \end{pmatrix}$  в [407<sup>a</sup>] предложена номенклатура:

$P a b_c$  - для двумерных УП и  $S a d_b f_c^e$  - для трехмерных УП.

## 2.2. Простейшие свойства УП

1. Множества точек УП с одинаковыми весами (значениями функции  $g(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ) образуют одну и ту же, с точностью до параллельного переноса, подрешетку  $\Gamma$  исходной решетки  $G$ . Это свойство непосредственно вытекает из приведенной выше конструкции УП. Следствием этого является, во-первых, тот факт, что любые две точки, имеющие одинаковый вес, образуют вектор из подрешетки  $\Gamma$ , во-вторых, вектор, соединяющий две точки УП разного веса, образует вектор, не принадлежащий подрешетке  $\Gamma$ .

2. Матрица УП задает в некоторой  $n$ -мерной решетке одну из ее  $n$ -мерных подрешеток, причем порядок упаковочного пространства  $N$  совпадает с определителем матрицы УП, а значит и с числом  $I_{n,N}$  подрешеток индекса  $N$ . Поэтому число УП заданного порядка конечно. Алгоритм перебора всех возможных  $n$ -мерных УП порядка  $N$  сводится к перебору всех возможных матриц УП размера  $n$ , определитель которых равен  $N$ . Определитель матрицы УП определяется как произведение ее диагональных элементов. Так как диагональные элементы матриц УП являются натуральными числами, множество диагональных элементов матрицы УП фактически является разложением числа  $N$  на  $n$  множителей. Очевидно, число различных таких разложений конечно. Каждому (с учетом порядка следования сомножителей) разложению  $N = \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \dots \Delta_n$  соответствует ряд матриц УП, в которых диагональные элементы  $a_{i,i} = \Delta_i$ , а элементы выше диагонали  $a_{i,j} = \Delta_i$  ( $j > i$ ) могут принимать любые целочисленные значения от 0 до  $\Delta_i - 1$ . Число таких матриц  $\Delta_1^{n-1} \Delta_2^{n-2} \Delta_3^{n-3} \dots \Delta_{n-1}$ . Общее число матриц определяется суммированием по всем возможным разложениям числа  $N$  на  $n$  множителей с учетом порядка множителей в разложении:

$$\sum \Delta_1^{n-1} \Delta_2^{n-2} \Delta_3^{n-3} \dots \Delta_{n-1}. \quad (2.4)$$

Число  $n$ -мерных УП порядка  $N$  совпадает с числом  $I_{n,N}$   $n$ -мерных подрешеток  $n$ -мерной решетки с индексом подрешетки  $N$ . Формула расчета  $I_{n,N}$

выведена в монографии [412].

### 2.3. Критерий упаковки поликубов

Пусть в  $n$ -мерном евклидовом пространстве задана некоторая  $n$ -мерная простая кубическая решетка  $G$ . Назовем  $n$ -мерным поликубом геометрическую фигуру, состоящую из конечного числа элементарных ячеек (кубов поликуба) решетки  $G$ . Периодической упаковкой  $n$ -мерных поликубов назовем такое заполнение этими поликубами  $n$ -мерного пространства, при котором, во-первых, все поликубы заданы на одной решетке  $G$ ; во-вторых, любые два несовпадающие поликуба не имеют общих кубов; в третьих, полученное бесконечное множество поликубов обладает трансляционной симметрией, которая определяется некоторой  $n$ -мерной решеткой трансляций  $\Gamma$ , являющейся подрешеткой решетки  $G$ .

#### 2.3.1. Критерий существования периодической упаковки с одним поликубом на фундаментальную область решетки трансляций

Задание поликуба сводится к заданию множества целочисленных векторов-столбцов  $\{\beta_i | i = 1, 2, \dots, r\}$  - координат определенным образом выбранных вершин кубов, составляющих поликуб, в базисе решетки  $G$ . Тогда критерий можно сформулировать в виде следующей теоремы.

**Теорема 2.2.** *Для того чтобы существовала периодическая упаковка заданного  $n$ -мерного поликуба  $\{\beta_i | i = 1, 2, \dots, r\}$  с одним поликубом на фундаментальную область решетки трансляций и коэффициентом упаковки  $k=r/N$ , необходимо и достаточно, чтобы существовало хотя бы одно УП порядка  $N$ ,  $r$  точек которого с координатами  $\{\beta_i + \mathbf{x}_0 | i = 1, 2, \dots, r\}$  имеют попарно различные веса, где  $\mathbf{x}_0$  - произвольный целочисленный вектор.*

**Доказательство.** Необходимость докажем от противного. Предположим, что не существует УП порядка  $N$ , удовлетворяющего условию теоремы, а трансляционная упаковка поликуба с коэффициентом упаковки  $k=r/N$  су-

существует. Упаковочное пространство, соответствующее этой упаковке имеет порядок  $N$ , так как объем элементарной ячейки решетки трансляций упаковки в  $1/k$  раз больше объема поликуба и составляет  $N$  объемов элементарной ячейки исходной решетки. Так как по нашему предположению это УП не удовлетворяет критерию, то, по крайней мере, две точки из множества  $\{\beta_i + \mathbf{x}_0 | i = 1, 2, \dots, r\}$  имеют одинаковый вес. Значит, конечный объект – поликуб – содержит трансляцию упаковки. Получили противоречие, необходимость доказана.

Докажем достаточность. Пусть в УП, заданном матрицей  $A$ , множество точек с координатами  $\{\beta_i + \mathbf{x}_0 | i = 1, 2, \dots, r\}$  имеют попарно различные веса. Рассмотрим множество  $\{\Pi_\gamma\}$ , элементами которого являются поликубы  $\Pi_\gamma = \{A\gamma + \beta_i + \mathbf{x}_0 | i = 1, 2, \dots, r\}$ , а  $\gamma$  пробегает все возможные целочисленные векторы-столбцы. Множество  $\{\Pi_\gamma\}$  совпадает с  $r$  из  $N$  классов смежности подрешетки, заданной матрицей  $A$ . Следовательно,  $\{\Pi_\gamma\}$  заполняет пространство с коэффициентом заполнения  $r/N$ . С другой стороны,  $\{\Pi_\gamma\}$  представляет собой множество поликубов, связанных трансляциями подрешетки, заданной матрицей  $A$ . Следовательно,  $\{\Pi_\gamma\}$  - является периодической упаковкой поликуба  $\{\beta_i | i = 1, 2, \dots, r\}$  с одним поликубом на фундаментальную область и коэффициентом упаковки  $k=r/N$ . Достаточность доказана.

### 2.3.2. Критерий существования периодической упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область решетки трансляций

Описанный выше критерий можно обобщить на любое количество заданных поликубов, приходящихся на фундаментальную область решетки трансляций. Назовем системой поликубов (**СП**) совокупность из  $M$  отдельных поликубов. СП задается множеством целочисленных векторов-столбцов  $\{P_j | j = 1, 2, \dots, M\}$ , где  $P_j = \{\beta_{ij} | i = 1, 2, \dots, r_j\}$   $r_j$  - количество кубов в

$j$ -м поликубе системы. Обозначим через  $R = \sum_{j=1}^M r_j$  суммарное число кубов

во всех поликубах СП.

**Теорема 2.3.** *Для того чтобы существовала периодическая упаковка заданной СП, состоящей из  $M$  поликубов, с коэффициентом упаковки  $k = \frac{R}{N}$ , необходимо и достаточно, чтобы существовал набор векторов  $\{\mathbf{x}_{0j}, j = 1, \dots, M\}$  и хотя бы одно УП порядка  $N$  такие, что, во-первых, множество  $\{\beta_{ij} + \mathbf{x}_{0j} | i = 1, 2, \dots, r_j; j = 1, 2, \dots, M\}$  состояло из  $R$  точек, во-вторых, точки УП с такими координатами имели попарно различные веса.*

**Доказательство** сводится к применению теоремы 2.2 к поликубу из  $R$  кубов  $\{\beta_{ij} + \mathbf{x}_{0j} | i = 1, 2, \dots, r_j; j = 1, 2, \dots, M\}$ , который может быть представлен в виде разбиения на поликубы исходной СП.

## 2.4. Симметрия упаковочных пространств

При использовании метода дискретного моделирования молекулярных упаковок для решения задач, связанных с выявлением общих закономерностей упаковок молекул в кристаллах, а также задач моделирования упаковок с наперед заданной симметрией возникает проблема исследования симметричных свойств УП. В этом пункте определены и описаны некоторые свойства УП, наличие которых является необходимым условием существования определенной кристаллографической симметрии упаковок, реализуемых в этом УП [413<sup>a</sup>].

### 2.4.1. Независимые УП

Всевозможные перестановки и перемены знаков координат узлов решетки образуют группу Вейля решетки, состоящую из  $2^n n!$  элементов ( $n$  - размерность пространства) [409]. Для трехмерной решетки с ортонорми-

рованным базисом группа Вейля совпадает с голоэдрической группой кубической сингонии. Для произвольной решетки ее голоэдриа является подгруппой группы Вейля.

Пусть УП задано на решетке с ортогональным нормированным базисом (ортонормированной решетке). Назовем два УП связанными, если подрешетки, задаваемые этими УП, могут быть совмещены комбинацией поворотов и отражений, соответствующих перестановкам и переменам знаков координат узлов исходной решетки. Каждому из элементов группы Вейля соответствует преобразование, представляемое умножением слева вектора-столбца координат точки на матрицу  $P$  размера  $n \times n$ , в каждой строке и каждом столбце которой лишь один элемент отличен от нуля и равен либо 1, либо -1. Исходя из этого, отношение связности УП на матричном языке можно сформулировать следующим образом.

Два УП, заданные матрицами  $A$  и  $B$ , называются связанными, если хотя бы для одной из  $2^n n!$  матриц преобразований группы Вейля решетки выполняется равенство:

$$(PA)^{-1}B = U, \quad (2.5)$$

где  $P$  - матрица одного из преобразований группы Вейля,  $U$  - целочисленная унимодальная ( $|\det U| = 1$ ) матрица.

**Теорема 2.4.** *Отношение связности УП есть отношение эквивалентности.*

**Доказательство.**

1) Отношение связности рефлексивно. Действительно, так как тождественное преобразование входит в группу Вейля, и  $(EA)^{-1}A = E$ , то УП связано само с собой.

2) Отношение связности симметрично. Пусть УП, заданное матрицей  $A$ , связано с УП, заданным матрицей  $B$ . Это означает, что  $(PA)^{-1}B = U$ , где  $P$  - матрица одного из преобразований группы Вейля, а  $U$  - целочислен-

ная унимодальная матрица. Тогда,  $B^{-1}(PA) = B^{-1}PA = (P^{-1}B)^{-1}A = U^{-1}$ . Преобразование, обратное преобразованию группы Вейля, также является преобразованием группы Вейля. Матрица, обратная целочисленной унимодальной матрице, является целочисленной унимодальной. Из этого следует, что если  $A$  и  $B$  удовлетворяют соотношению (2.5), то соотношению (2.5) удовлетворяют и матрицы  $B$  и  $A$ .

3) Отношение связанности УП транзитивно. Пусть три УП заданы матрицами  $A$ ,  $B$  и  $C$ , и первое УП связано со вторым, а второе с третьим. Из этого следует, что для двух матриц преобразований группы Вейля  $P_1$  и  $P_2$  справедливо:  $(P_1A)^{-1}B = U_1$  и  $(P_2B)^{-1}C = U_2$ , где  $U_1$  и  $U_2$  - целочисленные унимодальные матрицы. Тогда, перемножив эти матричные равенства, получим

$$\begin{aligned} (P_1A)^{-1}B(P_2B)^{-1}C &= A^{-1}P_1^{-1}BB^{-1}P_2^{-1}C = A^{-1}P_1^{-1}P_2^{-1}C = \\ &= (P_2P_1A)^{-1}C = U_1U_2. \end{aligned}$$

Это означает, что матрицы  $A$  и  $C$  удовлетворяют соотношению (2.5), так как  $P_2P_1$  есть преобразование из группы Вейля, а  $U_1U_2$  является целочисленной унимодальной, а значит первое и третье УП связаны. Теорема доказана.

Так как отношение связанности является отношением эквивалентности, то оно разбивает множество УП заданного порядка на непересекающиеся классы. Матрицы одного класса можно упорядочить введением следующего отношения. Пусть упаковочное пространство задано матрицей УП  $A$  вида (2.2). Составим числовую последовательность из элементов матрицы УП:

$$S_A = (a_{n,n}, a_{n-1,n-1}, \dots, a_{1,1}), (a_{n-1,n}, a_{n-2,n-1}, \dots, a_{1,2}), \dots, (a_{2,n}, a_{n-1,1}), a_{1,n}.$$

Скобками выделены элементы диагоналей матрицы  $A$ . Будем говорить, что упаковочное пространство, заданное матрицей  $A$ , "меньше" упаковочного пространства, заданного матрицей  $B$ , если при почленном сравнении

последовательностей  $S_A$  и  $S_B$  первые несовпадающие члены удовлетворяют неравенству  $a_{i,j} < b_{i,j}$ . Назовем "наименьшее" из всех УП одного класса независимым упаковочным пространством.

#### 2.4.2. Группы точечной симметрии УП

Точечным симметричным преобразованием УП назовем такое преобразование из группы Вейля, которое задает взаимно-однозначное отображение упаковочного пространства на себя. Это означает, во-первых, что это преобразование переводит ортонормированную решетку, на которой задано УП, саму в себя; во-вторых, если какую-либо точку УП с весом  $g_1$  это преобразование переводит в точку с весом  $g_2$ , то любую другую точку с весом  $g_1$  это преобразование также переводит в точку с весом  $g_2$ . Для того, чтобы УП, заданное матрицей  $A$ , обладало точечным симметричным преобразованием, заданным матрицей  $P$ , необходимо и достаточно чтобы выполнялось равенство:

$$(PA)^{-1}A = U, \quad (2.6)$$

где  $U$  - целочисленная унимодальная матрица.

Множество всех точечных симметричных преобразований конкретного УП образуют группу, являющуюся подгруппой группы Вейля.

Следует отметить тот факт, что преобразование, соответствующее смене знаков всех базисных векторов решетки (преобразование инверсии):

$$P_i = -E = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 \end{pmatrix},$$

является точечным симметричным преобразованием любого УП. Действительно,  $(P_i A)^{-1} A = (-A)^{-1} A = -A^{-1} A = -E$ .

Рассмотрим, какие точечные симметричные преобразования воз-

можно в двумерных УП. Группа Вейля двумерной решетки состоит из  $2^2 2! = 8$  преобразований.

$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  - тождественное преобразование. Очевидно, им обладает любое

УП. Далее его наличие будет подразумеваться, но не будет нигде отражаться.

$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  - инверсия. Как было показано ранее, им обладает также любое

УП. Так как для двумерного случая это ось 2, перпендикулярная плоскости, его обозначим 2.

$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  - зеркальное отражение относительно направления  $[1,1]$ . В сочетании с инверсией получаем еще одно преобразование:

$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  - зеркальное отражение относительно направления  $[-1,1]$  решетки.

Так как любое УП, обладающее зеркальным отражением относительно направления  $[1,1]$ , обладает и отражением относительно  $[-1,1]$ , то наличие обоих этих симметричных преобразований условно обозначим  $m_d$ .

Аналогично выделяется еще одна пара преобразований:

$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  - зеркальное отражение относительно направлений

решетки  $[1,0]$  и  $[0,1]$ , соответственно. Обозначим наличие этих преобразований  $m_v$ .

Наконец, поворотам относительно начала координат на  $\frac{\pi}{2}$  против и по часовой стрелке соответствует пара матриц:

$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ . Обозначим их наличие символом 4.

Удастся показать, что двумерные УП могут обладать следующими группами точечной симметрии:  $2, 2/m, 2/m_d, 2/m_v, 4, 4/m_d m_v$ . В табл.2.1

приведен список всех двумерных упаковочных пространств десятого порядка ( $N=10$ ), разбитый на классы связанности. Для каждого класса приведены их группы точечной симметрии. Связанные двумерные упаковочные пространства имеют одинаковые группы точечной симметрии.

Таблица 2.1. Двумерные УП десятого порядка, разбитые на классы связанности и группы точечной симметрии независимых УП

| Матрицы $A$ УП                                  | Последовательности $S_A$ | Номенклатура УП              | Точечная симметрия УП | Матрицы $A$ УП                                  | Последовательности $S_A$ | Номенклатура УП              | Точечная симметрия УП |
|---|--------------------------|------------------------------|-----------------------|---|--------------------------|------------------------------|-----------------------|
| $\begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 0                 | <u><math>P10\ 1_0</math></u> | $2/m_v$               | $\begin{pmatrix} 10 & 4 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 4                 | <u><math>P10\ 1_4</math></u> | 2                     |
| $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 10 \end{pmatrix}$ | 10, 1, 0                 | $P1\ 10_0$                   |                       | $\begin{pmatrix} 10 & 6 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 6                 | $P10\ 1_6$                   |                       |
| $\begin{pmatrix} 10 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 1                 | <u><math>P10\ 1_1</math></u> | $2/m_d$               | $\begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$  | 2, 5, 2                  | $P5\ 2_2$                    |                       |
| $\begin{pmatrix} 10 & 9 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 9                 | $P10\ 1_9$                   |                       | $\begin{pmatrix} 5 & 3 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  | 2, 5, 3                  | $P5\ 2_3$                    |                       |
| $\begin{pmatrix} 10 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 2                 | <u><math>P10\ 1_2</math></u> | 2                     | $\begin{pmatrix} 10 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 0                 | <u><math>P10\ 1_0</math></u> | $2/m_v$               |
| $\begin{pmatrix} 10 & 8 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 8                 | $P10\ 1_8$                   |                       | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 10 \end{pmatrix}$ | 10, 1, 0                 | $P1\ 10_0$                   |                       |
| $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$  | 2, 5, 1                  | $P5\ 2_1$                    |                       | $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$  | 2, 5, 0                  | <u><math>P5\ 2_0</math></u>  | $2/m_v$               |
| $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$  | 2, 5, 4                  | $P5\ 2_4$                    |                       | $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$  | 5, 2, 0                  | $P2\ 5_0$                    |                       |
| $\begin{pmatrix} 10 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 3                 | <u><math>P10\ 1_3</math></u> | 4                     |   |                          |                              |                       |
| $\begin{pmatrix} 10 & 7 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ | 1, 10, 7                 | $P10\ 1_7$                   |                       |   |                          |                              |                       |

### 2.4.3. Пространственные симметричные преобразования $n$ -мерных УП

Любое движение, переводящее ортонормированную решетку саму в себя, можно представить в виде композиции точечного преобразования  $P$  из группы Вейля решетки и последующего параллельного переноса на целочисленный в базисе решетки вектор  $\mathbf{k}$ . То есть вектор-столбец  $\mathbf{x}'$  координат образа точки, заданной вектором-столбцом  $\mathbf{x}$ , для пространственного преобразования  $(P, \mathbf{k})$  выражается формулой:  $\mathbf{x}' = P\mathbf{x} + \mathbf{k}$ . Эту формулу удобно записать с использованием блочных матриц:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P & \mathbf{k} \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Следует отметить, что композиции двух пространственных преобразований, заданных матрицами  $\begin{pmatrix} P_1 & \mathbf{k}_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} P_2 & \mathbf{k}_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ , будет преобразование, заданное матрицей  $\begin{pmatrix} P_3 & \mathbf{k}_3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_2 P_1 & P_2 \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ . Действительно, композиции преобразований  $(P_1, \mathbf{k}_1)$  и  $(P_2, \mathbf{k}_2)$  соответствует преобразование  $(P_2 P_1, P_2 \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$  (см., например, [414]).

Будем говорить, что УП, заданное матрицей  $A$ , обладает пространственным симметричным преобразованием  $(P, \mathbf{k})$ , если:

- 1) это УП обладает точечным симметричным преобразованием  $P$ ;
- 2)  $(P, \mathbf{k})$  переводит решетку УП саму в себя;
- 3)  $\begin{pmatrix} P & \mathbf{k} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^s = \begin{pmatrix} E & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ , где  $s$  - порядок циклической группы, генератор которой  $P$ , а  $\mathbf{t}$  - вектор из подрешетки трансляций, задаваемой матрицей  $A$  ( $A^{-1}\mathbf{t}$  - целочисленный вектор).

Отметим некоторые свойства пространственных симметричных преобразований УП.

Преобразование  $\begin{pmatrix} E & \mathbf{t} \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  где  $\mathbf{t}$  - любой вектор из подрешетки транс-

ляций, задаваемой матрицей УП, является пространственным симметричным преобразованием этого УП. Действительно, 1)  $E$  является точечным симметричным преобразованием любого УП; 2) так как это преобразование задает параллельный перенос на целочисленный вектор  $\mathbf{t}$ , то оно переводит решетку УП саму в себя; 3) порядок циклической группы, генератор которой  $E$ , равен 1, поэтому выполняется и третье условие определения.

Множество матриц, задающих все пространственные симметричные преобразования УП, инвариантно относительно выбора начала координат в решетке УП. Это утверждение равносильно тому, что если УП обладает пространственным симметричным преобразованием  $(P, \mathbf{k})$ , то оно обладает и пространственным симметричным преобразованием  $(P', \mathbf{k}')$ , являющимся композицией преобразований  $(E, -\mathbf{r})$ ,  $(P, \mathbf{k})$  и  $(E, \mathbf{r})$ , где  $\mathbf{r}$  - любой целочисленный вектор. Приведем доказательство этого утверждения.

Пусть  $(P, \mathbf{k})$  является пространственным симметричным преобразованием УП. Матрица, задающая пространственное симметричное преобразование  $(P', \mathbf{k}')$ , находится по формуле

$$\left( \begin{array}{c|c} P' & \mathbf{k}' \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c|c} E & \mathbf{r} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c|c} P & \mathbf{k} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c|c} E & -\mathbf{r} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c|c} P & -P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right).$$

Первые два требования наличия у УП пространственного симметричного преобразования  $(P, -P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r})$  выполняются, так как точечным симметричным преобразованием  $P$  УП обладает по условию, а  $-P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r}$  целочисленный вектор. Докажем, что  $(P, -P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r})$  удовлетворяет третьему условию определения пространственного симметричного преобразования.

Используя индукцию, можно убедиться в том, что

$$\left( \begin{array}{c|c} P & \mathbf{k} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right)^s = \left( \begin{array}{c|c} P^s & \mathbf{T} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right), \quad \text{где} \quad \mathbf{T} = (P^{s-1} + P^{s-2} + \dots + E)\mathbf{k}, \quad \text{а}$$

$$\left( \begin{array}{c|c} P & -P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r} \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right)^s = \left( \begin{array}{c|c} P^s & \mathbf{T}' \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right), \quad \text{где} \quad \mathbf{T}' = -P^s \mathbf{r} + (P^{s-1} + P^{s-2} + \dots + E)\mathbf{k} + \mathbf{r}.$$

Если  $s$  - порядок циклической группы с генератором  $P$ , то  $P^s = E$ , а  $\mathbf{T}$  - вектор из подрешетки трансляций, задаваемой матрицей УП. Тогда,  $\mathbf{T}' = -E\mathbf{r} + (P^{s-1} + P^{s-2} + \dots + E)\mathbf{k} + \mathbf{r} =$   
 $= -\mathbf{r} + (P^{s-1} + P^{s-2} + \dots + E)\mathbf{k} + \mathbf{r} = (P^{s-1} + P^{s-2} + \dots + E)\mathbf{k} = \mathbf{T}$ , то есть третье условие определения пространственного симметричного преобразования для преобразования  $(P, -P\mathbf{r} + \mathbf{k} + \mathbf{r})$  выполняется. Что и требовалось доказать.

Из доказанного следует, что каждая ячейка УП содержит один и тот же набор элементов симметрии пространственных симметричных преобразований этого УП.

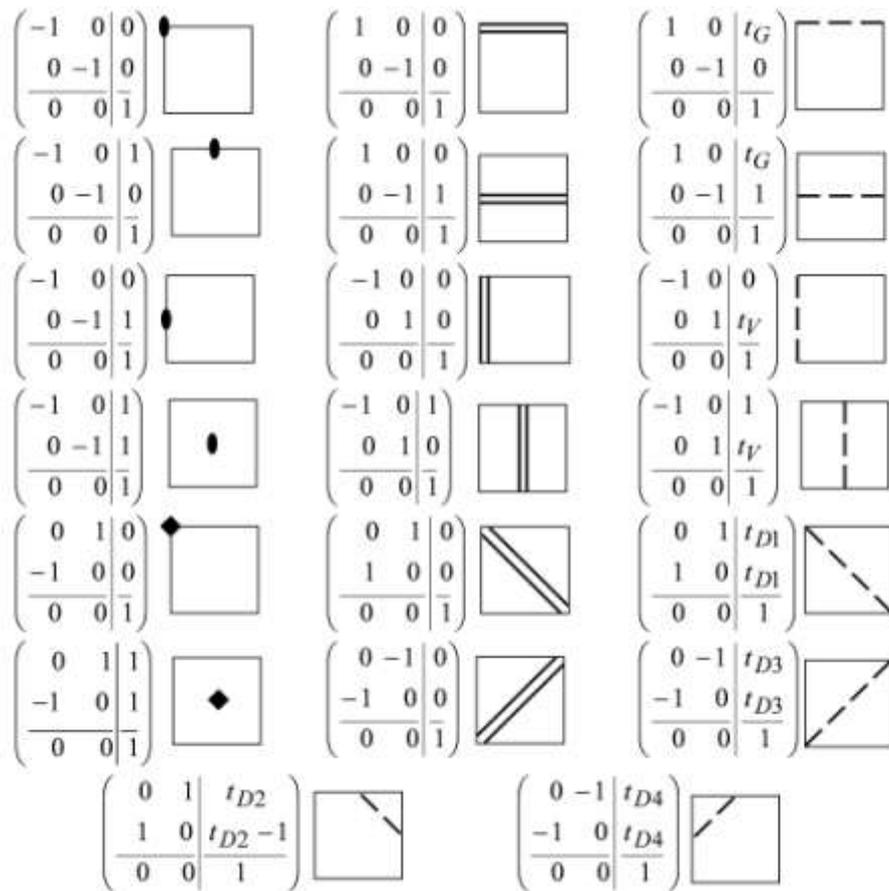


Рис.2.1. Матрицы пространственных симметричных преобразований двумерных УП и расположение соответствующих им элементов симметрии

### 2.4.3. Пространственная симметрия двумерных УП 10-го порядка

На рис. 2.1 представлены матрицы двумерных пространственных симметричных преобразований (в системе координат с началом в верхнем левом углу ячейки УП), а также приведены схемы расположения в ячейке УП элементов симметрии, соответствующих этим преобразованиям. Числа  $t_G$ ,  $t_V$ ,  $t_{D1}$  и  $t_{D3}$  являются решением соответствующих матричных уравнений:

$$A^{-1} \begin{pmatrix} 2t_G \\ 0 \end{pmatrix} = u, \quad A^{-1} \begin{pmatrix} 0 \\ 2t_V \end{pmatrix} = u, \quad A^{-1} \begin{pmatrix} 2t_{D1} \\ 2t_{D1} \end{pmatrix} = u, \quad A^{-1} \begin{pmatrix} 2t_{D3} \\ -2t_{D3} \end{pmatrix} = u,$$

где  $u$  - вектор-столбец, координаты которого - взаимно простые целые числа.  $t_{D2}$  и  $t_{D4}$  рассчитываются по формулам  $t_{D2} = t_{D1} + 1/2$ ,  $t_{D4} = t_{D3} + 1/2$ .

Если какое-либо из чисел  $t_G$ ,  $t_V$ ,  $t_{D1}$ ,  $t_{D2}$ ,  $t_{D3}$  и  $t_{D4}$  не целое, то соответствующими пространственными симметричными преобразованием УП, заданное матрицей  $A$ , не обладает.

На рис. 2.2 для каждого из независимых двумерных упаковочных

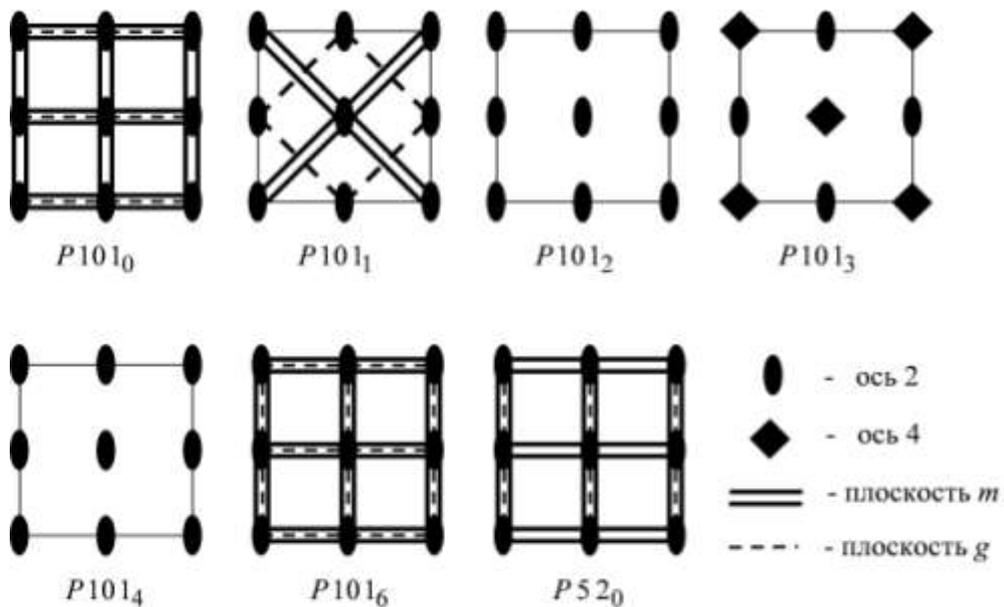


Рис.2.2. Расположение элементов пространственных симметричных преобразований в ячейке УП для независимых двумерных УП десятого порядка.

пространств 10-го порядка показано расположение элементов его пространственных симметричных преобразований относительно одной ячейки ортонормированной решетки, на которой построены эти УП.

#### 2.4.4. Связь симметричных свойств УП и упаковок поликубов в этом УП

Множество  $Q$  всех возможных в заданном УП пространственных симметричных преобразований образует группу, причем группа симметрии каждой из возможных в данном УП упаковок поликубов будет являться подгруппой этой группы. Кроме того, любое пространственное симметричное преобразование из  $Q$  реализуется хотя бы в одной упаковке поликубов, возможной в данном УП.

В качестве примера, иллюстрирующего связь симметричных свойств УП с симметрией упаковок полимино (двумерных поликубов), реализуемых в этом УП, рассмотрим одно из наиболее симметричных УП -

$P42_2$ . Это упаковочное пространство задается матрицей  $\begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ . Группа

точечной симметрии этого УП -  $4/m_v m_d$ . Расположение элементов пространственных симметричных преобразований в одной ячейке ортонормированной решетки показаны на рис.2.3. На рис.2.4 приведены примеры упаковок полимино в упаковочном пространстве  $P42_2$ , обладающих различными пространственными группами симметрии.

Следует отметить, что расположение элементов симметрии в упа-

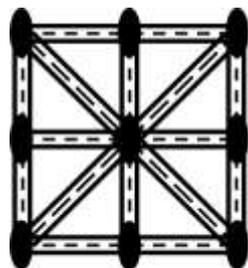


Рис.2.3. Расположение элементов пространственных симметричных преобразований в ячейке УП  $P42_2$

ковках полимино определяется трансляциями подрешетки, задаваемой УП. Поэтому в общем случае различные ячейки УП содержат различные элементы симметрии упаковки полимино (в отличие от "пустого" УП, где все ячейки УП содержат одинаковый набор элементов пространственных симметричных преобразований УП).

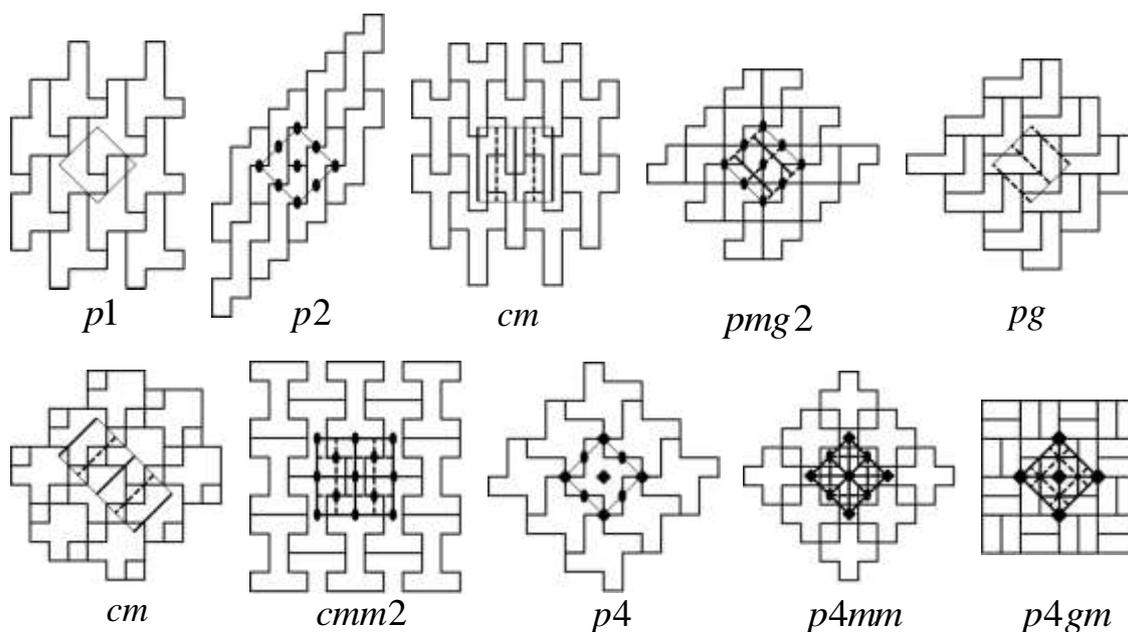


Рис.2.4. Примеры упаковок полимино, обладающих различной симметрией, реализуемой в УП  $P42_2$ .

#### 2.4.5. Поиск периодических высокосимметричных подсистем при помощи пространственных симметричных преобразований УП

Представление кристаллической структуры в виде совокупности периодических молекулярных подсистем разных размерностей (цепей, слоев, каркасов) довольно часто и плодотворно используется в кристаллохимии, а для объединения молекул в подсистемы используются как энергетические принципы, так и принципы, основанные на анализе симметрии [415,416].

Для выявления аналогичных подсистем в упаковках поликубов вводится понятие упаковочного подпространства. Упаковочное пространство  $X$  является упаковочным подпространством упаковочного пространства  $Y$ , если: 1) решетки УП  $X$  и  $Y$  совпадают; 2) подрешетка трансляций УП  $X$  яв-

ляется подрешеткой решетки трансляций УП  $Y$ . Если УП  $X$  задано матрицей  $A$ , а УП  $Y$  задано матрицей  $B$ , то для того, чтобы  $Y$  было упаковочным подпространством  $X$ , необходимо и достаточно, чтобы выполнялось матричное равенство:  $B^{-1}A = U$ , где  $U$  - целочисленная матрица, модуль определителя которой  $m$  совпадает с отношением порядков упаковочных пространств  $X$  и  $Y$ .

Для выявления периодических подсистем молекул, с более высокой по сравнению с упаковкой в целом симметрией можно предложить следующий алгоритм [417<sup>a</sup>]. Во-первых, определяются упаковочные подпространства УП исследуемой упаковки. Во-вторых, проводится анализ симметрии этих упаковочных подпространств с целью оценки возможности существования высокосимметричных подсистем. В-третьих, анализируются симметрия подсистем поликубов, упакованных по закону трансляции выбранного упаковочного подпространства.

В качестве примера, рассмотрим упаковку полимино, приведенную на рис.2.5(а). Эта упаковка описывается УП с пространственной симметрией  $2m_{D_1}m_{D_2}$ . Одно из его упаковочных подпространств  $P63_3$  имеет более высокую симметрию  $4m_Vm_G$ , поэтому теоретически возможно существование высокосимметричных подсистем полимино в упаковках. На рисунках 2.5(б) и 2.5(в) изображены две подсистемы исходной упаковки с симметрией (плоская пространственная группа  $ctm2$ ) выше симметрии упаковки в целом (плоская пространственная группа  $pgg2$ ). Исходная упаковка (рис. 2.5(а)) представляет собой наложение (суперпозицию) шести подсистем (по три каждого вида). При определенных условиях, объединение (сочетание) подсистем образует еще более высокосимметричную подсистему – изображенная на рис. 2.5(г) подсистема имеет симметрию  $p4gm$ .

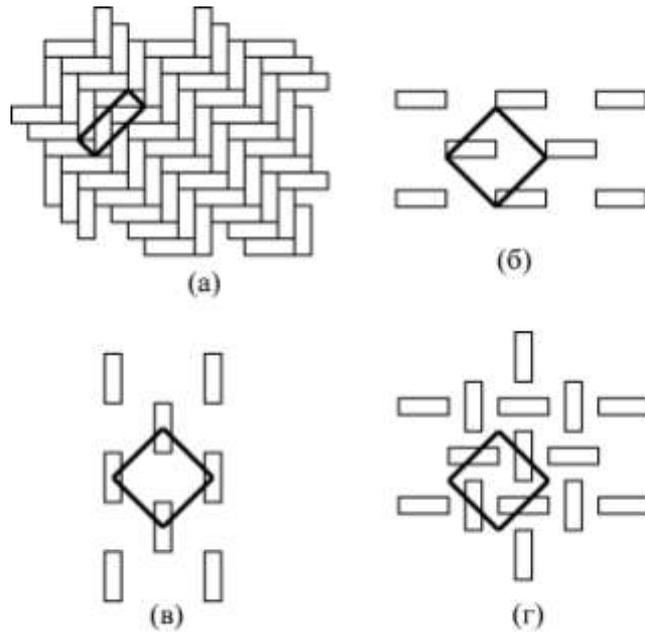


Рис.2.5. Подсистемы (б,в,г) с симметрией, превышающей симметрию упаковки (а) в целом.

## 2.5. Кодировка периодических упаковок поликубов

Определенную в 2.3 периодическую упаковку поликубов можно свести к периодическому разбиению пространства на поликубы, так как пустоты упаковки также представляют собой множество поликубов. Поэтому с геометрической точки зрения периодическая упаковка поликубов и соответствующее разбиение пространства на поликубы не различимы. Для того чтобы задать периодическое разбиение пространства на поликубы достаточно, во-первых, задать решетку трансляций этого разбиения, во-вторых, определить расположение границ разбиения в фундаментальной области этой решетки.

Решетку трансляций и ориентацию кубов поликубов относительно ее задает матрица УП. Каждый  $n$ -мерный куб, из которых состоит поликуб, имеет  $2n$  граней, представляющих собой  $(n - 1)$ -мерные кубы. Для конкретного куба каждая из этих граней может входить в границу, разделяющую поликубы. Так как каждая грань принадлежит двум соседним кубам, чтобы задать границы разбиения в фундаментальной области достаточно для каждого куба фундаментальной области указать входит ли в границы  $n$

из  $2n$  его граней. Для определенности эти грани выберем в направлениях, противоположных базисным векторам, задающим решетку УП. Отсутствие или наличие границы в направлении  $-\mathbf{e}_i$  от центра куба зададим цифрой  $\alpha_i$ , равной соответственно 0 или 1. Последовательность  $(\alpha_i | i = 1, 2, \dots, n)$  оп-

ределяет цифру кода разбиения  $c(g) = \sum_{i=1}^n \alpha_i 2^{i-1}$ , где  $g$  – вес точки УП, со-

ответствующей выбранному кубу. В фундаментальной области содержатся  $N$  точек УП (кубов – ячеек решетки УП) с весами  $0, 1, \dots, N-1$ , поэтому границы разбиения в фундаментальной области определяет последовательность цифр кода разбиения  $c(g)$ ,  $g=0, 1, \dots, N$ . Так как  $c(g)$  могут принимать значения  $0, 1, \dots, 2^n - 1$ , их можно назвать цифрами системы исчисления с основанием  $2^n$ , а весь код разбиения  $N$ -значным числом  $\overline{c(0)c(1)c(2)\dots c(N-1)}$  в этой системе исчисления.

На рис.2.6 представлен пример трансляционного разбиения плоскости на полимино (двумерного поликуба) в упаковочном пространстве  $P61_2$ . В двумерном случае куб поликуба представляет собой квадрат – клетку полимино. Границы разбиения плоскости на полимино состоит из отрезков (одномерных кубов) – сторон клеток. Код упаковки представляет собой  $N$ -значное число в четверичной системе исчисления. В каждой клетке полимино указан вес точки УП. Для точек упаковочного пространства, веса которых обведены кружком, жирными линиями отмечены границы, определяющие соответствующую цифру кода, а также указана сама цифра кода. Так, например, у точек с весами 0 и 3 в направлениях  $-\mathbf{e}_1$  и  $-\mathbf{e}_2$  есть границы, поэтому  $c(0)=c(3)=3$ . У точки с весом 1 в направлении  $-\mathbf{e}_1$  нет границы, а в направлении  $-\mathbf{e}_2$  есть граница, поэтому этой точке соответствует цифра кода  $c(1)=2$ . У точки с весом 2 в направлении  $-\mathbf{e}_1$  есть граница, а в направлении  $-\mathbf{e}_2$  нет границы, поэтому этой точке соответствует цифра кода  $c(2)=1$ . Наконец, у точек с весами 4 и 5 в указанных направле-

ниях нет границ, поэтому, этим точкам соответствует цифра кода  $c(4)=c(5)=0$ . Таким образом, представленное разбиение описывается кодом упаковки 321300 в упаковочном пространстве  $P61_2$ .

При таком определении кода разбиения различным кодам могут соответствовать одинаковые с точностью до движения разбиения плоскости, так как цифры кода и их последовательность зависят от ориентации базиса и положения начала координат. Так для разбиения в УП  $N$ -го порядка сдвигами начала координат можно получить  $N$  различных кодов. Еще  $N$

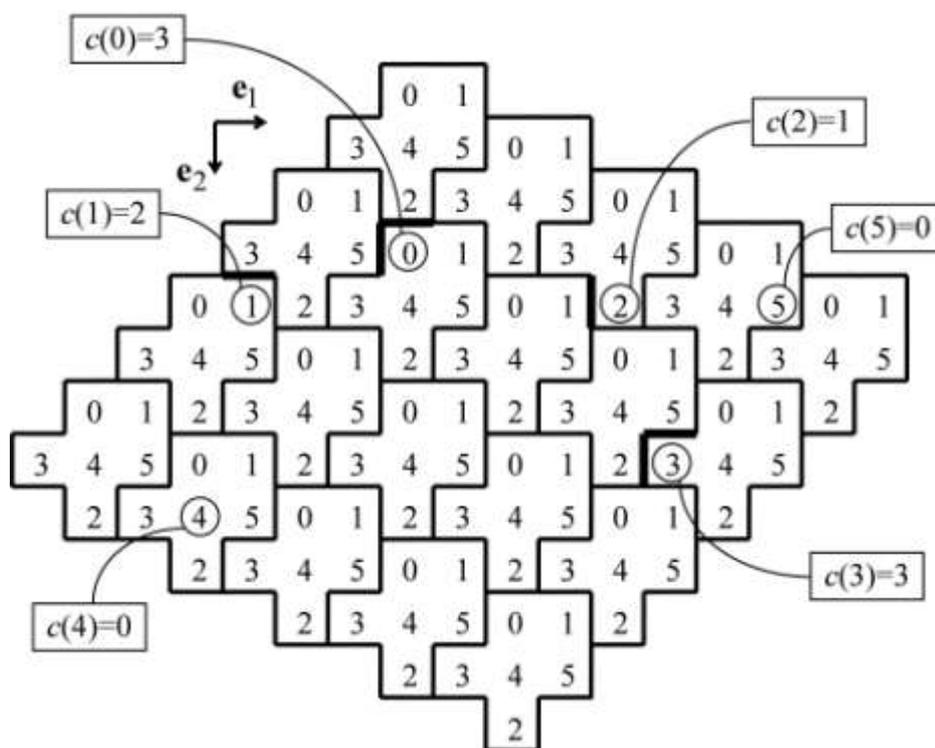


Рис.2.6. Разбиение плоскости на полимино, описываемое кодом упаковки 321300 в УП  $P61_2$ .

вариантов кода будут соответствовать противоположной ориентации базисных векторов (все УП обладают симметрией инверсии). Для УП, которые обладают другими точечными преобразованиями симметрии, соответствующими сменами знаков или порядка базисных векторов получается еще по  $N$  вариантов кода для каждого преобразования. С целью решения проблемы однозначности кода разбиения, из всей совокупности кодов определяющих в данном УП одно и тоже (с точностью до движения) разби-

ние выбирается максимальный. Этот максимальный код называется приведенным [418<sup>a</sup>].

2.6. Алгоритм перебора всех возможных периодических разбиений плоскости на полимино с заданным числом клеток в фундаментальной области

Рассмотренный в п. 2.5 код разбиений позволяет предложить алгоритм перебора всех вариантов периодических разбиений  $n$ -мерного пространства на поликубы с заданным числом трансляционно-независимых кубов. Не нарушая общности, рассмотрим, как реализуется этот алгоритм в двумерном случае. Алгоритм включает в себя 4 основных шага:

- 1) из всех УП  $N$ -го порядка выбираются независимые УП (понятие независимых УП введено в п. 2.4.1);
- 2) определяется группа точечной симметрии (см. п. 2.4.2) выбранных УП;
- 3) в каждом из выбранных УП для каждого из  $N$ -значных четверичных чисел в интервале от 3333...3 до 3000...0 проверяется, является ли это число кодом разбиения плоскости на полимино и, если да, то является ли этот код приведенным;
- 4) по желанию исследователя проводится отбраковка разбиений либо по числу трансляционно-независимых полимино, либо по симметрии разбиений.

Подробнее остановимся на пунктах (3) и (4). Зададим на множестве  $(u, v)$  точек УП функцию

$$f(u, v) = \left[ \frac{c(g(u, v))}{2} \right] + \left\{ \frac{c(g(u, v))}{2} \right\} + \left[ \frac{c(g(u-1, v))}{2} \right] + \left\{ \frac{c(g(u, v-1))}{2} \right\}, \quad (2.8)$$

где  $g(u, v)$  - вес точки  $(u, v)$ ;  $c(i)$  - цифра рассматриваемого кода;  $[r]$  и  $\{r\}$  - целая и дробная части числа  $r$  соответственно. Для того чтобы  $N$ -значное четверичное число  $\overline{c(0)c(1)c(2)...c(N-1)}$  задавало в данном УП разбиение плоскости на полимино необходимо, чтобы для любой точки УП  $f(u, v) \neq 1$ . Доказательство этого утверждения вытекает из того, что

значение  $f(u, v)$  численно числу границ разбиения сходящихся в точке УП с координатами  $(u, v)$ .

Чтобы выяснить является ли код разбиения приведенным, необходимо, учитывая точечную симметрию УП, восстановить совокупность всех возможные кодов разбиения в этом УП. Рассматриваемый код будет приведенным тогда и только тогда, когда любой код этой совокупности не превосходит его.

Для того чтобы определить число  $Z$  трансляционно-независимых полимино, используется эйлерова характеристика фундаментальной области разбиения относительно решетки трансляций. Топологически фундаментальная область трансляционного разбиения изоморфна поверхности тора, для которой эйлерова характеристика  $\Gamma - P + B$  равна 0. Если разбиение реализовано в УП  $P l m_n$ , число вершин  $B$  подсчитывается как число точек УП  $(u, v)$  таких, что  $0 \leq u < l$  ;  $0 \leq v < m$  и  $f(u, v) \geq 3$ . Число ребер  $P$  находится как  $\frac{1}{2} \sum f(u, v)$ , где суммирование проводится по всем точкам  $(u, v)$  фундаментальной области УП, для которых  $f(u, v) \geq 3$ . Число граней совпадает с числом трансляционно-независимых полимино:  $Z = \Gamma - P - B$ .

Симметрия разбиения определяется следующим образом. С учетом полного набора пространственных симметричных преобразований УП (см. п. 2.4.3), восстанавливается полная совокупность кодов заданного разбиения, соответствующих всем возможным в этом УП движениям. Каждый код этой совокупности, совпадающий с приведенным кодом этого разбиения, определяет одно из симметричных преобразований, которыми обладает разбиение.

На основе рассмотренного алгоритма разработана компьютерная программа для ПЭВМ типа IBM PC. В табл. 2.2 представлены результаты полного перебора всех возможных трансляционных разбиений плоскости на полимино с количеством трансляционно-независимых клеток  $N$  от 3 до 15 при разном числе  $Z$  трансляционно-независимым полимино. Число ва-

Таблица 2.2. Количество  $t_Z(N)$  всех возможных различных с точностью до движения разбиений плоскости на  $Z$  трансляционно-независимых полимино, состоящих

| Z \ N | 3 | 4  | 5  | 6  | 7   | 8   | 9    | 10   | 11   | 12    | 13    | 14     | 15      |
|-------|---|----|----|----|-----|-----|------|------|------|-------|-------|--------|---------|
| 1     | 3 | 10 | 12 | 43 | 48  | 171 | 253  | 632  | 815  | 3205  | 3236  | 9304   | 17434   |
| 2     | 2 | 8  | 15 | 73 | 100 | 445 | 851  | 2472 | 3573 | 18091 | 18858 | 64986  | 142940  |
| 3     | 1 | 5  | 10 | 54 | 91  | 521 | 1160 | 4064 | 6685 | 41092 | 47022 | 188354 | 472222  |
| 4     |   | 1  | 3  | 26 | 47  | 341 | 894  | 3773 | 7111 | 51716 | 66314 | 305075 | 860394  |
| 5     |   |    | 1  | 8  | 19  | 147 | 452  | 2241 | 4898 | 41724 | 60677 | 320231 | 1010519 |
| 6     |   |    |    | 1  | 4   | 45  | 145  | 941  | 2326 | 23515 | 38889 | 236807 | 834188  |
| 7     |   |    |    |    | 1   | 10  | 44   | 278  | 816  | 9537  | 18279 | 128673 | 508920  |
| 8     |   |    |    |    |     | 1   | 7    | 68   | 202  | 2936  | 6380  | 52994  | 235652  |
| 9     |   |    |    |    |     |     | 1    | 11   | 47   | 654   | 1728  | 16575  | 84466   |
| 10    |   |    |    |    |     |     |      | 1    | 6    | 132   | 341   | 4070   | 23360   |
| 11    |   |    |    |    |     |     |      |      | 1    | 18    | 66    | 749    | 5140    |
| 12    |   |    |    |    |     |     |      |      |      | 1     | 7     | 128    | 837     |
| 13    |   |    |    |    |     |     |      |      |      |       | 1     | 14     | 138     |
| 14    |   |    |    |    |     |     |      |      |      |       |       | 1      | 13      |
| 15    |   |    |    |    |     |     |      |      |      |       |       |        | 1       |

риантов разбиений обозначено через  $t_Z(N)$ .

Отдельно рассмотрим зависимость  $t_1(N)$  числа всех различных, с точностью до движения, трансляционных разбиений плоскости на полимино, содержащих одно полимино в фундаментальной области решетки трансляций. На рисунке 2.7 представлен график этой зависимости (по оси ординат использована логарифмическая шкала). Из графика видно, что число вариантов разбиений растет экспоненциально. Количественные оценки позволили установить, что функция  $t_1(N)$  близка к показательной функции  $2^{N-1}$  (штриховая линия на графике). Кроме тенденции к экспо-

ненциальному росту прослеживается зависимость  $t_1(N)$  от количества независимых УП порядка  $N$ , которое в свою очередь определяется числом делителей  $N$ . Так все простые  $N$ , для которых число упаковочных пространств минимально, дают заметное отклонение от  $2^{N-1}$  в меньшую сторону. Отклонение в большую сторону дают составные  $N$  с достаточно большим числом делителей, например  $N = 4, 6, 8, 12, 16$ . В табл. 2.3 приве-

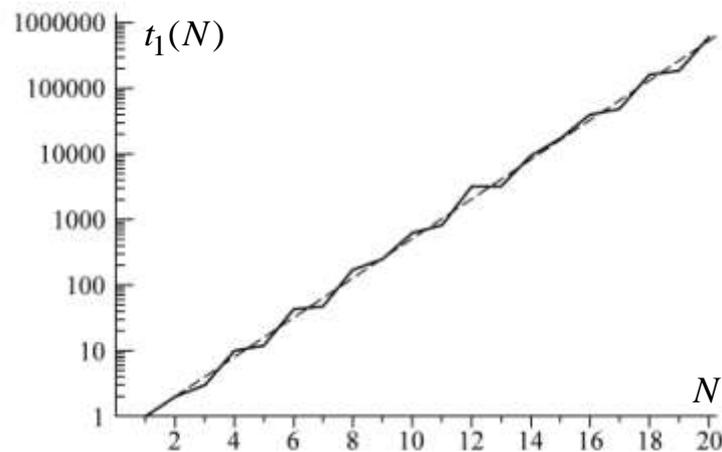


Рис. 2.7. Зависимость числа вариантов разбиений с одним трансляционно-независимым полимино от числа клеток в полимино.

дены значения  $t_1(N)$  для  $N = 1, 2, \dots, 20$ , а также соответствующие количества независимых УП.

## 2.7. Расчет вариантов периодических упаковок полимино в плоскости

Выше предложен алгоритм перебора возможных вариантов периодических разбиений плоскости на полимино. Однако, применение этого алгоритма ограничено сравнительно небольшим числом  $N$  клеток фундаментальной области разбиений, так как временные затраты алгоритма пропорциональны  $4^N$  и следовательно быстро растут с ростом  $N$ . С другой стороны, часто возникает необходимость поиска не любых периодических разбиений, а только содержащих заданный набор определенных полимино. Кроме того, если число клеток, содержащихся в этом наборе полимино, меньше числа клеток в фундаментальной области разбиения, то можно говорить о поиске возможных вариантов упаковки заданного набора по-

лимино в плоскости с определенным коэффициентом упаковки.

Таблица 2.3. Количества  $t_Z(N)$  всех различных, с точностью до движения, трансляционных разбиений плоскости на полимино с числом клеток в фундаментальной области решетки трансляций  $N$ , содержащим  $Z$  трансляционно-независимых полимино

| Число клеток полимино $N$ | Число независимых УП | Число вариантов разбиений $t_1(N)$ | Число клеток полимино $N$ | Число независимых УП | Число вариантов разбиений $t_1(N)$ |
|---------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------------|
| 1                         | 1                    | 1                                  | 11                        | 4                    | 815                                |
| 2                         | 2                    | 2                                  | 12                        | 11                   | 3205                               |
| 3                         | 2                    | 3                                  | 13                        | 5                    | 3236                               |
| 4                         | 4                    | 10                                 | 14                        | 8                    | 9304                               |
| 5                         | 3                    | 12                                 | 15                        | 8                    | 17434                              |
| 6                         | 5                    | 43                                 | 16                        | 12                   | 39854                              |
| 7                         | 3                    | 48                                 | 17                        | 6                    | 48693                              |
| 8                         | 7                    | 171                                | 18                        | 13                   | 162797                             |
| 9                         | 5                    | 253                                | 19                        | 6                    | 185199                             |
| 10                        | 7                    | 632                                | 20                        | 15                   | 595067                             |

### 2.7.1. Алгоритм перебора вариантов периодических упаковок с одним трансляционно-независимым полимино

Критерий упаковки с одним поликубом на фундаментальную область решетки трансляций (см. п. 2.3.1), примененный к двумерному случаю, позволяет предложить простой алгоритм перебора всех возможных вариантов упаковки заданного полимино, содержащей лишь трансляционно-идентичные полимино:

- 1) из всех УП порядка  $N=p/k$  ( $p$  – количество клеток в полимино,  $k$  – коэффициент упаковки) выбираются независимые УП;
- 2) критерий упаковки проверяется для всех различных с точностью до инверсии (поворота на  $180^\circ$ ) ориентаций данного полимино; каждое удовлетворяющее критерию сочетание УП и ориентации полимино задает вариант упаковки;
- 3) с использованием кода упаковки (см. п.2.5), учитывая симметрию УП,

проводится сравнение полученных вариантов упаковки, с целью отбраковки совпадающих с точностью до движения вариантов.

На рис. 2.8 (а) для каждого из 3-х независимых упаковочных пространств 7-го порядка проведена проверка критерия упаковки для 2-х ориентаций Т-пентамино (полимино, состоящего из 5-ти клеток в форме буквы Т). Для одной ориентации пентамино в УП  $P71_2$  критерий упаковки выполняется (веса внутри полимино попарно различны), что свидетельствует о существовании упаковки с коэффициентом упаковки  $k=5/7$ , представленной на рис. 2.8 (б). Заштрихованные участки соответствуют незанятым клеткам в упаковке.

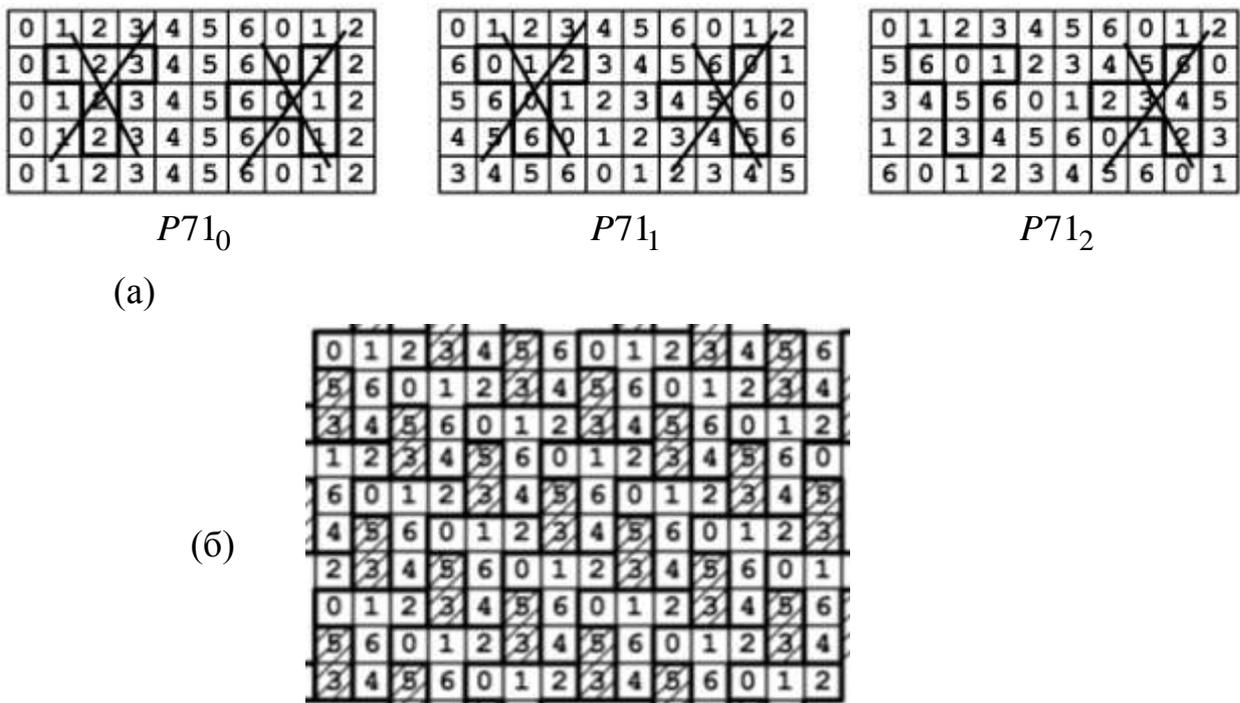


Рис. 2.8. Проверка критерия упаковки для 2-х ориентаций Т-пентамино (а) и его упаковка с коэффициентом упаковки  $k=5/7$  (б).

### 2.7.2. Алгоритм перебора вариантов периодических упаковок с несколькими трансляционно-независимым полимино

Система полимино, представляющая собой совокупность  $M$  полимино, не имеющих общих клеток, является частным случаем системы поликубов (СП) в двумерном случае. В этом случае СП можно задать множест-

вом пар целых чисел  $\{\mathbf{b}_{ij} \mid i = 1, 2, \dots, p_j; j = 1, 2, \dots, M\}$ , где  $p_j$  - количество точек в  $j$ -м полимино совокупности. Так как любые два полимино из СП не

имеют общих клеток, мощность этого множества  $L = \sum_{j=1}^M p_j$  - общее число

клеток в СП. Критерий существования периодической (трансляционной) упаковки СП в плоскости, является частным случаем критерия существования периодической упаковки с несколькими заданными поликубами на фундаментальную область (см. п. 2.3.2). Его можно сформулировать так: *для того, чтобы в плоскости существовала упаковка заданной СП, состоящей из  $M$  трансляционно-независимых полимино, с коэффициентом упаковки  $k=L/N$  необходимо и достаточно, чтобы существовал набор векторов  $\mathbf{x}_{0j}$  такой, что, во-первых, полимино  $\{P_j + \mathbf{x}_{0j} \mid j = 1, 2, \dots, M\}$  попарно не пересекались (не имели общих клеток), во-вторых, существовало хотя бы одно УП порядка  $N$ ,  $L$  точек которого с координатами  $\{\mathbf{b}_{ij} + \mathbf{x}_{0j} \mid i = 1, 2, \dots, p_j; j = 1, 2, \dots, M\}$  имели попарно различные веса.*

На основе рассмотренного критерия упаковки удастся разработать алгоритм полного перебора способов упаковки нескольких трансляционно-независимых полимино. В качестве исходных данных выступают 1)  $Z$  - число трансляционно-независимых полимино в упаковке; 2) число клеток в каждом независимом полимино  $p_j, j = 1, 2, \dots, Z$ ; 3) координаты клеток независимых (необязательно различных) полимино  $P_j = \{\mathbf{b}_{i,j} \mid i = 1, 2, \dots, p_j\}$  в одной из возможных ориентаций; 4) коэффициент упаковки  $k = \frac{L}{N}$ , где

$L = \sum_{j=1}^Z p_j$  и  $N \geq L$  некоторое натуральное число. Задача заключается в пере-

реборе всех возможных трансляционных упаковок полимино с коэффициентом упаковки  $k$ , содержащих в фундаментальной области решетки трансляций  $Z$  полимино, взаимно однозначно соответствующих полимино

из набора  $P_j, j = 1, 2, \dots, Z$ . Указанное соответствие является конгруэнтностью – совпадением с точностью до движения.

Алгоритм включает в себя следующие основные этапы:

- 1) Из всех УП порядка  $N=L/k$  выбираются независимые УП. Нижеследующие этапы алгоритма выполняются для каждого независимого УП;
- 2) Для каждого независимого полимино проверяется критерий упаковки с одним трансляционно-независимым полимино для всех возможных ориентаций этого полимино. Ориентации полимино, для которых критерий выполняется, назовем разрешенными. Число  $r_j$  разрешенных ориентаций для конкретного полимино  $P_j$  может быть  $0, 1, \dots, 8$ . Если для хотя бы одного полимино из заданного набора  $r_j = 0$ , в данном УП искомым упаковкам не существует, и поэтому дальнейшие этапы алгоритма для него не производятся.
- 3) Для каждой разрешенной ориентации рассчитываются координаты клеток соответствующего полимино  $R_{j,l} = \{\mathbf{b}_{i,j,l} \mid i = 1, 2, \dots, p_j\}, l = 1, \dots, r_j$ . Параллельным переносом добиваемся того, чтобы одна из клеток полимино  $R_{j,l}$  (назовем ее особой точкой полимино) имела координаты  $(0,0)$ .
- 4) Перебираются все возможные наборы весов особых точек всех полимино кроме первого  $(g_2, g_3, \dots, g_Z)$ , где  $g_n \in \{1, 2, \dots, N-1\}$  и  $g_n \neq g_m$ , если  $n \neq m$ . Вес особой точки первого полимино принимаем равным нулю  $g_1 = 0$ . По набору весов  $(g_1, g_2, \dots, g_Z)$  рассчитывается набор векторов  $V = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_Z)$  - векторов фундаментальной области УП с весами  $(g_1, g_2, \dots, g_Z)$ . Для каждого из возможных наборов  $V$  рассчитываются наборы  $G = g(\mathbf{x}_j + \mathbf{b}_{i,j,l})$ , содержащие ровно  $L$  весов, для каждой разрешенной ориентации  $R_{j,l}$ . Если в наборе  $G$  все веса попарно различны, соответствующие набор векторов  $V$  и ориентации полимино  $R_{j,l}$

задают искомую упаковку.

- 5) Для каждой полученной на предыдущем этапе упаковки рассчитывается код упаковки. С учетом симметрии УП этот код делается приведенным и сравнивается на совпадение с кодами решений, полученных ранее для этого УП. Если упаковка "новая", то есть ее код не совпадает ни с одним кодом решений, данный код записывается в массив решений.

Для ускорения самого трудоемкого с точки зрения машинного времени 4-го этапа перебор весов  $(g_2, g_3, \dots, g_Z)$  проводится последовательно для каждого независимого полимино одновременно с проверкой критерия упаковки и с учетом уже "занятых" весов. Для того чтобы избежать попарного сравнения весов, используется массив булевых переменных  $ZAN[0..N-1]$ , отражающий "занятость" конкретного веса точки УП на данном этапе алгоритма (значение  $ZAN[g] = true$ , если точка с весом  $g$  уже попала в одно из рассмотренных полимино, и  $ZAN[g] = false$  в противном случае). Если в набор полимино  $P_j$  входят одинаковые полимино, то соответствующие веса в наборах  $(g_1, g_2, \dots, g_Z)$  можно упорядочить, то есть наложить дополнительное условие  $g_{j1} < g_{j2}$ , если полимино  $P_{j1}$  и  $P_{j2}$  одинаковы и  $j1 < j2$ .

На основе предложенного алгоритма разработана компьютерная программа, позволяющая перебирать все возможные упаковки заданного набора полимино с заданным коэффициентом упаковки. В качестве примера использования этой программы рассчитаны все варианты разбиений (упаковок с коэффициентом упаковки, равным единице) на совпадающие с точностью до движения полимино. Варианты разбиений рассчитаны для полимино, состоящих из  $p = 2, 3, 4, 5$  клеток, с числом трансляционно-независимых полимино  $Z = 1, 2, \dots, 8$ . В табл. 2.4. приведены количества таких вариантов разбиений.

Таблица 2.4. Количество различных трансляционных разбиений на одинаковые полимино с числом клеток в полимино  $p = 2, 3, 4, 5$  и  $Z = 1, 2, \dots, 8$  трансляционно-независимыми полимино

| $p$ | Вид полимино | Число трансляционно-независимых полимино $Z$ |    |    |     |     |      |      |       |
|-----|--------------|--|----|----|-----|-----|------|------|-------|
|     |              | 1  | 2  | 3  | 4   | 5   | 6    | 7    | 8     |
| 2   |              | 2  | 2  | 6  | 12  | 24  | 50   | 85   | 175   |
| 3   |              | 2  | 3  | 6  | 17  | 34  | 71   | 164  | 399   |
|     |              | 1  | 7  | 4  | 42  | 26  | 198  | 144  | 1159  |
| 4   |              | 3  | 5  | 12 | 32  | 88  | 246  | 736  | 2401  |
|     |              | 1  | 15 | 18 | 153 | 227 | 1946 | 3226 | 20800 |
|     |              | 3  | 9  | 27 | 73  | 219 | 686  | 2160 | 7660  |
|     |              | 1  | 5  | 3  | 20  | 11  | 83   | 43   | 284   |
|     |              | 2  | 1  | 2  | 3   | 6   | 8    | 16   | 24    |
| 5   |              | 3  | 7  | 18 | 62  | 201 | 772  | 3016 | 12833 |
|     |              | 1  | 13 | 11 | 88  | 80  | 573  | 766  | 4234  |
|     |              | 1  | 13 | 10 | 89  | 73  | 650  | 684  | 5466  |
|     |              | 1  | 10 | 6  | 54  | 25  | 277  | 113  | 1366  |
|     |              | 1  | 14 | 18 | 153 | 194 | 1434 | 2388 | 13824 |
|     |              | 0  | 2  | 0  | 2   | 0   | 4    | 0    | 7     |
|     |              | 2  | 2  | 3  | 6   | 6   | 16   | 19   | 36    |
|     |              | 0  | 10 | 3  | 58  | 4   | 346  | 29   | 2255  |
|     |              | 0  | 2  | 0  | 3   | 0   | 3    | 0    | 8     |
|     |              | 1  | 7  | 3  | 26  | 11  | 102  | 39   | 443   |
|     |              | 1  | 3  | 2  | 6   | 6   | 25   | 17   | 37    |
|     |              | 1  | 0  | 0  | 0   | 0   | 0    | 0    | 0     |

## 2.8. Заключение

Метод дискретного моделирования упаковок, разработанный как метод исследования упаковок молекул в кристаллах, позволяет решать ряд чисто геометрических задач. Это в первую очередь задача поиска периодических упаковок поликубов в пространствах любой размерности  $n$ , а также разбиения  $n$ -мерного пространства на поликубы. Основным понятием метода является упаковочное пространство, задающее решетку трансляций упаковки поликубов. Критерии упаковки поликубов позволяют предложить алгоритмы полного перебора возможных вариантов упаковки заданного набора поликубов с заданными коэффициентом упаковки и объемом фундаментальной области. В третьей главе эти алгоритмы используются для генерации моделей структур молекулярных кристаллов в априорном предсказании кристаллических структур с молекулами известной геометрии.

Исследование симметричных свойств упаковочных пространств имеет своей целью, с одной стороны, разработку методики определения и описания симметрии упаковок поликубов, в том числе бесконечных подсистем упаковок, симметрия которых выше симметрии упаковки в целом.

С другой стороны, симметрия упаковочных пространств играет важную роль в кодировке, разработанной для однозначного описания периодических упаковок  $n$ -мерных поликубов. Эта кодировка представляет собой последовательность, состоящую из  $N$  цифр в системе счисления с основанием  $2^n$ , где  $N$  - порядок упаковочного пространства, в котором задается упаковка. На основе перебора всех возможных для заданного  $N$  кодов упаковки удастся разработать алгоритм построения всех возможных разбиений пространства на поликубы в заданном упаковочном пространстве.



### **ГЛАВА 3. Предсказание структур молекулярных кристаллов методом дискретного моделирования молекулярных упаковок**

Использование рассмотренного во второй главе метода дискретного моделирования молекулярных упаковок [408<sup>a</sup>,411<sup>a</sup>] позволяет предложить новый подход к решению некоторых проблем предсказания кристаллических структур молекулярных кристаллов на этапе генерации возможных вариантов упаковок. Этот подход основан на замене молекул их дискретными моделями – трехмерными поликубами – и расчете всех возможных вариантов упаковок этих поликубов в дискретном пространстве, задаваемом конечным набором трехмерных упаковочных пространств.

В рамках этого подхода алгоритм генерации первоначальных моделей кристаллических структур и их предварительной отбраковки содержит только целочисленные расчеты и не требует больших объемов памяти, что позволяет существенно сократить временные затраты на эти два этапа. Кроме того, он не предполагает априорного задания параметров кристаллической решетки и пространственной группы симметрии. В качестве исходных данных выступают форма молекулы, число трансляционно-независимых молекул и коэффициент упаковки.

В этой главе будут рассмотрены общие принципы построения предлагаемых алгоритмов, особенности их реализации для генерации кристаллических структур с одной молекулой на примитивную элементарную ячейку, с двумя молекулами на примитивную элементарную ячейку, связанными центром инверсии и осью симметрии второго порядка (винтовой или поворотной) или плоскостью симметрии (скользящего или зеркального отражения). Рассмотрены алгоритм генерации кристаллических структур с четырьмя молекулами на примитивную элементарную ячейку, попарно связанными центром инверсии, а centrosymmetric пары осью второго порядка или плоскостью симметрии приведен в обзоре, а также геометрической локализации разупорядоченных сольватных молекул. От-

дельно рассмотрены особенности энергетической оптимизации полученных моделей кристаллических структур. Приводятся результаты апробации этих алгоритмов на структурах, исследованных ранее методом РСА.

### 3.1. Общие принципы построения алгоритмов предсказания кристаллических структур методом дискретного моделирования

В качестве исходных данных в предлагаемых алгоритмах выступают:

- 1) модель молекулы, которая в зависимости от целей предсказания и известной априори информации может быть получена в рамках молекулярной механики, с помощью квантово-химических расчетов или взята как результат рентгендифракционного эксперимента;
- 2) число молекул  $Z'$ , приходящихся на примитивную элементарную ячейку в предполагаемой структуре, то есть число трансляционно-независимых молекул;
- 3) если  $Z' > 1$ , то указывается тип преобразований симметрии, связывающих трансляционно-независимые молекулы.

В предлагаемых алгоритмах расчет моделей молекул проводится в рамках традиционных подходов с использованием известных программ [419-421], поэтому в настоящей работе этот этап не рассматривается.

Реализация и апробация алгоритмов проведена для  $Z' = 1, 2, 4$ . Для  $Z' = 2$  отдельно реализованы алгоритмы предсказания для случаев, когда трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии и осью симметрии второго порядка (неважно поворотной или винтовой) или плоскостью симметрии (неважно зеркальной или со скольжением). Для  $Z' = 4$  разработаны алгоритмы для случаев, когда пары centrosymmetric димеров связаны осями второго порядка или плоскостями симметрии.

Следует отметить, что задаваемые преобразования симметрии не привязаны к решетке трансляций. Поэтому, во-первых, при генерации могут быть получены и структуры, в которых трансляционно-независимые молекулы связаны соответствующими осями или плоскостями сверхсим-

метрии. Во-вторых, даже в случае реализации этого преобразования в качестве кристаллографического, могут получаться модели кристаллических структур, реализованных в разных структурных классах. Например, для  $Z' = 2$  в случае, когда молекулы связаны осью второго порядка, могут получиться следующие структурные классы:  $P2, Z = 2(1)$ ;  $P2_1, Z = 2(1)$ ;  $C2, Z = 4(1)$ ;  $P2_12_12, Z = 2(2)$  и т. п.

В алгоритмах генерации кристаллических структур методом дискретного моделирования можно выделить пять основных этапов.

- 1) Расчет поликубов - дискретных моделей молекул. Этот процесс называется аппроксимацией молекул поликубами.
- 2) Перебор всех возможных вариантов упаковок поликубов с заданным коэффициентом упаковки.
- 3) Расчет моделей кристаллических структур, соответствующих найденным вариантам упаковок поликубов.
- 4) Оптимизация параметров элементарной ячейки, ориентации и положения молекул путем минимизации энергии межмолекулярного взаимодействия, рассчитанной, например, в рамках модели атом-атомных потенциалов.
- 5) Энергетический и геометрический сравнительный анализ с целью разбиения модельных кристаллических структур на классы, отвечающие существенно различающимся моделям.

Следует отметить, что, в отличие от большинства существующих методов предсказания, в нашем подходе последний этап не является обязательным и призван лишь улучшить качество моделей кристаллических структур. Этот факт особенно важен с той точки зрения, что иногда атом-атомное приближение не адекватно воспроизводит межмолекулярное взаимодействие, и тогда минимизация энергии кристаллической решетки модели может принципиально исказить молекулярную упаковку, а не уточнить ее. Энергетическое уточнение проводится нами для упрощения процесса геометрического сравнения моделей или с целью ранжирования

полученных вариантов. Для многих задач полученные на третьем этапе модели оказываются вполне удовлетворительного качества. Так при проверке возможности использования МДМ для расшифровки ретгендифракционных экспериментов  $[422^a, 423^a, 424^a]$  успешно использовались неуточненные модели.

Рассмотрим более подробно каждый из этапов генерации, а также особенности их реализации в случаях разных  $Z'$  и разных типов преобразований симметрии, связывающих трансляционно-независимые молекулы.

### 3.2. Аппроксимация молекул дискретными моделями – поликубами

Взаимное расположение атомов молекулы однозначно задается координатами атомов  $\{\mathbf{r}_j | j = 1, 2, \dots, m\}$ , где  $m$  - число атомов в молекуле. Согласно принципу плотной упаковки в молекулярных кристаллах [3] два атома соседних молекул не могут находиться ближе некоторого расстояния, которое определяется типами атомов рассматриваемой пары (например, при условии отсутствия специфических взаимодействий это расстояние не может быть существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов). Исходя из этого, область пространства, "принадлежащая" данной молекуле, представляет собой геометрическую фигуру  $M = \bigcup_{j=1}^m S_j$ , где  $S_j$  - шар радиуса  $R_j$  (ван-дер-ваальсов радиус  $j$ -го атома) с центром в точке  $\mathbf{r}_j$ . Такую модель молекулы называют геометрической моделью.

В п. 2.3 введено понятие  $n$ -мерного поликуба. Применяя его к трехмерному случаю, поликубом будем называть связную геометрическую фигуру, состоящую из конечного числа одинаковых кубов, каждый из которых имеет хотя бы с одним другим кубом поликуба общую грань. Поликуб, состоящий из  $p$  кубов, можно задать целочисленными координатами центров этих кубов  $\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p$  в базисе, векторы которого параллельны трем ребрам куба, выходящим из одной вершины, и имеют длину, рав-

ную стороне куба. Тогда поликуб представляет собой геометрическую фигуру  $P = \bigcup_{i=1}^p C_i$ , где  $C_i$  - куб, центр которого расположен в точке с координатами  $\mathbf{I}_i$ .

Под аппроксимацией молекулы поликубом будем понимать нахождение такого поликуба, центры кубов которого принадлежат геометрической модели молекулы. Алгоритм аппроксимации сводится к расчету координат атомов молекулы в произвольно ориентированном ортонормированном базисе, векторы которого имеют длины, равные шагу аппроксимации  $s$ , и выявлении всех целочисленных в этом базисе точек, принадлежащих геометрической модели молекулы.

На рис. 3.1 изображены традиционная шаро-стержневая модель (а), геометрическая модель (б) и дискретная модель (в) - поликуб - молекулы гексаметилбензола.

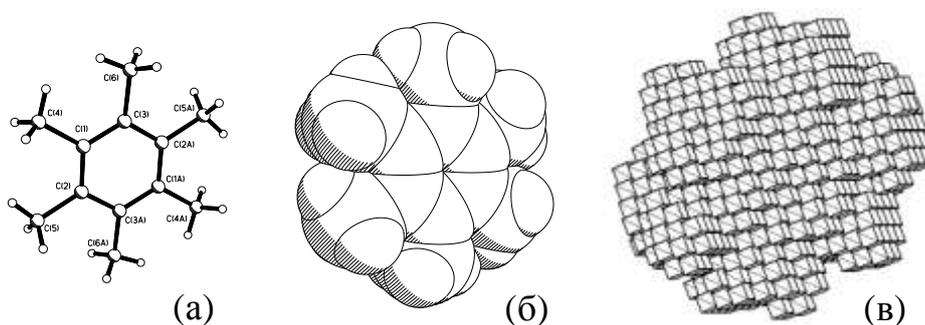


Рис. 3.1. Шаро-стержневая (а), геометрическая (б) и дискретная модель (в) молекулы гексаметилбензола

В качестве критерия качества аппроксимации логично предложить отношение суммы объема части фигуры  $P$ , не принадлежащей фигуре  $M$ , и объема части фигуры  $M$ , не принадлежащей фигуре  $P$ , к объему фигуры  $M$ :

$$\delta = (V_{M-P} + V_{P-M}) / V_M.$$

На рис 3.2 приведен график зависимости критерия  $\delta$  от шага аппроксимации  $s$  для той же молекулы гексаметилбензола для пяти случайно выбранных ориентаций молекулы.

### 3.2.1. Аппроксимация молекул при генерации одноорбитных гомомолекулярных структур

Если  $Z' = 1$ , то все молекулы в кристаллической структуре трансля-

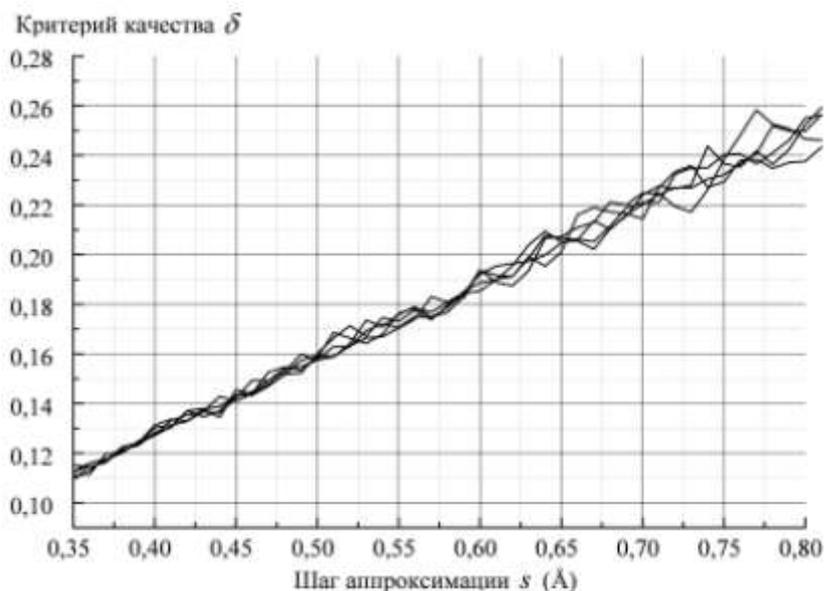


Рис. 3. 2. Зависимость критерия  $\delta$  качества аппроксимации от шага аппроксимации  $s$  для 5 ориентаций молекулы гексаметилбензола трансляционно идентичны и поэтому параллельны. Очевидно, что в этом случае все молекулы можно аппроксимировать совпадающими, с точностью до параллельного переноса, поликубами. Поэтому достаточно рассчитать поликуб  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  для одной произвольно выбранной ориентации молекулы по алгоритму описанному выше.

В случае  $Z' > 1$  будем называть молекулы антипараллельными, если они связаны центром инверсии. Все молекулы попарно параллельными или антипараллельными будут в кристаллических структурах с  $Z' = 2$ , в которых трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии. Тогда на этапе аппроксимации достаточно получить один поликуб  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  для всех молекул, параллельных одной исходной. Поликуб антипараллельных молекул будет иметь вид  $\{-\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$ .

В случае  $Z' = 2$ , когда трансляционно-независимые молекулы не являются антипараллельными, поликуб для одной из двух возможных ориен-

таций молекулы рассчитывается также как и в случае  $Z' = 1$ . Назовем этот поликуб первым или основным. Так как априори ориентация второй молекулы относительно первой не известна, второй молекуле соответствует набор из  $t$  поликубов  $\{\mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$ , каждый из которых рассчитывается для одной из  $t$  ориентаций второй молекулы.

Если трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии, координаты атомов второй молекулы  $\mathbf{r}_{n,j}$  определяются по координатам атомов первой молекулы  $\mathbf{r}_j$  и одному из векторов  $\{\mathbf{n}_n \mid n = 1, 2, \dots, t\}$ , задающему направление оси 2 или нормаль к плоскости симметрии  $m$ , по формулам:

в случае оси второго порядка

$$\mathbf{r}_{n,j} = 2(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{n}_n)\mathbf{n}_n - \mathbf{r}_j, \quad (3.2.1)$$

в случае плоскости симметрии

$$\mathbf{r}_{n,j} = \mathbf{r}_j - 2(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{n}_n)\mathbf{n}_n. \quad (3.2.2)$$

В используемой нами компьютерной программе аппроксимации ось 2 или плоскость  $m$  проходит через геометрический центр основной молекулы, который помещается в начало координат. Набор векторов  $\{\mathbf{n}_n \mid n = 1, 2, \dots, t\}$  получается путем случайного почти равномерного заполнения единичной полусферы точками.

В случае  $Z' = 4$ , когда пары centrosymmetricheskikh димеров связаны осями второго порядка или плоскостями симметрии, поликубы основной молекулы и молекулы, связанной с ней осью или плоскостью, рассчитываются как и в предыдущем случае и имеют такой же вид:  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ ,  $\{\mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$ . Поликубы симметричных им относительно центра инверсии молекул запишутся как  $\{-\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{-\mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$ .

### 3.2.2. Аппроксимация молекул при генерации гетеромолекулярных струк-

тур

Рассмотрим подробней случай  $Z' = 2$ , когда в структуре две трансляционно-независимые молекулы не связаны никакой симметрией. Это могут быть гомомолекулярные или гетеромолекулярные кристаллические структуры с двумя кристаллографически независимыми молекулами на примитивную элементарную ячейку. Как и в предыдущем случае, второй молекуле будет соответствовать набор поликубов. Однако ориентации второй молекулы определяются несколько иначе.

Свяжем со второй молекулой некоторый единичный вектор  $\mathbf{e}_I$ . Целесообразно направить его вдоль одной из главных осей инерции молекулы. Главные оси инерции твердого тела совпадают с осями его эллипсоида инерции и обладают двумя важными для нас свойствами: 1) ось симметрии тела или нормаль к плоскости симметрии, которыми обладает тело, совпадает с одной из главных осей инерции; 2) главная ось инерции, относительно которой момент инерции  $I$  минимален, определяет направление максимальной «вытянутости» тела.

Исходя из указанных свойств, вектор  $\mathbf{e}_I$  целесообразно направить вдоль главной оси инерции, совпадающей с осью симметрии молекулы или нормалью к плоскости симметрии, если молекула таковыми обладает. В общем случае, когда молекула асимметрична,  $\mathbf{e}_I$  следует направить вдоль главной оси инерции с минимальным моментом инерции  $I$ . И в том и в другом случае такой выбор вектора  $\mathbf{e}_I$  обусловлен стремлением уменьшить число ориентаций второй молекулы, по которым рассчитываются набор поликубов.

Пусть первая молекулы задана множеством  $\{\mathbf{r}_j, j = 1, 2, \dots, m\}$ . Поликуб этой молекулы  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  рассчитывается так как описано выше. В рассматриваемом случае вторая молекула может не совпадать с первой, поэтому обозначим множество координат второй молекулы как  $\{\mathbf{R}_j, j = 1, 2, \dots, m_2\}$ . Если рассматривается гомомолекулярная структура с

двумя независимыми молекулами, то  $m_2 = m$  и  $\mathbf{R}_j = \mathbf{r}_j$  (или  $\mathbf{R}_j = -\mathbf{r}_j$ , если вторая молекула зеркально равна первой).

Для расчета ориентаций второй молекулы, сначала, перейдем к другому базису, в котором вектор  $\mathbf{e}_I$ , связанный с молекулой, стал базисным вектором  $\mathbf{e}_3$ . Это делается для того, чтобы последующие формулы пересчета координат имели более простой вид. Если координаты вектора

$\mathbf{e}_I = \begin{pmatrix} x_I \\ y_I \\ z_I \end{pmatrix}$ , то формулы пересчета координат имеют вид

$$\mathbf{R}'_j = M^{-1}\mathbf{R}_j, \text{ где } M = \frac{1}{\sqrt{x_I^2 + y_I^2}} \begin{pmatrix} -x_I z_I & y_I & x_I \sqrt{x_I^2 + y_I^2} \\ -y_I z_I & -x_I & y_I \sqrt{x_I^2 + y_I^2} \\ x_I^2 + y_I^2 & 0 & z_I \sqrt{x_I^2 + y_I^2} \end{pmatrix}. \quad (3.2.3)$$

Затем для каждого из векторов  $\mathbf{n}_n | n=1,2,\dots,t$  осуществляется поворот молекулы вокруг базисного вектора  $\mathbf{e}_3$  системы координат на углы  $l\alpha$ , где

$l=0,1,\dots,u-1$ , с последующим совмещением  $\mathbf{e}_3$  с вектором  $\mathbf{n}_n = \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}$ .

Число поворотов молекулы вокруг оси  $u = \left[ \frac{\alpha_{\max}}{\alpha} \right]$  определяется диапазоном угла поворота  $\alpha_{\max}$  и шаг сканирования  $\alpha$ . В общем случае  $\alpha_{\max} = 2\pi$ . Если вектор  $\mathbf{e}_1$  направлен вдоль собственной оси симметрии молекулы порядка  $d$ , то  $\alpha_{\max} = 2\pi/d$ . Таким образом координаты молекулы будут определяться формулой:

$$\mathbf{R}_{n,l,j} = LPR'_j, \quad (3.2.4)$$

$$\text{где } L = \frac{1}{\sqrt{x_n^2 + y_n^2}} \begin{pmatrix} -x_n z_n & y_n & x_n \sqrt{x_n^2 + y_n^2} \\ -y_n z_n & -x_n & y_n \sqrt{x_n^2 + y_n^2} \\ x_n^2 + y_n^2 & 0 & w \sqrt{x_n^2 + y_n^2} \end{pmatrix}, \text{ а } P = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Для каждой из полученных таким образом  $tu$  ориентаций молекулы рассчитывается поликуб

$$\{\mathbf{m}_{n,s,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; s = 1, 2, \dots, u; k = 1, 2, \dots, q_{n,s}\}.$$

### 3.3. Перебор всех возможных вариантов упаковок поликубов с заданным коэффициентом упаковки

Алгоритм перебора возможных вариантов упаковок поликубов, основан на проверке критерия упаковки поликубов (см. п. 2.3). Порядок упаковочных пространств  $N$  определяется как ближайшее к дроби  $\frac{P}{K}$  простое целое число. Здесь  $K$  – желаемый коэффициент упаковки. Для гомомолекулярных структур  $P = Z'p$ , где  $p$  - число кубов в поликубе (основном). Для гетеромолекулярных с  $Z' = 2$   $P = p + q$ ,  $q$  - среднее значение числа кубов в поликубах второй молекулы.

В случае простого  $N$  матрица упаковочного пространства в трехмерном случае имеет вид:

$$Y = \begin{pmatrix} N & x_2 & x_3 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ где } 0 \leq x_2 < N, 0 \leq x_3 < N. \quad (3.3.1)$$

Число  $N$  выбирается простым для упрощения некоторых этапов алгоритма, а также сокращения временных затрат. Так по сравнению с составными  $N$ , во-первых, сокращается количество  $\sigma$  упаковочных пространств: в общем случае  $\sigma = \sum_{d_1 d_2 | N} d_1^2 d_2$ , а в случае простого  $N$   $\sigma = N^2 + N + 1$ ; во-вторых, вес точки рассчитывается по более простой (с точки зрения вре-

менных затрат) формуле:

$$g(u, v, w) = \left\{ \frac{u - v \cdot x_2 - w \cdot x_3}{N} \right\} N.$$

Здесь  $\{r\}$  - дробная часть числа.

### 3.3.1. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 1$

В случае  $Z' = 1$  алгоритм перебора вариантов упаковок поликубов реализуется следующим образом [425<sup>a</sup>]. В каждом из упаковочных пространств  $N$ -го порядка проверяется критерий существования упаковки поликуба  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ . Для этого последовательно рассчитываются веса  $g(\mathbf{l}_i)$ , а чтобы избежать попарного сравнения этих весов одновременно набирается массив логических переменных  $ZAN[0..N - 1]$  - "занятости" весов, элементы которого показывают, какие из весов уже встречались (значение *True*), а какие нет (значение *False*). Перед проверкой критерия существования упаковки в очередном УП, массив  $ZAN[0..N - 1]$  "зануляется", то есть всем его элементам присваивается значение *False*. В случае если для очередной точки поликуба ее вес уже встречался, проверка прекращается, критерий существования упаковки считается не выполненным. Каждое упаковочное пространство, в котором критерий выполняется, определяет свой вариант упаковки.

### 3.3.2. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии

Несколько сложнее реализуется алгоритм в случае  $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы в предполагаемой структуре связаны центром инверсии [426<sup>a</sup>]. В каждом упаковочном пространстве  $N$ -го порядка, сначала, проверяется критерий существования упаковки первого поликуба  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ . Если условия критерия не нарушены, производится проверка критерия для второго поликуба  $\{-\mathbf{l}_i + \mathbf{x}_0 \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  анти-

параллельного первому, где  $\mathbf{x}_0$  - один из  $N$  векторов фундаментальной области решетки трансляций, заданной упаковочным пространством. Однако число рассматриваемых векторов  $\mathbf{x}_0$  можно существенно сократить.

Параллельным переносом (еще до первого этапа проверки критерия) можно добиться того, чтобы первая точка первого поликуба имела коор-

динаты  $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , тогда первая точка второго поликуба также будет иметь ко-

ординаты  $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Из рассмотрения в этом случае следует исключить векторы

сдвига, для которых  $ZAN[g(\mathbf{x}_0)] = True$ , то есть векторы, веса которых совпадают с весом хотя бы одной из точек первого поликуба. Это объясняется тем, что первая точка второго поликуба после сдвига на вектор  $\mathbf{x}_0$  будет иметь вес  $g(\mathbf{x}_0)$ . Таким образом, перебираются не  $N$  векторов сдвига, а  $N - p$ .

Кроме того, так как порядок упаковочного пространства - простое число, во-первых, веса второго поликуба рассчитываются через веса первого по формулам  $g(-\mathbf{1}_1) = g(\mathbf{1}_1) = 0$ ;  $g(-\mathbf{1}_i) = N - g(\mathbf{1}_i)$ ,  $i = 2, 3, \dots, p$ . Во-вторых, фундаментальная область решетки трансляций можно выбрать в виде параллелепипеда  $N \times 1 \times 1$ . Параллельный перенос точки упаковочно-

го пространства простого порядка на вектор  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  переводит точку с

весом  $g$  в точку с весом  $(g + u) \bmod N$ , где  $a \bmod b$  - остаток от деления  $a$  на  $b$ . Эти факты позволяет рассчитывать веса точек второго поликуба после сдвига по более простой по сравнению с (3.1) формуле:  $g(-\mathbf{1}_1 + \mathbf{x}_0) = (u - g(\mathbf{1}_1)) \bmod N$ .

Каждое упаковочное пространство и вектор  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  для которых

критерий существования упаковки выполняется, определяют свой вариант упаковки поликубов  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{-\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  с коэффициентом упаковки  $K = \frac{2p}{N}$ .

3.3.3. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае  $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии

Для каждого упаковочного пространства порядка  $N$  критерий упаковки в данном случае проверяется следующим образом [427<sup>a</sup>]. Сначала производится проверка для основного поликуба  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ . Если критерий упаковки для него выполняется (веса всех точек этого поликуба попарно различны), проверяется критерий для каждого из  $t$  вариантов второго поликуба  $\{\mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$ , сдвинутого на один из еще "не занятых"  $N-p$  векторов фундаментальной области УП.

Одновременно с расчетом весов  $g_{n,k} = g(\mathbf{m}_{n,k})$  точек  $n$ -го поликуба производится проверка критерия существования упаковки этого поликуба в рассматриваемом упаковочном пространстве. Если критерий не выполняется, для этого поликуба дальнейшая проверка не производится. Как и в

предыдущем случае, вектор сдвига имеет вид  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , поэтому веса точек

"сдвинутых" на  $\mathbf{x}_0$  поликубов рассчитываются по формуле  $g(\mathbf{m}_{n,k} + \mathbf{x}_0) = (g_{n,k} + u) \bmod N$ .

Каждое упаковочное пространство, вектор  $\mathbf{n}_n$  ориентации оси или

плоскости и вектор  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , для которых критерий существования упа-

ковки выполняется, определяют свой вариант упаковки поликубов  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{\mathbf{m}_{n,k}, k = 1, 2, \dots, q_n\}$  с коэффициентом упаковки

$$K = \frac{p + q_n}{N}.$$

### 3.3.4. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае $Z' = 2$ , если молекулы кристаллографически независимы

Ранее совместно с И.К.Житковым [428<sup>a</sup>, 429<sup>a</sup>] исследована возможность применения дискретного моделирования к генерации вариантов гетеромолекулярных кристаллических структур для случая, когда геометрическая модель одной из двух независимых молекул имеет форму близкую к шарообразной. В этом случае ориентация шарообразной молекулы не играет никакой роли, и поэтому соответствующий ей поликуб рассчитывается однозначно. Здесь рассматривается аналогичная задача, но в общем случае, когда ориентацию второй молекулы следует учитывать.

В этом случае алгоритм перебора полностью аналогичен предыдущему, рассмотренному в пункте 3.3.3, возрастает лишь число вторых поликубов

$$\{\mathbf{m}_{n,s,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; l = 1, 2, \dots, u; k = 1, 2, \dots, q_{n,l}\}.$$

Кроме того удовлетворяющие критерию варианты упаковки поликубов  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{\mathbf{m}_{n,l,k} \mid k = 1, 2, \dots, q_{n,l}\}$  определяются не только векторами сдвига  $\mathbf{x}_0$  и ориентации  $\mathbf{n}_n$ , но и углом  $s\alpha$  поворота молекулы вокруг оси

совпадающей с  $\mathbf{n}_n$ . Коэффициент упаковки поликубов  $K = \frac{p + q_{n,l}}{N}$ .

3.3.5. Алгоритм перебор вариантов упаковок поликубов в случае  $Z' = 4$ , если трансляционно-независимые молекулы попарно связаны центром инверсии, а centrosymmetric пары осью второго порядка или плоскостью симметрии

Алгоритм перебора вариантов упаковки в этом случае фактически является объединением алгоритмов генерации структур с двумя молекулами, связанными центром инверсии и структур с двумя молекулами, связанными осью второго порядка или плоскостью симметрии [430<sup>a</sup>]. В каждом из УП  $N$ -го порядка, сначала, критерий упаковки проверяется для основного поликуба  $\{\mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ , затем для антипараллельных ему поли-

кубов  $\{\mathbf{x}_{01} - \mathbf{l}_i \mid i = 1, 2, \dots, p\}$ , сдвинутых на вектор  $\mathbf{x}_{01} = \begin{pmatrix} u_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Затем для цен-

тро-симметричной пары поликубов, удовлетворяющей критерию, строится  $t$  пар поликубов составленных из из поликуба  $\{\mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$  и симметричного ему поликуба  $\{\mathbf{x}_{01} - \mathbf{m}_{n,k} \mid n = 1, 2, \dots, t; k = 1, 2, \dots, q_n\}$ , связанного тем же центром инверсии,

что и исходная пары. Критерий упаковки проверяется для каждой полученной таким образом пары поликубов, с учетом возможности сдвига ее

относительно исходной пары на вектор  $\mathbf{x}_{01} = \begin{pmatrix} u_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  фундаментальной об-

ласти УП.

Каждое упаковочное пространство, вектор  $\mathbf{n}_n$  ориентации оси или

плоскости и векторы сдвигов  $\mathbf{x}_{01} = \begin{pmatrix} u_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $\mathbf{x}_{01} = \begin{pmatrix} u_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , для которых критерий

существования упаковки выполняется, определяют свой вариант упаковки

поликубов  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$ ,  $\{-\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{\mathbf{m}_{n,k}, k = 1, 2, \dots, q_n\}$ ,  $\{-\mathbf{m}_{n,k}, k = 1, 2, \dots, q_n\}$ , связанных попарно одним центром инверсии, а сами пары осью второго порядка или плоскостью симметрии. При этом коэффициент упаковки  $K = \frac{2(p + q_n)}{N}$ .

### 3.4. Расчет моделей кристаллических структур, соответствующих найденным вариантам упаковок поликубов

Упаковочное пространство, в котором выполняется критерий существования упаковки, определяет решетку трансляций. В случае простого  $N$  матрица упаковочного пространства имеет вид (3.3.1), поэтому векторы-

столбцы  $\mathbf{a} = s \begin{pmatrix} N \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{b} = s \begin{pmatrix} x_2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{c} = s \begin{pmatrix} x_3 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  матрицы  $Y$  определяют примитив-

ную элементарную ячейку решетки трансляций упаковки поликубов. Здесь  $s$  – шаг аппроксимации (сторона куба поликуба). Координаты векторы  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{c}$  определены здесь в том же ортонормированном базисе, что и координаты атомов молекул, по которым рассчитывались поликубы. Однако от этой элементарной ячейки целесообразно перейти к другой более удобной для дальнейших расчетов стандартной кристаллографической элементарной ячейке, определяемой векторами  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$ . Это можно сделать, используя один из алгоритмов приведения. Например, в предлагаемом комплексе программ использован алгоритм приведения Б.Н.Делоне [431]. Тогда элементарную ячейку решетки трансляций упаковки поликубов будет задавать матрица  $Y_{\text{пр}}$ , составленная из векторов-столбцов  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$ . Рассмотрим, как рассчитываются координаты атомов в долях элементарной ячейки (фракционные координаты) в различных случаях.

В случае  $Z' = 1$ , если координаты атомов молекулы заданы множеством векторов  $\{\mathbf{r}_j | j = 1, 2, \dots, m\}$ , то координаты в долях элементарной ячей-

ки, заданной векторами  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$ , рассчитываются по формуле  $\mathbf{r}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot \mathbf{r}_j$ .

В случае  $Z' = 2$ , когда трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии, при расчете фракционных координат следует учитывать, что в стандартной установке начало координат располагается в одном из центров инверсии. Поэтому, если молекула задана множеством

$\{\mathbf{r}_j | j = 1, 2, \dots, m\}$ , а вектор сдвиг поликуба  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ , то координаты атомов в

базисе  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$  рассчитываются по формуле  $\mathbf{r}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot (\mathbf{r}_j - 0.5s\mathbf{x}_0)$ , где  $s$  – шаг аппроксимации. При этом вторая молекула будет иметь координаты  $\mathbf{r}''_j = -\mathbf{r}'_j$ .

В случае  $Z' = 2$ , когда трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии, каждому варианту упаковки поликубов соответствует вектор  $\mathbf{n}_n$ , задающий ориентацию оси или нормали к плоскости симметрии и соответствующий вектор сдвига

$\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Тогда для молекулы заданной множеством координат

$\{\mathbf{r}_j | j = 1, 2, \dots, m\}$  по формулам (3.2.1) и (3.2.2) рассчитываются координаты

$\{\mathbf{r}_{n,j} | j = 1, 2, \dots, m\}$  симметричной молекулы. Координаты атомов в долях элементарной ячейки, заданной векторами  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$ , рассчитываются

по формулам  $\mathbf{r}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot \mathbf{r}_j$  для первой молекулы и  $\mathbf{r}''_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot (\mathbf{r}_{n,j} - s\mathbf{x}_0)$  для второй молекулы.

Следует отметить, что в рамках рассмотренного алгоритма ось второго порядка или плоскость, связывающие трансляционно-независимые молекулы не являются кристаллографическими. Анализ симметрии решетки и расположения элемента симметрии относительно этой решетки про-

водится отдельно для каждой модели кристаллической структуры. Алгоритм такого анализа и примеры его применения рассмотрены в работах [422<sup>a</sup>, 423<sup>a</sup>].

В случае  $Z' = 2$ , когда трансляционно-независимые молекулы кристаллографически независимы, каждому варианту упаковки поликубов соответствует вектор  $\mathbf{n}_n$ , задающий ориентацию особого направления  $\mathbf{e}_l$

молекулы, угол поворота  $l\alpha$  и соответствующий вектор сдвига  $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} u \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

Тогда для молекулы, заданной множеством координат  $\{\mathbf{R}_j | j = 1, 2, \dots, m_2\}$ , по формулам (3.2.3) и (3.2.4) рассчитываются координаты  $\{\mathbf{R}_{n,l,j} | j = 1, 2, \dots, m_2\}$  соответствующей ориентации второй молекулы. Координаты атомов в долях элементарной ячейки, заданной векторами  $\mathbf{a}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{пр}}$ ,  $\mathbf{c}_{\text{пр}}$ , рассчитываются по формулам  $\mathbf{r}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot \mathbf{r}_j$  для первой молекулы и  $\mathbf{R}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot (\mathbf{R}_{n,l,j} - s\mathbf{x}_0)$  для второй молекулы.

В случае  $Z' = 4$ , когда трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии, каждому варианту упаковки поликубов соответствует вектор  $\mathbf{n}_n$ , задающий ориентацию оси

или нормали к плоскости симметрии и два вектора сдвига  $\mathbf{x}_{01} = \begin{pmatrix} u_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$  и

$\mathbf{x}_{02} = \begin{pmatrix} u_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Тогда, если исходная молекула задана множеством координат

$\{\mathbf{r}_j | j = 1, 2, \dots, m\}$ , то фракционные координаты первой молекулы рассчитываются по формуле  $\mathbf{r}'_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot (\mathbf{r}_j - 0.5s\mathbf{x}_{01})$ . Координаты второй молекулы, симметричной первой относительно оси второго порядка или плоскости симметрии, соответственно по формуле  $\mathbf{r}''_j = Y_{\text{пр}}^{-1} \cdot (\mathbf{r}_{n,j} - 0.5s\mathbf{x}_{01} + s\mathbf{x}_{02})$ , где

$\mathbf{r}_{n,j}$  рассчитаны по формулам (3.2.1) и (3.2.2). Координаты атомов молекул, симметричных первым двум относительно центра инверсии, соответственно  $-\mathbf{r}'_j$  и  $-\mathbf{r}''_j$ .

### 3.5. Энергетическая оптимизация полученных моделей кристаллических структур

Полученные на предыдущем этапе модели кристаллических структур являются достаточно грубыми, что объясняется главным образом нецелесообразностью использования мелких шагов аппроксимации. В предлагаемом комплексе программ шаг аппроксимации берется, как правило, в интервале от 0.5 до 1.0 Å в зависимости от размеров молекулы. Такого же порядка будут и погрешности в определении параметров решетки и местоположения молекул.

Одним из приемов уточнения полученных кристаллических структур является минимизация энергии межмолекулярного взаимодействия в рамках метода атом-атомных потенциалов. Энергия кристаллической решетки (энергия межмолекулярного взаимодействия) рассчитывается в этом случае как сумма

$$U = \frac{1}{2} \sum_{k=2}^N \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \left[ -\frac{A_{i,j}}{R_{k,i,j}} + B_{i,j} \exp(-C_{i,j} R_{k,i,j}) \right],$$

где  $k$  – номер молекулы из ближайшего окружения;  $N$  – число молекул из ближайшего окружения;  $i$  – номер атома первой молекулы;  $j$  – номер атома  $k$ -й молекулы;  $m$  – число атомов в молекуле;  $R_{k,i,j}$  – расстояние между  $i$ -м атомом первой молекулы и  $j$ -м атомом  $k$ -й молекулы;  $A_{i,j}, B_{i,j}, C_{i,j}$  – параметры атом-атомных потенциалов.

Если считать молекулы жесткими, энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах с  $Z'=1$  определяется, во-первых, геометрическими характеристиками решетки трансляций, во-вторых, ориентацией молекулы относительно этой решетки. Ориентацию молекулы задается эйлеро-

выми углами  $\theta, \varphi, \psi$  молекулы. Решетку трансляций с точки зрения реализации алгоритмов оптимизации удобнее задавать координатами реперных векторов  $\mathbf{a} = (x_a, 0, 0)$ ,  $\mathbf{b} = (x_b, y_b, 0)$ ,  $\mathbf{c} = (x_c, y_c, z_c)$  в некотором ортонормированном базисе, а не параметрами элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ , как задают ее обычно.

В случае  $Z' = 2$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии, в качестве варьируемых добавляется еще три параметра – вектор  $x_0, y_0, z_0$ , определяющий положение первой молекулы относительно центра инверсии.

Для структур с  $Z' = 2$ , в которых трансляционно-независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии, кроме указанных для случая  $Z' = 1$  девяти параметров, добавляется еще 5. Три координаты вектора  $x_{12}, y_{12}, z_{12}$  определяют взаимное расположение геометрических центров молекул, связанных осью или плоскостью симметрии. Две наименьшие координаты  $(p, q)$  из трех координат вектора  $\mathbf{n} = (x_n, y_n, z_n)$  определяют ориентацию оси или нормали к плоскости. Третья координата не является независимой, потому что  $|\mathbf{n}| = 1$ . Если  $Z' = 2$  и молекулы кристаллографически независимы, координаты  $(p, q)$  определяют ориентацию выбранной главной оси инерции молекулы, и еще добавляется один варьируемый параметр  $\alpha$  – угол поворота молекулы вокруг этой оси инерции.

Таким образом, энергию кристаллической решетки в случае  $Z' = 1$  можно рассматривать как функцию 9 варьируемых параметров  $U = U(\theta, \varphi, \psi, x_a, x_b, y_b, x_c, y_c, z_c)$ . В случае  $Z' = 2$  – как функцию 12 варьируемых параметров  $U = U(\theta, \varphi, \psi, x_a, x_b, y_b, x_c, y_c, z_c, x_0, y_0, z_0)$ , если трансляционно-независимые молекулы связаны центром инверсии, как функцию 14 варьируемых параметров  $U = U(\theta, \varphi, \psi, x_a, x_b, y_b, x_c, y_c, z_c, x_{12}, y_{12}, z_{12}, p, q)$ , если трансляционно-

независимые молекулы связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии и как функцию 15 варьируемых параметров  $U = U(\theta, \varphi, \psi, x_a, x_b, y_b, x_c, y_c, z_c, x_{12}, y_{12}, z_{12}, p, q, \alpha)$ , если трансляционно-независимые молекулы кристаллографически независимы. В случае  $Z' = 4$ , если две centrosymmetric пары молекул связаны осью второго порядка или плоскостью симметрии, число варьируемых параметров возрастает до 17:  $U = U(\theta, \varphi, \psi, x_a, x_b, y_b, x_c, y_c, z_c, x_0, y_0, z_0, x_{12}, y_{12}, z_{12}, p, q)$ .

### 3.6. Энергетический и геометрический сравнительный анализ с целью разбиения модельных кристаллических структур на классы, отвечающие существенно различающимся моделям

Фактически, минимизация энергии приводит к тому, что каждый из первоначально рассчитанных вариантов моделей кристаллической структуры в гипотетическом пространстве варьируемых параметров "скатывается" в ближайший локальный минимум. Очевидно, что многие варианты будут попадать в одни и те же локальные минимумы, и по этому признаку все варианты можно разбить на непересекающиеся классы. Возникает проблема определения таких классов.

#### 3.6.1. Энергетические гистограммы

Необходимым условием принадлежности двух вариантов моделей к одному классу структур является примерное совпадение их энергий кристаллической решетки после оптимизации. В случае большого числа анализируемых вариантов (до нескольких сотен) сравнение значений энергий удобнее проводить с помощью построения гистограммы распределения вариантов по энергиям. На таких гистограммах наглядно видно, какие варианты предположительно могут попадать в один класс кристаллических структур (попадают в примыкающие друг к другу интервалы), а какие заведомо принадлежат разным классам (отделены друг от друга "пустыми" интервалами).

Например, на рис. 3.3 представлена гистограмма распределения по

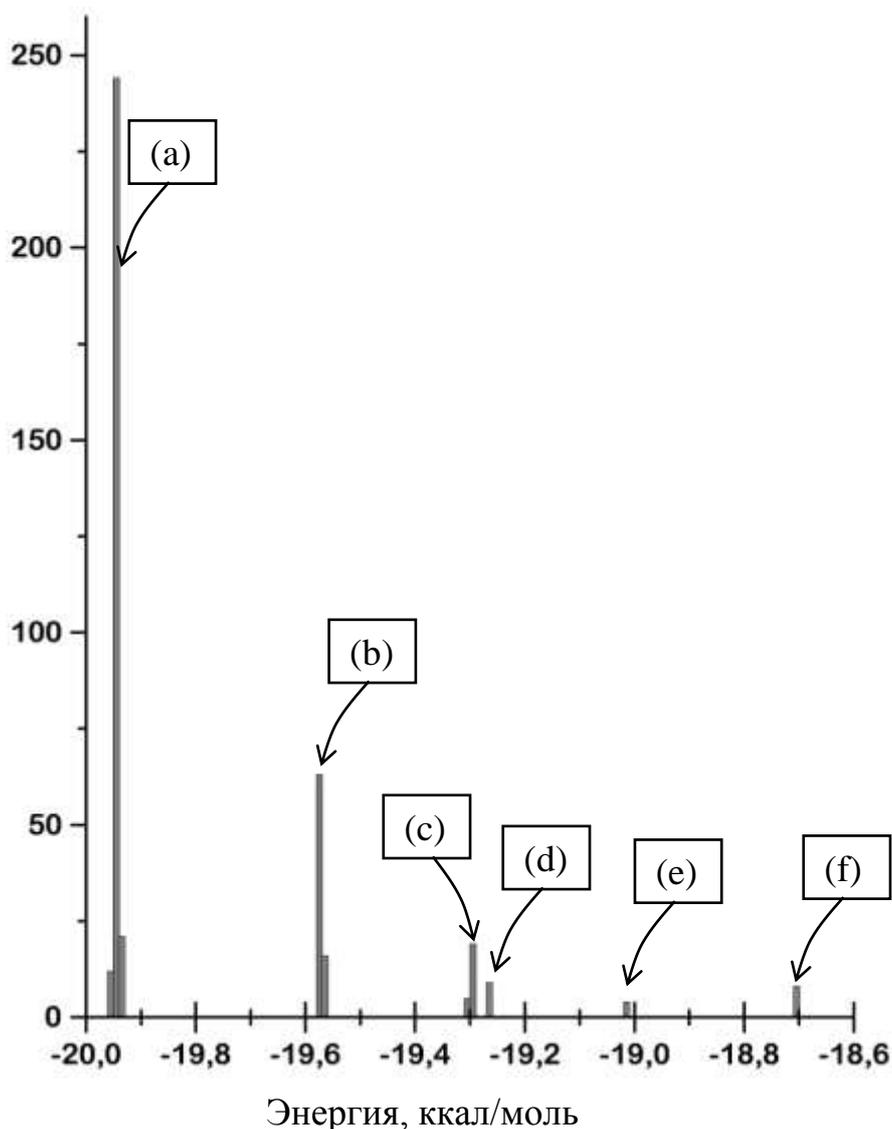


Рис. 3.3. Гистограмма распределения вариантов модельных кристаллических структур по энергии кристаллической решетки.

энергиям рассчитанных вариантов кристаллических структур с одной молекулой на примитивную элементарную ячейку гексаметилбензола. Анализ гистограммы позволил предположить наличие, по крайней мере, 6 классов структур. Сравнительный геометрический анализ этих вариантов с использованием специальной программы, описанной ниже, подтвердил это предположение.

В литературе упоминаются несколько полиморфных модификаций гексаметилбензола с одной молекулой на примитивную элементарную ячейку. Это триклинная модификация, реализуемая при комнатной температуре [432] и при  $T=123\text{K}$  [433,434], а также ромбоэдрическая модифика-

ция при  $T=19\text{K}$  [435]. Оказалось, что триклинная модификация, координаты которой в Кебриджском банке структурных данных приведены под рефкодом HMBEN04 [433] соответствует структурам из классов (b) и (c). Ромбоэдрическая модификация (рефкод HMBEN03), для которой координаты атомов в банке отсутствуют, судя по параметрам решетки и симметрии структур, соответствует вариантам из групп (e) и (f).

Следует отметить, что группы, в данном случае, образуют близкие по строению кристаллических структур пары, что объясняется наличием у молекулы приближенной собственной оси шестого порядка. Соответствующий этой оси поворот молекулы практически не меняет упаковку, но заметно сказывается на энергии межмолекулярного взаимодействия.

### 3.6.2. Программа геометрического сравнения

Близость энергий кристаллических решеток моделей не является достаточным условием принадлежности соответствующих им кристаллических структур одному классу. Принципиально отличающиеся кристаллические структуры довольно часто имеют практически неразличимую энергию межмолекулярного взаимодействия. Поэтому окончательный вывод о принадлежности двух вариантов моделей одному классу кристаллических структур можно сделать лишь на основе их сравнительного геометрического анализа. Специально для этого была разработана компьютерная программа, которая позволяет:

- 1) В двух независимых окнах выводить изображения проекций фрагментов двух кристаллических структур. Структуру в правом окне будем условно называть первой, структуру в левом окне – второй.
- 2) Производить независимые или согласованные повороты фрагментов обеих структур относительно трех взаимно-перпендикулярных осей.
- 3) Разворачивать вторую структуру таким образом, чтобы первая по порядку в файле координат молекула этой структуры были ориентированы в пространстве также как первая молекула второй структуры.

4) Рассчитывать матрицу координат базисных векторов элементарной ячейки второй структуры в базисе элементарной ячейки первой структуры (матрицу перехода).

5) Если модуль определителя матрицы перехода близок к единице, а ее коэффициенты близки к целым числам, округлив эти коэффициенты до целых чисел, позволяет поменять с ее помощью элементарную ячейку решетки трансляций второй структуры.

На рис. 3.4 приведен интерфейс описанной программы.

### 3.7. Апробация предложенных алгоритмов генерации кристаллических структур

На основе предложенных алгоритмов нами разработан комплекс компьютерных программ для *IBM* совместимых персональных компьютеров. Код комплекса написан на языке *Object Pascal* и реализован в среде программирования *Delphi*. Для апробации комплекса из исследованных ранее нами РСА, а также из Кембриджского банка рентгеноструктурных данных был отобран ряд молекулярных кристаллов. Структуры отбирались по следующим критериям. Во-первых, молекулы, образующие кристалл, должны быть достаточно жесткими. В качестве критерия такой жесткости выступает степень различий модели молекулы, рассчитанной методом молекулярной механики или квантовохимическими расчетами. Во-вторых, в структуре не должно быть ярко выраженных структурообразующих специфических контактов молекула-молекула. Таким образом, большинство межмолекулярных контактов должны носить ван-дер-ваальсов характер. В-третьих, отобранные примеры должны, по возможности, представлять разные структурные классы, соответствующие указанным выше типам преобразований симметрии, связывающим трансляционно-независимые молекулы.

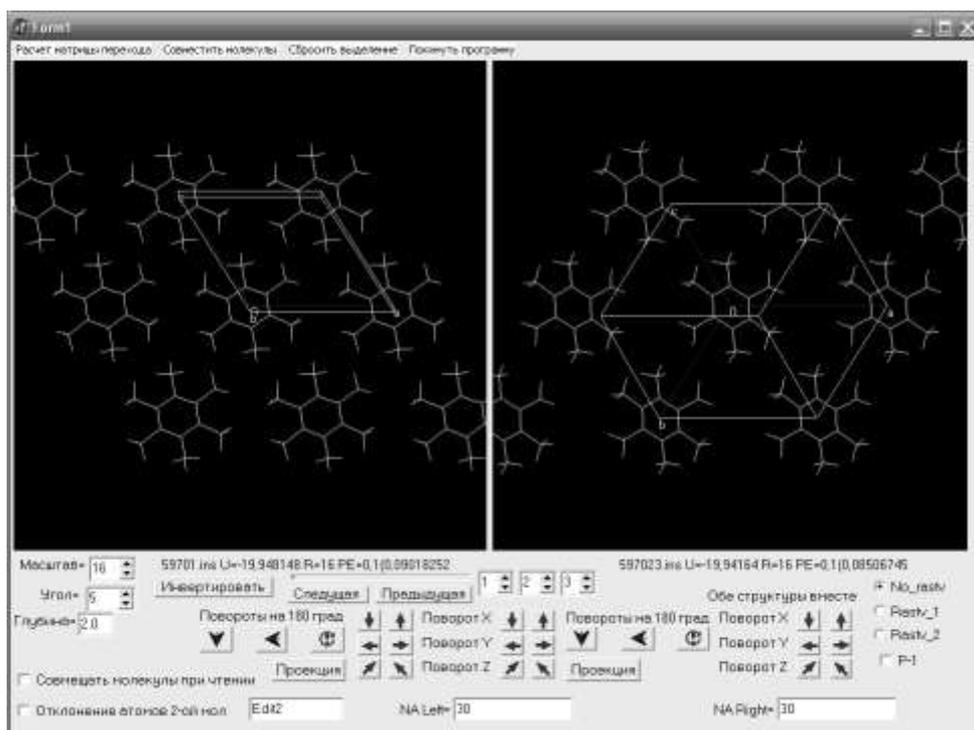


Рис. 3.4. Интерфейс программы геометрического сравнения кристаллических структур.

Для каждой из структур исследование проводилось по следующей схеме.

- 1) Сначала, методом молекулярной механики [419] или квантовохимическим методом [420,421] рассчитывалась модель молекулы. Если молекула могла иметь несколько конформеров, бралась модель, конформация которой соответствовала РСА.
- 2) Затем для девяти случайно выбранных ориентаций модели молекулы рассчитывались поликубы с шагами аппроксимации  $s=0.30, 0.51, \dots, 0.99$  Å. Из полученных 450 поликубов по критерию  $\delta$  были отобраны 3-5 поликубов.
- 3) Далее проводился расчет всех возможных вариантов упаковок для каждого из отобранных поликубов с заданными коэффициентами упаковки.
- 4) Для каждого из полученных вариантов упаковки рассчитывалась модельная кристаллическая структура.
- 5) Геометрические параметры решетки, положение и ориентация молекул в модельных структурах оптимизировались путем минимизации энер-

гии кристаллической решетки.

- б) Сравнительный геометрический анализ полученных моделей кристаллических структур с учетом их распределения по энергиям позволил разбить совокупность модельных структур на классы. Среди лучших по энергии классов во всех взятых для апробации примерах были варианты структур, фактически совпадающие с исследованными ранее РСА.

В таблице 1 приложения представлены сведения о каждой из структур, использованных для апробации, такие как: структурная и химическая формулы молекул, рефкод по Кембриджскому банку структурных данных [23] соответствующей кристаллической структуры, структурный класс, включающий в себя пространственную группу симметрии структуры, число  $Z$  молекул в элементарной ячейке и симметрию занимаемой молекулой позиции, а также число  $Z'$  молекул на примитивную элементарную ячейку. Далее приведен номер по порядку класса этих моделей РСА после ранжирования всех моделей по энергии.

### 3.8. Применение метода дискретного моделирования для решения проблемы локализации разупорядоченных сольватных молекул

При расшифровке рентгенодифракционных экспериментов часто возникает такая ситуация: основной мотив кристаллической структуры определен, но в нем остаются полости, которые заполняются, как правило, молекулами растворителя, из которого выращивались образцы монокристаллов. Обычно атомы этой сольватной молекулы локализуются с использованием разностного синтеза Фурье. Однако если объем полости не точно соответствует объему сольватной молекулы, то зачастую эта молекула является разупорядоченной, то есть в структуре существует две или несколько кристаллографически независимых ориентаций сольватной молекулы.

Если исключить экспериментальную ошибку (например, укорочение вдвое одного из параметров решетки), то чаще всего эта разупорядоченность является статистической, то есть различные ориентации реализуются случайным образом по всем полостям кристаллической структуры с неко-

торыми вероятностями. В этом случае выявление этих возможных ориентаций и определение их вероятностей (заселенностей позиций атомов) становится нетривиальной задачей. Для ее решения предлагается использовать аппарат метода дискретного моделирования упаковок молекул.

В качестве исходных данных будем считать известными: 1) параметры решетки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ; 2) дробные координаты атомов  $\{\mathbf{f}_j | j = 1, \dots, m\}$  основного мотива структуры во всей фундаментальной области решетки трансляций; 3) координаты атомов  $\{\mathbf{R}_j | j = 1, 2, \dots, m_c\}$  сольватной молекулы в произвольном ортонормированном базисе, задающие ее форму.

### 3.8.1. Расчет матрицы УП

Обозначим через  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  - векторы, образующие элементарную ячейку решетки трансляций. Зададим шаг аппроксимации  $s$  и определим ортонормированный базис  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  так, что модули всех трех базисных векторов совпадают с шагом аппроксимации  $|\mathbf{e}_i| = s$ , первый базисный вектор параллелен  $\mathbf{a}$ , второй базисный вектор параллелен плоскости, образованной векторами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ :  $\mathbf{e}_1 = s \frac{\mathbf{a}}{a}$ ,  $\mathbf{e}_2 = s \frac{\mathbf{b} - (\mathbf{ab})\mathbf{b}}{|\mathbf{b} - (\mathbf{ab})\mathbf{b}|}$ ,  $\mathbf{e}_3 = s \frac{\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2}{|\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|}$ , где  $(\mathbf{ab})$  - скалярное произведение векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ ;  $\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2$  - векторное произведение векторов  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ .

Координаты векторов  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  в базисе  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$  образуют матрицу

$$A = \frac{1}{s} \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{V}{ab \sin \gamma} \end{pmatrix}, \quad (3.8.1)$$

где  $V$  - объем элементарной ячейки. Округлив элементы матрицы  $A$  до

целых чисел, получим матрицу

$$B = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ 0 & 0 & a_{33} \end{pmatrix}. \quad (3.8.2)$$

С использованием матрицы  $B$  рассчитываются ортонормированные координаты атомов основного мотива по формулам  $\mathbf{r}_j = sB\mathbf{f}_j$ . Следует отметить, что несовпадение матриц  $A$  и  $B$  (из-за округления до целочисленных значений коэффициентов матрицы) приводит к некоторому искажению основного мотива структуры. Однако, если шаг аппроксимации достаточно мал, то это искажение можно считать несущественным для дальнейшей генерации вариантов положения сольватной молекулы.

Целочисленная матрица  $B$  используется для определения упаковочного пространства (УП), в котором проводится генерация. Порядок УП совпадает с определителем матрицы  $B$ :  $N = a_{11}a_{22}a_{33}$ . Диагональные эле-

менты матрицы УП  $Y = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ 0 & y_2 & y_3 \\ 0 & 0 & z_3 \end{pmatrix}$  остаются теми же:  $x_1 = a_{11}$ ,  $y_2 = a_{22}$ ,

$z_3 = a_{33}$ , а остальные элементы матрицы УП рассчитываются по формулам

$$x_2 = a_{12} - x_1 \left[ \frac{a_{12}}{x_1} \right], \quad y_3 = a_{23} - y_2 \left[ \frac{a_{23}}{y_2} \right],$$

$$x_3 = a_{13} - x_2 \left[ \frac{a_{23}}{y_2} \right] - x_1 \left[ \frac{a_{13} - x_2 \left[ \frac{a_{23}}{y_2} \right]}{x_1} \right],$$

где  $d$  - целая часть числа  $d$ , то есть наибольшее целое число, не превосходящее  $d$ .

### 3.8.2. Аппроксимация молекул основного мотива и сольватной молекулы поликубами

Аналогично пункту 3.2, множество  $\{\mathbf{r}_j | j = 1, \dots, m\}$  определяет множество  $M = \bigcup_{j=1}^m S_j$  геометрических моделей молекул, образующих основной мотив структуры в фундаментальной области решетки трансляций, который, в свою очередь, определяет поликуб (или набор поликубов), кубы которых образуют множество  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$ .

Так как ориентация сольватной молекулы априори не известна, ее поликуб рассчитывается абсолютно также, как это делается для второй молекулы при генерации гетеромолекулярных структур с  $Z' = 2$  (см. п. 3.2.2). При этом получаем набор из  $tu$  поликубов

$$\{\mathbf{m}_{n,l,k} | n = 1, 2, \dots, t; l = 1, 2, \dots, u; k = 1, 2, \dots, q_{n,l}\},$$

отвечающий  $tu$  различным ориентациям сольватной молекулы.

### 3.8.3. Проверка критерия упаковки и расчет координат атомов сольватной молекулы

В данном случае критерий упаковки проверяется только в одном упаковочном пространстве, полученном выше. Если для всех точек поликубов  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  и  $\{\mathbf{m}_{n,l,k} + \mathbf{x}_0 | k = 1, 2, \dots, p_{n,l}\}$  критерий упаковки выполняется (веса всех точек УП этих поликубов попарно различны), то существует упаковка, которая и определит расположение и ориентацию сольватной молекулы в одной из полостей структуры. Здесь  $\mathbf{x}_0$  - вектор сдвига поликуба сольватной молекулы. Индексы  $n$  и  $k$  определяют соответственно ориентацию одной из главных осей инерции сольватной молекулы и угол поворота молекулы вокруг этой оси.

Как и в (3.3.1) для проверки критерия удобно использовать массив логических переменных  $ZAN[0..N - 1]$ , всем элементам которого изначально присваивается значение *False*. Поликубы  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  не могут со-

держат хотя бы две точки, связанные векторами из определяемой УП решетки трансляций. Поэтому критерий упаковки для  $\{\mathbf{l}_i | i = 1, 2, \dots, p\}$  проверять не надо. Достаточно для каждой точки с координатами  $\mathbf{l}_i$  рассчитать ее вес  $g(\mathbf{l}_i)$  и присвоить соответствующему элементу  $ZAN[g(\mathbf{l}_i)]$  массива "занятости" значение *True*.

Для каждого из  $tu$  поликубов сольватной молекулы критерий упаковки проверяется для всех возможных в фундаментальной области УП сдвигов  $\mathbf{x}_0$ , таких что  $ZAN[g(\mathbf{x}_0)] = False$ . Для этого создается дублирующий массив  $ZAN1[0..N-1]$ , который перед каждой проверкой отождествляется с определенным на предыдущем этапе массивом  $ZAN[0..N-1]$ . Рассчитывается вес  $g = g(\mathbf{m}_{n,l,k} + \mathbf{x}_0)$  и, если для него  $ZAN1[g] = False$ , то элементу массива  $ZAN1[g]$  присваивается значение *True*. В противном случае проверка критерия для поликуба  $\mathbf{m}_{n,l,k} + \mathbf{x}_0$  прекращается, и критерий считается не выполненным.

Удовлетворяющие критерию упаковки вектор сдвига  $\mathbf{x}_0$ , вектор  $\mathbf{n}_n$  и угол поворота  $l\alpha$  определяют положение и ориентацию сольватной молекулы. Координаты атомов сольватной молекулы  $\{\mathbf{R}_{n,l,j} | j = 1, 2, \dots, m_c\}$  без учета сдвига рассчитывается по формулам (3.2.3) и (3.2.4). Их фракционные координаты рассчитываются с использованием матриц (3.8.1) и (3.8.2):

$$\mathbf{F}_{n,l,j} = A^{-1}\mathbf{R}_{n,l,j} + B^{-1}\mathbf{x}_0.$$

#### 3.8.4. Определение положения разупорядоченных сольватных молекул в кристаллической структуре 3-гидроксиметилбицикло[3.3.1]нонан-2-он-7-

ола

Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент [436<sup>a</sup>] проведен с использованием автоматического дифрактометра Bruker SMART APEX2, Mo- $K_\alpha$  излучение,  $T = 100\text{K}$ . Получены 2684 независимых отражения, из которых 1298 с  $I > 2\sigma(I)$  были использованы при расшифровке

и уточнении. Кристаллы ромбические, пр. гр.  $Pca2_1$ ,  $a = 8.885(5)$ ,  $b = 15.820(8)$ ,  $c = 19.067(10)$  Å,  $V = 2680(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Основной мотив кристаллической структуры был определен прямым методом. Однако, существование в разностном синтезе электронной плотности пиков, превосходящих по весу пики, соответствующие атомам водорода, а также значение  $R$ -фактора расходимости 0.098 после локализации всех водородов и уточнении в анизотропном для неводородных атомов приближении свидетельствовали о наличии в структуре нелокализованного фрагмента.

Анализ кристаллической структуры позволил выявить следующую необычную особенность ее молекулярной упаковки. В отсутствии специфических межмолекулярных контактов основные молекулы образуют плотноупакованные молекулярные слои, при параллельном сочленении которых возникают бесконечные периодические квазицилиндрические пустоты.

С целью выявления возможных механизмов образования этих колодцев были проведены энергетические расчеты межмолекулярных взаимодействий в атом-атомном приближении. Для выявления первичных и вторичных молекулярных агломератов [415,437], используя методику, предложенную в [438<sup>a</sup>], проведена оценка жесткости молекулярных контактов.

Наше исследование показало, что возможный механизм образования колодцев заключается в следующем. На первом этапе, благодаря упаковке по принципу "выступ" к "впадине", образуются устойчивые молекулярные цепи  $P_{c(X)}1, Z = 1(1)$  (номенклатура молекулярных агломератов дается по [415]). Фрагмент молекулярной цепи приведен на рис. 3.5. "Выступом" является фенильное кольцо C(26)-...-C(31), а "впадину" образуют два других фенильных кольца C(14)-...-C(19) и C(20)-...-C(25) и тетрациклический каркас, ориентация которого стабилизируется внутримолекулярной водородной связью O(3)-H...O(2).

На втором этапе эффективные и жесткие контакты молекулярных цепей между собой энергетически стабилизируют плотно упакованный

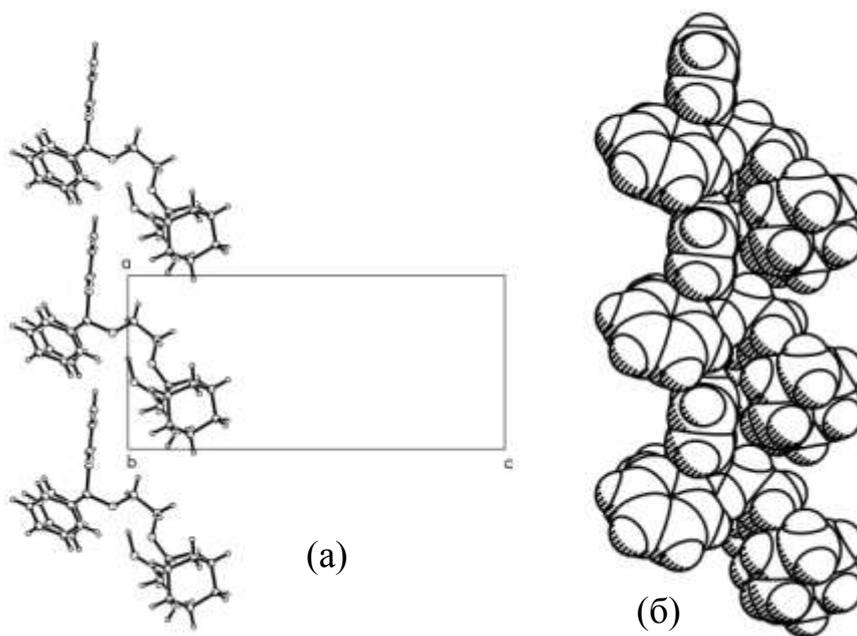


Рис. 3.5. Шаростержневая (а) и геометрическая (б) модели фрагмента молекулярной цепи  $P_{c(X)}1, Z = 1(1)$ .

молекулярный слой  $P_{l(XZ)}ac, Z = 4(1)$ . И, наконец, на третьем этапе эти молекулярные слои параллельным переносом вдоль кристаллографической оси  $b$  укладываются в кристаллической структуре параллельно друг другу. Фрагмент молекулярного слоя представлен на рис. 3.6.

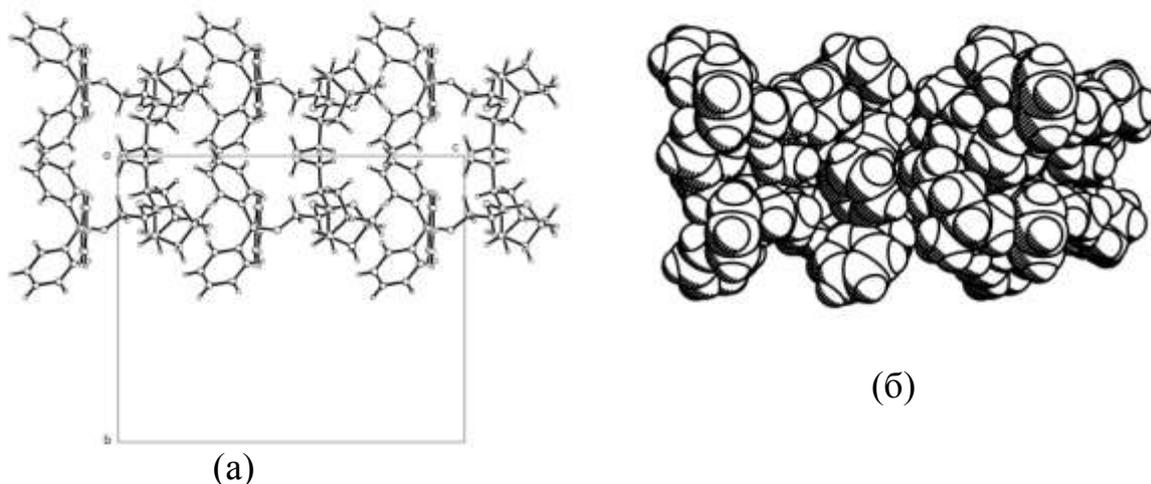


Рис. 3.6. Шаростержневая (а) и геометрическая (б) модели фрагмента молекулярного слоя  $P_{l(XZ)}ac, Z = 4(1)$ .

Устойчивость сочленения молекулярных слоев обеспечивает расположение фенильных колец  $C(14)\text{-}\dots\text{-}C(19)$  и  $C(20)\text{-}\dots\text{-}C(25)$ , как бы вы-

дающихся из этих слоев по принципу "выступ" к "впадине". При таком со-  
 членении между плотно упакованными молекулярными слоями и воз-  
 никают бесконечные цилиндрические пустоты (см. рис.3.7).

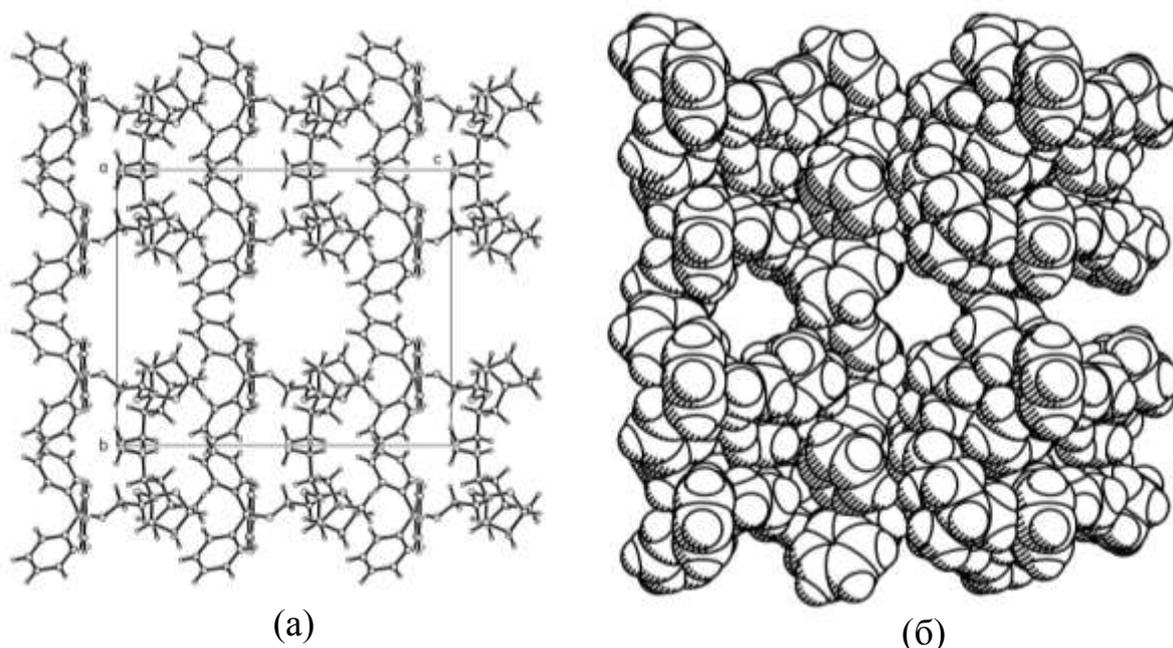


Рис. 3.7. Цилиндрические пустоты в шаростержневой (а) и геометриче-  
 ской (б) модели фрагмента кристаллической структуры

Учитывая, что образцы монокристаллов были выращены из ацето-  
 нитрила, возникло предположение, что эти пустоты, названные нами ко-  
 лодцами, заполнены статистически неупорядоченными сольватными моле-  
 кулами ацетонитрила. Период трансляции вдоль колодца  $a=8.885 \text{ \AA}$ . Кроме  
 того, вдоль колодца проходит плоскость скользящего отражения со сколь-  
 жением на половину трансляции вдоль оси  $a$ , что как бы укорачивает  
 трансляцию вдвое. Линейный размер молекулы ацетонитрила с учетом  
 ван-дер-ваальсовых радиусов атомов составляет примерно  $5.9 \text{ \AA}$ , поэтому  
 заполнить этими молекулами колодец без пустот и наложений, не нарушая  
 трансляционной симметрии, не представляется возможным. Этим можно  
 объяснить статистическую неупорядоченность сольватных молекул в ко-  
 лодцах. Интересным представляется то, что на двух периодах вдоль оси  $a$   
 может уложиться ровно три молекулы ацетонитрила ( $2a=17.770\text{\AA}$ ;  
 $3 \cdot 5.9 = 17.7 \text{ \AA}$ ). Этот факт позволяет предположить, что колодец может  
 быть достаточно плотно заполнен молекулами сольвата, если на две транс-

ляции вдоль оси  $a$  приходится ровно три сольватных молекулы.

Возможные варианты расположения сольватных молекул были определены с использованием алгоритмов, описанных в пунктах 3.8.1-3.8.3. Период  $a$  решетки трансляций был удвоен, поэтому основной мотив кристаллической структуры представляет собой 8 молекул, то есть вдвое больше числа молекул, приходящихся на элементарную ячейку. При шаге аппроксимации  $s = 0.33 \text{ \AA}$  была рассчитана матрица упаковочного пространства

$$Y = \begin{pmatrix} 54 & 0 & 0 \\ 0 & 48 & 0 \\ 0 & 0 & 58 \end{pmatrix}.$$

Соответственно порядок упаковочного пространства составил  $N = 150336$ . Поликуб основного мотива кристаллической структуры содержит 120293 кубов.

Учитывая практически линейный характер сольватной молекулы, а также что ее ось должна быть параллельна кристаллографической оси  $a$ , поликубы сольватной молекулы были рассчитаны для двух возможных направлений молекулы ацетанитрила. В результате определены 13 вариантов расположения трех молекул ацетонитрила в колодце, для каждого из которых рассчитаны файлы координат в исходном кристаллографическом базисе и проведено уточнение МНК без учета водородных атомов сольватных молекул. При уточнении взаимное расположение атомов в каждой молекуле ацетонитрила фиксировалось. Три варианта давали несколько лучший итоговый фактор расходимости  $R=0.0777$ . Сравнительный анализ этих вариантов показал, что они, с учетом симметрии кристаллической структуры, совпадают с точностью до порядка следования сольватных молекул. На рис.3.8 показано расположение сольватных молекул относительно исходной основной молекулы.

### 3.9. Заключение

Использование метода дискретного моделирования молекулярных упаковок позволяет предложить удобные для компьютерной реализации алгоритмы генерации кристаллических структур для молекул с известной геометрией. Для этого молекулы, составляющие кристалл, аппроксимируются поликубами, и рассчитываются все возможные варианты упаковки этих поликубов с заданным коэффициентом упаковки. Алгоритмы разработаны и реализованы для кристаллических структур, содержащих до 4-х молекул на примитивную элементарную ячейку. Энергетическая оптими-

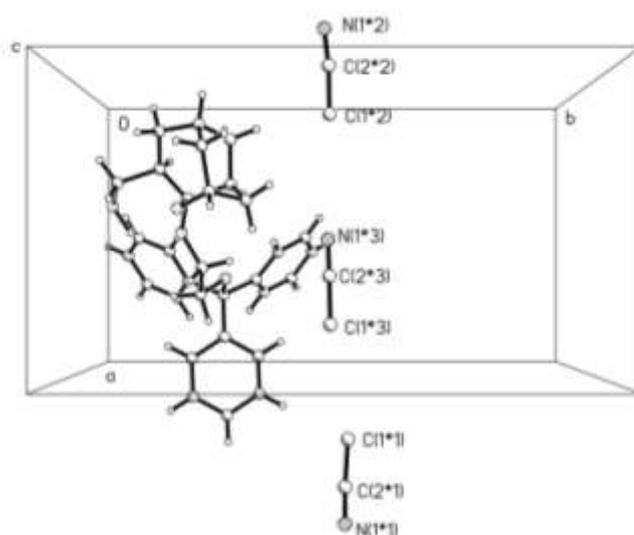


Рис. 3.8. Расположение сольватных молекул относительно исходной основной молекулы.

зация моделей кристаллических структур проводится методом наискорейшего спуска в атом-атомном приближении. Все алгоритмы реализованы в виде пакета компьютерных программ, апробация которого проведена на ряде кристаллических структур, исследованных ранее рентгенодифракционными методом. Отдельно рассмотрена возможность применения метода дискретного моделирования для решения проблемы разупорядоченных сольватных молекул при расшифровке кристаллических структур. При этом известный основной мотив структуры представляется в виде упаковки поликубов в одном из упаковочных пространств, и рассчитываются возможные расположения поликубов сольватной молекулы в пустотах этой упаковки.



## ГЛАВА 4. Модель послойного роста в разбиениях, упаковках и графах

В этой главе рассматривается чисто геометрическая ростовая модель, основанная на послойном присоединении к некоторой конечной затравке координационных окружений элементов разбиений или упаковок. Соседство строительных блоков определяет граф, для которого послойный рост изоморфен поиску в ширину в графе.

### 4.1. Понятие послойного роста разбиений и упаковок

Анализ геометрических особенностей координационных сфер в структурах кристаллов органических и гетерокомплексных соединений, а также модельных периодических и непериодических разбиений пространства на многогранники позволил предложить простой, чисто метрический подход к исследованию механизма кристаллообразования. Этот подход основан на использовании следующей конструкции [439<sup>a</sup>].

Пусть в пространстве задана упаковка многогранников или, в частном случае, разбиение пространства на многогранники. В качестве таких многогранников могут выступать, например, поликубы (в двумерном случае полимино), используемые в методе дискретного моделирования упаковок в молекулярных кристаллах, или полиэдры Вороного-Дирихле [93,95]. Выберем один или несколько многогранников в качестве исходного множества – затравки. На первом шаге добавим к затравке ее первое координационное окружение – совокупность многогранников, являющихся соседними хотя бы для одного из многогранников затравки. Например, соседними, можно считать многогранники, имеющие хотя бы одну общую грань. Затем описанная процедура повторяется многократно, используя на каждом новом шаге в качестве затравки построенную на предыдущем шаге совокупность многогранников.

Условно назовем присоединяемые координационные окружения слоями роста, тогда сам алгоритм естественно назвать послойным ростом упаковки или разбиения. В рамках метода дискретного моделирования

разработаны алгоритмы и соответствующие компьютерные программы по-  
 слойного роста в периодических разбиениях плоскости на полимино и  
 пространства на поликубы. С использованием этих программ проведены  
 исследования ряда модельных периодических разбиений с целью выявле-  
 ния влияния размера и формы исходной затравки, параметров и симметрии  
 решетки трансляций, а также особенностей самого разбиения на геомет-  
 рию слоев. Во всех случаях при увеличении номера слоя обнаруживается  
 общая закономерность: постепенное формирование некоторого феномено-  
 логического многогранника (многоугольника в плоском случае), дальней-  
 шее увеличение размеров которого происходит с сохранением его формы.  
 Динамика этого процесса в двумерном случае демонстрируется на рис. 4.1,

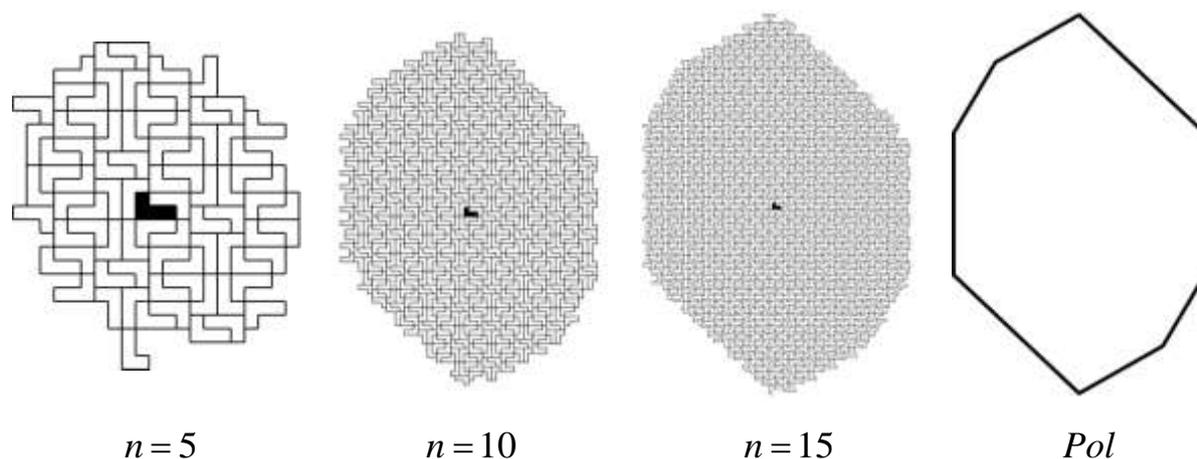


Рис. 4. 1. Формирование многоугольника роста в разбиении плоскости на  
 полимино  
 где в качестве затравки выбрано одно из 14 трансляционно-независимых

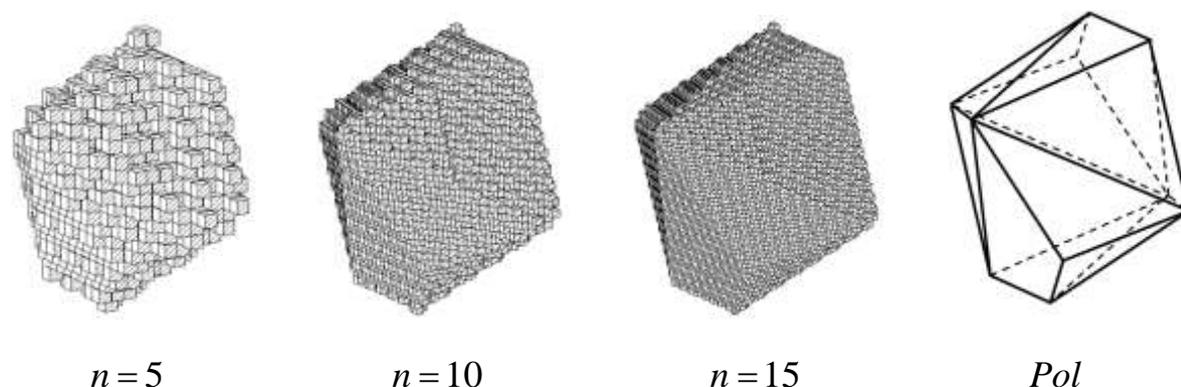


Рис. 4. 2. Формирование многогранника роста в разбиении плоскости на  
 поликубы

полимино разбиения (код разбиения 31320332233322032321221111322311332230123220111221322313 в упаковочном пространстве  $P_{14} 4_7$ ), и показаны этапы формирования феноменологического восьмиугольника с четко выраженным свойством самоподобия. Аналогичные закономерности модельного роста наблюдаются и в трехмерном варианте, представленном на рис. 4.2, где в упаковочном пространстве  $S_{32_1} 2_1^2$  (код разбиения 753667345767) образовался феноменологический многогранник в виде 14-гранника.

С целью более строго математического описания и дальнейшего исследования послойного роста введем несколько определений. Так как разбиение является частным случаем упаковки, в дальнейшем выделять особо разбиения не будем.

#### 4.1.1. Отношение соседства фигур упаковки

Во-первых, определим понятие соседства фигур упаковки. В двумерном случае существует два естественных способа определения соседства многоугольников: 1) многоугольники считаются соседними, если они имеют общую границу ненулевой длины; 2) многоугольники считаются соседними, если они имеют хотя бы одну общую точку.

В трехмерном пространстве существует, по крайней мере, три естественных понятия соседства, а с точки зрения кристаллохимии имеет смысл рассматривать еще большее число понятий соседства. Естественным выходом из этой ситуации является аксиоматическое задание требуемых свойств соседства.

Отношение соседства – это бинарное отношение на множестве фигур упаковки  $Pack$ , удовлетворяющее следующим аксиомам:

**A1. Симметричность** – если  $M_1$  и  $M_2$  - соседние фигуры, то  $M_2$  и  $M_1$  - тоже соседние.

**A2. Конечность** – для любой фигуры существует только конечное число соседних с ней фигур.

**A3. Кристаллографичность** – для любого автоморфизма  $g \in \text{Aut}(Pack)$  из группы автоморфизмов упаковки и любых двух соседних фигур  $M_1$  и  $M_2$  фигуры  $g(M_1)$  и  $g(M_2)$  - соседние.

Последовательность из соседних фигур упаковки называется цепью. Упаковка называется связной, если любые две фигуры из этой упаковки можно соединить цепью. Будем предполагать также выполнение аксиомы

**A4. Связность** – упаковка является связной.

Отношение соседства позволяет ввести метрику на множестве фигур упаковки. Если  $k$  – число фигур, входящих в цепь, то длиной цепи назовем число  $k-1$ . Расстоянием  $d(M_1, M_2)$  между фигурами  $M_1$  и  $M_2$  назовем длину кратчайшей из соединяющих их цепей. Саму такую цепь будем называть геодезической. Легко проверить, что функция  $d(M_1, M_2)$  обладает всеми свойствами расстояния.

Назовем  $n$ -ым координационным кругом с центром в фигуре  $M$  множество  $Eq(M, n) = \{M' : d(M, M') \leq n\}$ . Множество  $eq(M, n) = \{M' : d(M, M') = n\}$  называется  $n$ -ым координационным окружением фигуры  $M$ .

Аналогично можно определить координационные круги и окружения для совокупности фигур  $\mathfrak{M}$  упаковки. Расстояние от фигуры  $M$  упаковки до множества  $\mathfrak{M}$  определяется по правилу  $d(M, \mathfrak{M}) = \min_{M' \in \mathfrak{M}} d(M, M')$ . При этом  $Eq(\mathfrak{M}, n) = \{M' : d(M', \mathfrak{M}) \leq n\}$ ,  $eq(\mathfrak{M}, n) = \{M' : d(M', \mathfrak{M}) = n\}$ .

#### 4.1.2. Форма послыного роста упаковки

Выберем в упаковке  $Pack$  произвольную фигуру  $M$  и зададим произвольную точку  $O$ . Пусть  $\mathbf{a}$  - вектор, соединяющий точку  $O$  с некоторой

фиксированной точкой фигуры  $M$ . Рассмотрим последовательность множеств  $\left\{ \frac{eq(M, n) - \mathbf{a}}{n} \right\}$ , где деление на  $n$  означает гомотетию с центром в

точке  $O$  и коэффициентом  $\frac{1}{n}$ . Если существует предел

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{eq(M, n) - \mathbf{a}}{n} \right\}, \quad (4.1.1)$$

то он называется формой роста упаковки. При этом сходимость понимается в смысле метрики Хаусдорфа:

$$\rho(A, B) = \max \left\{ \sup_{\mathbf{x} \in A} \inf_{\mathbf{y} \in B} |\mathbf{x} - \mathbf{y}|, \sup_{\mathbf{x} \in B} \inf_{\mathbf{y} \in A} |\mathbf{x} - \mathbf{y}| \right\}.$$

Из неравенства треугольника  $d(M_1, M_2) \leq d(M, M_1) + d(M, M_2)$  легко следует, что если для некоторой фигуры  $M \in Pack$  существует предел (4.1.1), то

1) для любой другой фигуры  $M_1 \in Pack$  предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{eq(M, n) - \mathbf{a}_1}{n} \right\} = \gamma$ ,

2) для любого множества фигур  $\mathfrak{M} \in Pack$  также предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{eq(\mathfrak{M}, n) - \mathbf{a}_1}{n} \right\} = \gamma$ .

Эти свойства означают, что форма роста не зависит от выбора начального множества послыного роста (затравки).

Непосредственным следствием определения формы роста является то, что  $eq(M, n) \subset (n \cdot \gamma)_{c_n}$ ,  $\frac{c_n}{n} \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ , где  $(X)_c$  –  $c$ -окрестность множества  $X$ , то есть  $(X)_c = \{x : d_e(x, X) \leq c\}$ ,  $d_e$  – обычная эвклидова метрика. Это свойство означает самоподобный рост последовательных координационных окружений и объясняет возникновения термина "форма роста".

### 4.1.3. Граф связности упаковки и его послыный рост

Отношение соседства позволяет поставить в соответствие каждой упаковке  $Pack$  ее граф связности  $G$ . Для этого внутри каждой фигуры упаковки выберем по точке – вершине графа. Вершины  $a_1$  и  $a_2$ , соответствующие фигурам  $M_1$  и  $M_2$  соединим ребром графа тогда и только тогда, когда фигуры  $M_1$  и  $M_2$  являются соседними. На полученном графе  $G$  существует естественное отношение соседства между вершинами: две вершины называются соседними, если они соединены ребром. Понятие соседства автоматически переносит на графы все определения, касающиеся формы роста. Почти очевидным следствием определений является следующая теорема.

**Теорема 4.1.** *Упаковка  $Pack$  и ее граф связности  $G(Pack)$  имеют одинаковые формы роста, при условии, что хотя бы одна из них существует.*

Можно также определить рост не по вершинам, а по ребрам графа, считая два ребра соседними тогда и только тогда, когда они имеют общую вершину. Другими словами, для каждого графа  $G$  однозначно определен его реберный граф  $L(G)$ . При условии существования формы роста справедлива следующая теорема.

**Теорема 4.2.** *Форма роста графа  $G$  при росте по вершинам совпадает с формой роста его реберного графа  $L(G)$  при росте по ребрам.*

Поэтому в дальнейшем будем рассматривать рост графов по вершинам.

В определении отношения соседства можно отказаться от аксиомы симметричности A1. Тогда функция  $d(M_i, M_j)$  уже не будет метрикой, однако определения  $Eq(M, n)$  и  $eq(M, n)$  сохраняют свой смысл. Соответствующий упаковке  $Pack$  граф связности в этом случае будет ориентированным. При этом условие связности, даваемое аксиомой A4, часто оказывается недостаточным и его нужно заменить на условие сильной связности соответствующего орграфа, то есть существования как цепи из  $M_1$  в  $M_2$ , так и цепи из  $M_2$  в  $M_1$ . В дальнейшем, за исключением специальных ого-

воренных случаев, будем считать, что аксиома A1 выполнена, или же соответствующий оргграф сильно связан.

В силу теоремы 4.1 рост упаковок можно свести к росту графов и наоборот. Таким образом, рост упаковок и рост графов связности – это два эквивалентных языка для описания ростовых процессов. Мы будем использовать оба языка, обращаясь к тому, который представляется более удобным для конкретной задачи. Но основным все же будет язык графов.

#### 4.1.4. Алгоритм послойного роста графов

В общем случае произвольный граф связности задать во всем пространстве невозможно в силу его бесконечности. Его часть, попадающую в некоторую конечную область, можно задать массивом координат его вершин  $\{\mathbf{r}(i) \mid i = 1, 2, \dots, N\}$ , определив для каждой вершины число ее ребер  $\{nr(i) \mid i = 1, 2, \dots, N\}$  и номера вершин  $\{nv(i, j) \mid i = 1, 2, \dots, N; j = 1, \dots, nr(i)\}$ , с которыми данная вершина соединена ребрами.

Для реализации алгоритма послойного роста вводятся еще три одномерных массива  $S0 = \{s0(k) \mid k = 1, 2, \dots, N_{s0}\}$ ,  $S1 = \{s1(k) \mid k = 1, 2, \dots, N_{s1}\}$  и  $S2 = \{s2(k) \mid k = 1, 2, \dots, N_{s2}\}$ , которые определяют номера вершин трех следующих одна за другой координационных сфер. Изначально вершины затравки  $\mathfrak{M}$  записываются в массив  $S1$ , а массивы  $S0$  и  $S2$  обнуляются. Затем производится следующий циклический процесс:

- 1) для каждой вершины из  $S1$  номера их соседних вершин  $nv(s1(k), j)$  записываются в массив  $S2$  при условии, что такой вершины нет ни в  $S0$ , ни в  $S1$ , ни в  $S2$ ;
- 2) когда предыдущее действие проделано для всех вершин из  $S1$ , массив  $S1$  добавляется в  $S0$ , а  $S2$  переименовывается в  $S1$ .

После выполнения  $n$  циклов массив  $S1$  содержит номера вершин графа, принадлежащих  $n$ -ой координационной сфере ( $n$ -му слою) затравки  $\mathfrak{M}$ :  $eq(\mathfrak{M}, n) = \{\mathbf{r}(s1(k)) \mid k = 1, 2, \dots, N_{s1}\}$ .

## 4.2. Многогранник послойного роста периодических графов

Рассмотрим задачу роста для периодического графа  $G$  в пространстве  $\mathbb{R}^m$ . При этом будем считать, что граф  $G$  неориентирован и его фундаментальная область содержит конечное число вершин. Сформулируем несколько определений.

Пусть  $L$  – решетка трансляций графа  $G$ . Вершины  $a$  и  $a'$  называются сравнимыми по модулю  $L$  (записывается  $a \equiv a' \pmod{L}$ ), если  $\mathbf{a} - \mathbf{a}' \in L$ , где  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{a}'$  – радиус-векторы вершин  $a$  и  $a'$ .

По аналогии с цепью в упаковке, цепью в графе  $G$  называется множество его вершин, последовательно соединенных ребрами. Если цепь  $p$  содержит  $k$  вершин, то длиной цепи  $d(p)$  называют число  $k-1$ . Цепь  $g: a_0 \rightarrow a_1 \rightarrow \dots \rightarrow a_n$  называется геодезической, если любая другая цепь, начинающаяся в  $a_0$  и заканчивающаяся в  $a_n$ , содержит не меньше чем  $d(g)$  вершин.

Цепь  $p: a_i \rightarrow b_1 \rightarrow \dots \rightarrow b_{s-1} \rightarrow a'_i$  называется лучом, если она является геодезической и не содержит пар вершин, сравнимых по модулю  $L$ , кроме пары  $a_i, a'_i$ , для которой справедливо  $a_i \equiv a'_i \pmod{L}$ . Определим и вектор  $\mathbf{p} = \mathbf{a}'_i - \mathbf{a}_i$ .

Пусть  $P_G$  – множество всех лучей графа  $G$  с вершинами в фундаментальной области. Назовем множество  $St_G = \{\mathbf{p} : p \in P_G\}$  звездой графа  $G$ , а

$$st_G = \left\{ \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{d(p)} : p \in P_G \right\} \text{ нормированной звездой } (d(p) \text{ - длина цепи } p).$$

Нормированная звезда  $st_G$  представляет собой конечное число векторов, поэтому ее выпуклая оболочка является многогранником. Обозначим границу этого многогранника  $Pol_G$ . Тогда справедлива следующая теорема.

**Теорема 4.3.** Многогранник  $Pol_G$  является формой роста графа с ограниченной окрестностью, зависящей только от самого графа  $G$ . То есть для любого периодического графа  $G$  существует постоянная  $c = c(G)$  такая, что для любой вершины  $a \in G$  справедливо  $eq(a, n) - \mathbf{a} \in (n \cdot Pol_G)_c$ .

Доказательство этой теоремы для двумерного случая предложено В.Г.Журавлевым [24]. Для произвольной размерности доказательство проводится полностью аналогично.

#### 4.2.1. Свойства многогранника послыного роста периодических графов

Непосредственно из определений следует, что многогранник роста  $Pol_G$  является выпуклым.

Легко показать, что он является центросимметричным. Действительно, если  $p: a_i \rightarrow b_1 \rightarrow \dots \rightarrow b_{s-1} \rightarrow a'_i$  - луч в неориентированном графе  $G$ , то  $p': a'_i \rightarrow b_{s-1} \rightarrow \dots \rightarrow b_1 \rightarrow a_i$  - тоже является лучом в  $G$ . Так как  $a_i$  и  $a'_i$  трансляционно идентичны, то существует и луч  $-p = p' - (\mathbf{a}_i - \mathbf{a}'_i)$ , выходящий из вершины  $a_i$ . Следовательно, звезды  $St_G$  и  $st_G$  - центросимметричны, а значит центросимметричен и многогранник  $Pol_G$ .

Все грани многогранника  $Pol_G$ , параллельны некоторым кристаллографическим плоскостям решетки трансляций  $L$  периодического графа  $G$ . Это следует из того, что векторы звезды  $St_G$  по определению являются векторами решетки трансляций  $L$ , а значит векторы нормированной звезды  $st_G$  в целое число раз меньше векторов решетки трансляций. Так как любая грань многогранника  $Pol_G$  определяется векторами из  $st_G$ , а значит точками с рациональными координатами в базисе решетки  $L$ , то эта грань параллельна некоторой кристаллографической плоскости.

#### 4.2.2. Алгоритм построения многогранника послойного роста периодических графов

В отличие от произвольного графа связности, периодический граф можно задать во всем пространстве. Пусть в фундаментальную область решетки трансляций  $L$  попадает  $n$  вершин графа  $G$ . Зададим координаты только этих  $n$  вершин  $\{\mathbf{r}(i) | i = 1, 2, \dots, n\}$  в базисе решетки  $L$ . Тогда любая вершина графа  $G$  будет определяться номером трансляционно-идентичной ей вершины из фундаментальной области (назовем его типом вершины  $t \in \{1, 2, \dots, n\}$ ) и целочисленным вектором индексов трансляции  $\mathbf{h} = (h, k, l)$ . Для каждой из этих вершин фундаментальной области определим число выходящих из нее ребер  $\{nr(i) | i = 1, 2, \dots, n\}$ . Вершины, с которыми эта вершина соединена ребрами, определяются их типами  $\{t(i, j) | i = 1, 2, \dots, n; j = 1, \dots, nr(i)\}$  и индексами трансляций  $\{\mathbf{h}(i, j) | i = 1, 2, \dots, n; j = 1, \dots, nr(i)\}$ .

Алгоритм построения многогранника послойного роста  $pol_G$  можно разбить на два основных этапа: 1) построение звезды  $st_G$ ; 2) построение выпуклой оболочки звезды  $st_G$ .

При реализации первого этапа, для каждой вершины графа  $G$  из фундаментальной области решетки трансляций  $L$  строятся  $n$  первых ее окружений  $Sph(i) = \{(t(j, k); \mathbf{h}(j, k)) | j = 1, 2, \dots, n; k = 1, 2, \dots, N\_sph(j)\}$ , где  $n$  – число вершин графа  $G$  в фундаментальной области решетки  $L$ . Пусть  $j$ -ое окружение  $i$ -ой вершины содержит вершину  $i$ -го типа с вектором трансляции  $\mathbf{h}$ , тогда нормированная звезда  $st_G$  содержит вектор  $\mathbf{v} = \frac{\mathbf{h}}{j}$ . Множество во всех построенных таким образом векторов образует всю звезду  $st_G$ .

Полученные на предыдущем этапе координаты векторов  $\mathbf{v}$  звезды  $st_G$  заданы в базисе решетки трансляций  $L$ . Прежде чем перейти к построению выпуклой оболочки их следует пересчитать в некотором орто-

нормированном базисе. Перебирая все возможные тройки векторов звезды  $st_G$ , строятся плоскости, в которых лежат концы этих векторов, при условии, что они не лежат на одной прямой. Из множества этих плоскостей отбрасываются те, для которых хотя бы два вектора из  $st_G$  лежат по разные стороны от плоскости. В результате получаем множество плоскостей  $\Pi$ . Концы векторов  $st_G$ , принадлежащие хотя бы трем различным плоскостям из  $\Pi$ , являются вершинами многогранника  $Pol_G$ . Для дальнейшего построения этого многогранника целесообразно выписать и упорядочить вершины каждой грани.

На рис. 4.3 (а) представлена 10-я координационная сфера гипотетического периодического графа связности  $G$ , содержащего три трансляционно-независимые вершины, заданного в табл. 4.1. На рис. 4.3 (б) и (в) изображены увеличенные для наглядности в 10 раз нормированная звезда  $st_G$  этого графа и построенный по ней многогранник роста  $Pol_G$ .

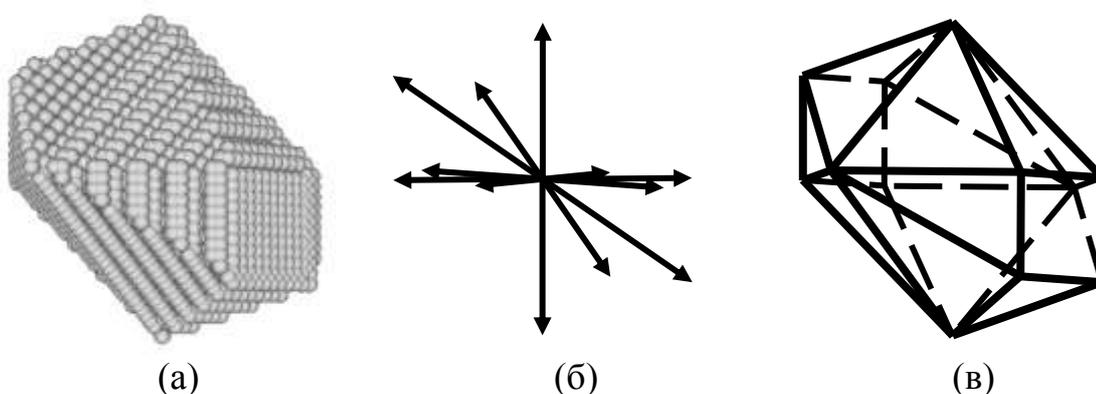


Рис. 4. 3. 30-е координационное окружение (а), нормированная звезда  $st_G$  (б) и многогранник роста  $Pol_G$  (в) в гипотетическом периодическом графе  $G$

Таблица 4. 1. Гипотетический периодический граф связности  $G$

| Тип $i$ и координаты исходной вершины | Число ребер $nr(i)$ | Тип соседней вершины $t(i, j)$ | Индексы трансляций $\mathbf{h}(i, j)$ |     |     |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-----|-----|
|                                       |                     |                                | $h$                                   | $k$ | $l$ |
| 1<br>(0,0,0)                          | 3                   | 2                              | 0                                     | 0   | 0   |
|                                       |                     | 3                              | 1                                     | 0   | 0   |
|                                       |                     | 2                              | 0                                     | 1   | 0   |
| 2<br>(0.5,0.5,0)                      | 4                   | 1                              | 0                                     | 0   | 0   |
|                                       |                     | 1                              | 0                                     | -1  | 0   |
|                                       |                     | 3                              | 0                                     | 0   | 0   |
|                                       |                     | 3                              | 0                                     | 0   | 1   |
| 3<br>(0,0.5,0.5)                      | 3                   | 1                              | -1                                    | 0   | 0   |
|                                       |                     | 2                              | 0                                     | 0   | 0   |
|                                       |                     | 2                              | 0                                     | 0   | -1  |

#### 4.2.3. Спектры многогранников роста реальных кристаллических структур, полученные накладыванием ограничений на граф связности

Кристаллической структуре молекулярного кристалла можно поставить в соответствие разбиение пространства на молекулярные полиэдры Вороного-Дирихле [93,95]. Как было показано выше, разбиение пространства задает граф связности  $G$ . Для этого выберем произвольным образом внутри всех трансляционно-независимых молекулярных полиэдров по одной вершине графа и размножим полученные вершины с помощью решетки трансляций  $L$  кристаллической структуры. Вершины будем считать соединенными ребром, если соответствующие им молекулярные полиэдры имеют хотя бы одну общую грань. Так как граф связности  $G$  периодический, ему будет соответствовать многогранник послойного роста  $Pol_G$ .

Если рассматривать послойный рост как модель кристаллообразования, то можно отметить два очевидных факта. Во-первых, присоединение очередной молекулы к затравке может происходить только при условии того, что соответствующая этой молекуле вершина графа  $G$  имеет ребро хотя бы с одной вершиной молекул затравки. Во-вторых, указанное усло-

вие является необходимым, но не достаточным. Молекула, соответствующая вершина графа  $G$  которой имеет ребро с вершинами затравки, может и не присоединиться к затравке на очередном шаге. Поэтому имеет смысл рассмотреть возможные подграфы графа связности  $G$  и соответствующие этим подграфам многогранники роста.

Например, можно построить подграфы графа  $G$ , вводя ограничение на ребра графа по величине энергии взаимодействия соответствующих молекул, или, учитывая, что энергия связи пары соседних молекул, как правило, пропорциональна суммарной площади соприкосновения полиэдров Вороного-Дирихле этих молекул, по величине площади соприкосновения. То есть вершины графа при таком подходе соединены ребром, только если суммарная площадь соприкосновения соответствующих молекулярных полиэдров (площадь граничной поверхности) больше некоторого критического значения. Варьируя величину этого критического значения, получаем семейство  $G_S \subset G$  подграфов графа связности  $G$ , а, значит, и семейство соответствующих многогранников роста  $Pol_{G_S}$ . Это семейство получило название спектра многогранников послойного роста кристаллической структуры.

Спектр многогранников послойного роста можно рассматривать как некоторую интегральную характеристику молекулярной упаковки кристаллической структуры. С другой стороны, сравнение спектра многогранников послойного роста с реальной формой кристаллов может быть использовано для выявления структурообразующих молекулярных контактов.

В качестве примера рассмотрим спектры многогранников послойного роста двух полиморфных модификаций кристаллической серы  $S_8$ .

Из Кембриджской Базы Структурных Данных [23] моноклинная кристаллическая модификация молекулярной серы  $S_8$  (рефкод FURHUV01)

[440] описывается структурным классом  $P2/c, Z = 4(2,2)$ , т.е. имеются две кристаллографически независимые молекулы (назовем их условно  $A$  и  $B$ ). Молекулы  $A$  занимают частные позиции на осях второго порядка, для которых  $x = 0$ . Молекулы  $B$  также занимают частные позиции, но на других осях второго порядка, для которых  $x = 0.5$  (см. рис. 4.4).

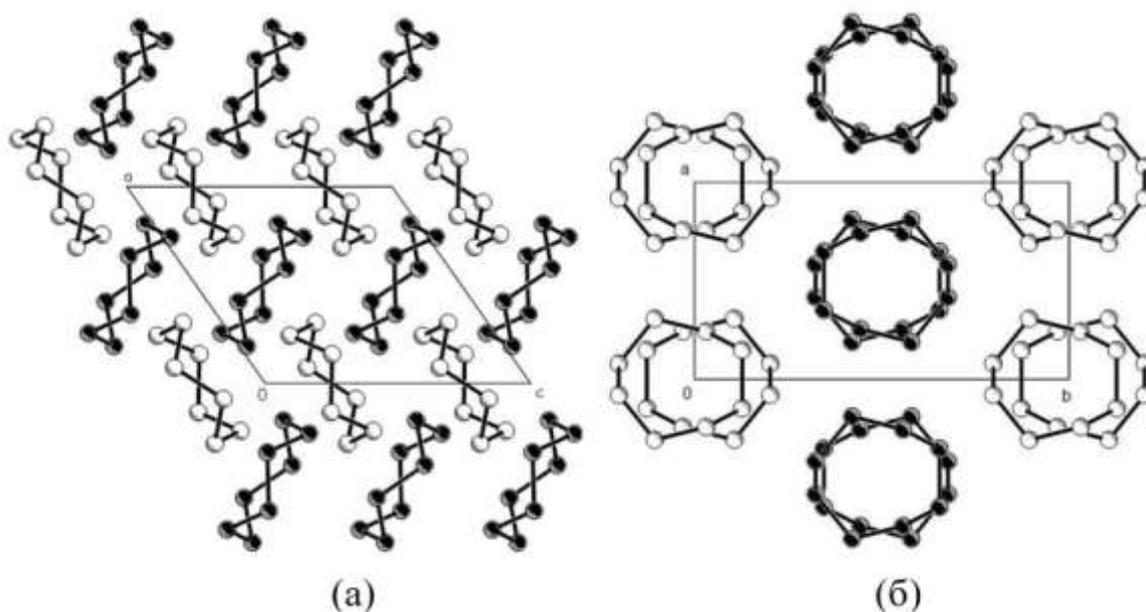


Рис. 4.4. Проекция кристаллической структуры моноклинной серы  $S_8$  вдоль оси  $b$  (а), вдоль оси  $c$  (б)

Ромбическая модификация (рефкод FURHUV) реализована в структурном классе  $Fddd, Z = 16(2)$  [441]. В отличие от моноклинной модификации, где имеется две системы кристаллографически независимых молекул, в ромбической модификации все молекулы кристаллографически эквивалентны. Все они располагаются на поворотных осях второго порядка, ориентированных вдоль оси  $Z$ . Проекция кристаллической структуры вдоль оси  $c$  и вдоль кристаллографического направления  $(110)$  представлены на рис 4.5.

В кристаллической структуре моноклинной серы имеются геометрические слои, состоящие либо только из молекул  $A$ , либо только из молекул  $B$ . Слои ориентированы параллельно координатной плоскости  $xOy$  и состоят из молекулярных столбов, ориентированных вдоль оси  $c$  (рис. 4.4).

Так же как и в моноклинной модификации, все молекулы  $S_8$  ромбической модификации объединяются в столбы за счёт межмолекулярного взаимодействия. Но если, в моноклинной модификации все столбы (и *A* и *B* типов) ориентированы параллельно друг другу, то в ромбической модификации столбы параллельны друг другу только в пределах четных или нечетных молекулярных слоев (рис. 4.5).

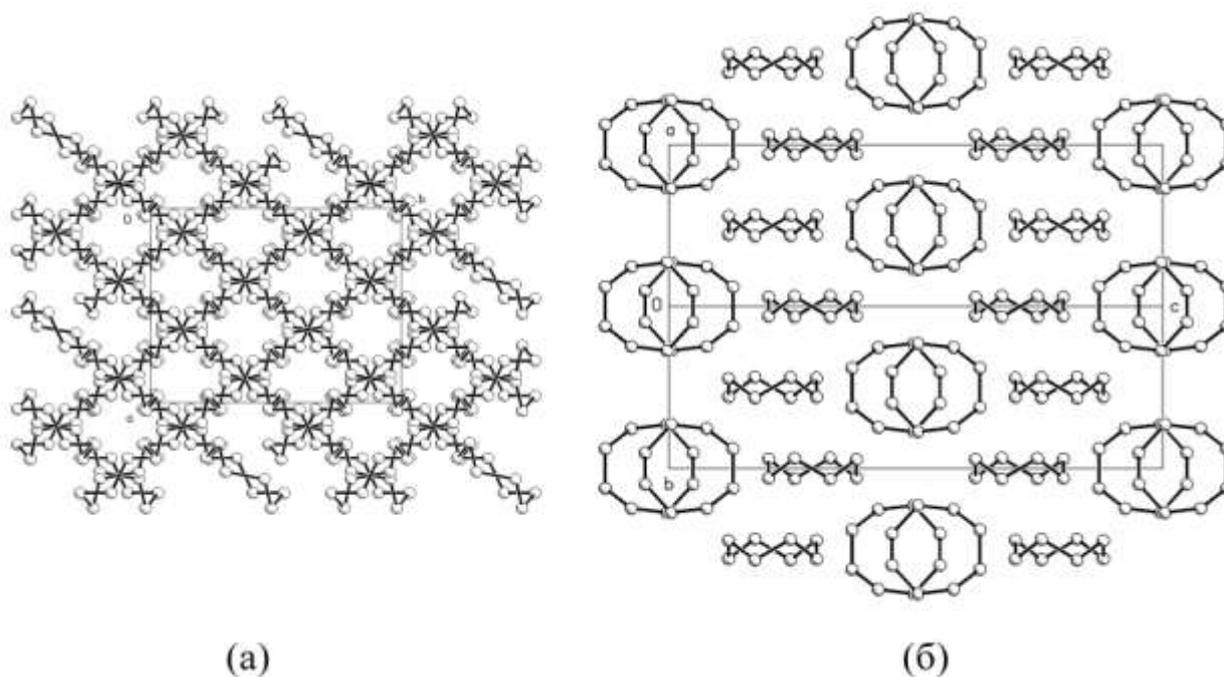


Рис. 4.5. Проекция кристаллической структуры ромбической серы  $S_8$  вдоль оси *c* (а) и вдоль кристаллографического направления (110) (б)

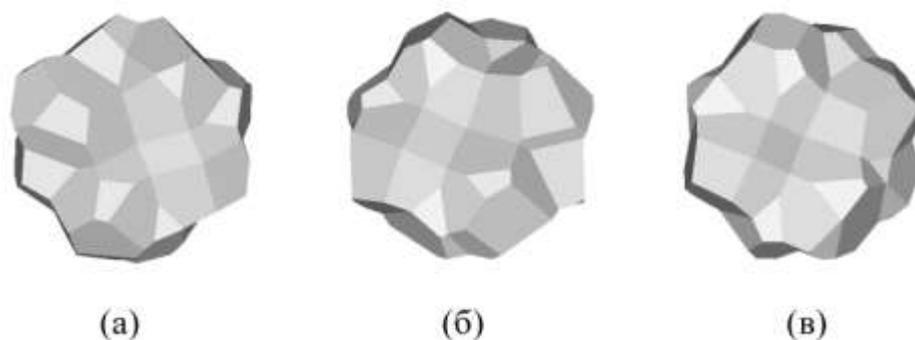


Рис. 4. 6. Полиэдры Дирихле молекул *A*-типа (а) и *B*-типа (б) моноклинной модификации, а также молекулы ромбической модификации (в) кристаллической серы  $S_8$

Таблица 4. 2. Характеристики граничных поверхностей упаковочных полиэдров молекул\* моноклинной серы S<sub>8</sub>

| Базисная молекула | Соседняя молекула | Преобразование симметрии соседней молекулы       | Площадь ГП (Å <sup>2</sup> ) | Площадь ГП (%) |
|-------------------|-------------------|--|------------------------------|----------------|
| 1                 | 2                 | 3  | 4                            | 5              |
| A                 | A                 | $-x, -y, -z$<br>$-x, -y, -z + 1$                 | 37.8                         | 17.8           |
|                   | A                 | $-x - 1, -y, -z$<br>$-x + 1, -y, -z + 1$         | 17.1                         | 8.0            |
|                   | B                 | $x, y, z$<br>$x - 1, y, z$                       | 14.2                         | 6.7            |
|                   | B                 | $-x, -y - 1, -z$<br>$-x + 1, -y - 1, -z + 1$     | 13.4                         | 6.3            |
|                   | B                 | $-x, -y, -z$<br>$-x + 1, -y, -z + 1$             | 8.9                          | 4.2            |
|                   | B                 | $x, y + 1, z$<br>$x - 1, y + 1, z$               | 7.5                          | 3.5            |
|                   | A                 | $x - 1, y, z$<br>$x + 1, y, z$                   | 7.5                          | 3.5            |
| B                 | B                 | $-x + 1, -y - 1, -z$<br>$-x + 1, -y - 1, -z + 1$ | 36.7                         | 17.3           |
|                   | B                 | $-x, -y - 1, -z$<br>$-x + 2, -y - 1, -z + 1$     | 16.1                         | 7.6            |
|                   | A                 | $x, y, z$<br>$x + 1, y, z$                       | 14.2                         | 6.7            |
|                   | A                 | $-x, -y - 1, -z$<br>$-x + 1, -y - 1, -z + 1$     | 13.4                         | 6.3            |
|                   | B                 | $x - 1, y, z - 1$<br>$x + 1, y, z + 1$           | 9.4                          | 4.4            |
|                   | A                 | $-x, -y, -z$<br>$-x + 1, -y, -z + 1$             | 8.9                          | 4.2            |
|                   | A                 | $x, y - 1, z$<br>$x + 1, y - 1, z$               | 7.5                          | 3.5            |

\* - координаты атомов изменены на вектор (0, -1, 0) по сравнению с координатами структуры FURHUV01 из банка структурных данных.

Молекулярные полиэдры Дирихле для молекул обеих модификаций, рассчитанные по алгоритму [95], представлены на рис. 4.6. Основные характеристики этих полиэдров, включающие преобразования симметрии, которыми связаны молекулы, имеющие с исходной молекулой контакт, а также суммарную площадь соприкосновения соответствующих соседних молекулярных полиэдров, представлены в таблицах 4.2 и 4.3. Спектры многогранников роста и их топологические характеристики показаны в таблице 4.4.

Рассмотренные кристаллохимические особенности показывают, что молекулярные упаковки двух модификаций кристаллической серы не только отличаются симметрией (моноклинная и ромбическая), но и имеют принципиальные отличия во взаимном расположении молекул  $S_8$ . К тако-

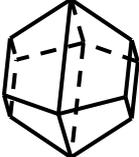
Таблица 4. 3. Характеристики граничных поверхностей упаковочных полиэдров молекул \* ромбической серы  $S_8$

| Преобразование симметрии соседней молекулы   | Площадь ГП ( $\text{\AA}^2$ ) | Площадь ГП (%) |
|--|-------------------------------|----------------|
| $-x, -y, -z$<br>$-x - 0.5, -y - 0.5, -z$   | 37.9                          | 17,8           |
| $x - 0.5, -y - 0.25, -z + 0.25$<br>$x + 0.5, -y - 0.25, -z + 0.25$   | 15.8                          | 7,5            |
| $-x, y - 0.75, z - 0,75$<br>$-x, y + 0.25, z - 0,75$<br>$-x, y - 0.75, z + 0,25$<br>$-x, y + 0.25, z + 0,25$ | 12.4                          | 5.9            |
| $x, -y - 0.25, -z - 0.25$  | 10.4                          | 4.8            |
| $x, -y + 0.25, -z + 0.25$<br>$x, -y - 0.75, -z + 0.25$   | 9.8                           | 4.6            |
| $x - 0.5, y + 0.5, z$<br>$x + 0.5, y - 0.5, z$   | 9.1                           | 4.3            |
| $-x - 1, -y, -z$<br>$-x + 0.5, -y - 0.5, -z$   | 3.3                           | 1.6            |

\* - координаты атомов изменены на вектор (-1,0,0) по сравнению с координатами структуры FURHUV из банка структурных данных.

му же выводу приводит и анализ спектров многогранников роста, так как спектры моноклинной и ромбической модификаций практически не имеют ничего общего (см. табл. 4.4).

Таблица 4.4. Спектры многогранников роста моноклинной и ромбической модификаций кристаллической серы  $S_8$

| Моноклинная модификация |   |   |   |   |   |
|-------------------------|---|---|---|---|---|
| $S_{\min} (\text{Å}^2)$ | 7.5   | 8.9   | 9.4   | 13.4  | 14.3  |
| Спектр                  |    |    |    |    |    |
| Число граней            | 10  | 14  | 20  | 20  | 9   |
| Число вершин            | 20  | 30  | 40  | 44  | 18  |
| Число ребер             | 12  | 18  | 22  | 26  | 12  |
| Ромбическая модификация |   |   |   |   |   |
| $S_{\min} (\text{Å}^2)$ | 3.3   | 9.1   | 9.8   | 10.4  | 12.4  |
| Спектр                  |  |  |  |  |  |
| Число граней            | 16  | 18  | 22  | 28  | 14  |
| Число вершин            | 33  | 28  | 48  | 48  | 30  |
| Число ребер             | 19  | 12  | 28  | 22  | 18  |

#### 4.2.4. Оценка устойчивости молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах

Интерес к изучению молекулярных агломератов - конечных или бесконечных совокупностей наиболее прочно связанных молекул - объясняется тем, что они или их части могут сохраняться в растворах или расплавах, а также при фазовых переходах или твердофазных реакциях [15]. Традиционно исследование молекулярных агломератов начинается с моделирования различных вариантов взаимного расположения ансамблей молекул, например, с использованием молекулярной динамики, метода Монте-Карло или генетического алгоритма [442-445]. С помощью этих методов удается рассчитать возможные варианты агломераций небольших по объему жестких молекул, как правило, с целью исследования на этой основе особенностей строения и свойств жидкостей.

Для больших и конформационно подвижных молекул моделирование агломератов в рамках этих традиционных подходов сталкивается с рядом принципиальных трудностей. Так, например, возможность конформационных подвижек требует учета не только межмолекулярного, но и внутримолекулярного взаимодействия, что предъявляет высокие требования к точности используемого силового поля и корректности в учете взаимодействий. Это приводит к существенному увеличению трудоемкости процесса моделирования с точки зрения компьютерного времени.

С другой стороны, при исследовании процессов растворения, плавления или кристаллизации нет необходимости исследования устойчивости всех возможных для заданных молекул агломератов. Интересным представляется рассмотрение молекулярных агломератов (конечных или бесконечных), которые реализуются в кристаллической структуре, и могут, при определенных условиях, сохраняться в растворах или расплавах. Кроме того, моделирование агломератов, обладающих определенной симметрией, может быть использовано как один из этапов генерации кристаллических структур, например, в рамках метода дискретного моделирования

молекулярных упаковок (см. главу 3). В связи с этим, интерес представляет исследование распространенности и устойчивости тех или иных типов агломератов в различных структурных классах, начатое в работах П.М.Зоркого с соавторами (см. например [415,437,446]).

Существование в кристалле молекулярного агломерата предполагает наличие в нем сильного взаимодействия соседствующих молекул, которое вносит значительный вклад в общую энергию кристаллической структуры, называемое эффективным контактом молекула-молекула (М-М) [320]. Однако сильное межмолекулярное взаимодействие в агломерате не всегда свидетельствует о его устойчивости вне кристаллической структуры. В большей степени эту устойчивость характеризует жесткость контакта [437], определяемая не столько величиной энергии взаимодействия М-М, сколько наличием достаточно высоких потенциальных барьеров, препятствующих существенному изменению взаимного расположения и ориентации молекул, образующих контакт, в отсутствие взаимодействия молекул этой пары с другими молекулами кристаллической структуры. Очевидное существование глобального или локального минимума энергии межмолекулярного взаимодействия кристаллической структуры в целом не всегда свидетельствует о существовании аналогичных минимумов энергии парного взаимодействия М-М даже для эффективных контактов.

Для оценки жесткости контактов М-М в уже исследованных кристаллических структурах в работе [447<sup>a</sup>] предлагается алгоритм, основанный на оценке степени геометрических изменений взаимного расположения контактирующих молекул, возникающих при минимизации энергии их взаимодействия. Существование в кристаллической структуре жесткого контакта или системы жестких контактов означает существование соответствующего устойчивого агломерата.

Взаимное расположение контактирующих молекул в кристалле определяется зачастую не столько взаимодействием этих молекул, сколько их общим окружением другими молекулами. В изолированном состоянии,

без учета влияния кристаллического поля, при минимизации энергии такая пара молекул может претерпевать значительные изменения взаимного расположения по сравнению с кристаллом. Будем считать контакт М-М в кристалле жестким, если минимизация энергии взаимодействия этих молекул путем изменения положения и ориентации одной из молекул не приводит к существенному изменению взаимного расположения этих молекул.

Набор межмолекулярных контактов исходной молекулы, которые целесообразно проверять на жесткость, очевидно, ограничен первой координационной сферой этой молекулы. Координационное окружение молекулы можно определить либо анализируя кратчайшие межмолекулярные расстояния всех атомов этой молекулы [437], либо построением молекулярного полиэдра Вороного-Дирихле этой молекулы [95]. Однако если учесть, что жесткий контакт должен быть достаточно сильным, можно ограничиться расчетом и сравнительным анализом энергий парного взаимодействия исходной молекулы со всеми молекулами в кристалле, попадающими в некоторую окрестность исходной молекулы. Например, можно рассчитать энергию взаимодействия со всеми молекулами, геометрические центры которых находятся в той же элементарной ячейке, что и исходная молекула, а так же во всех ячейках, имеющих с этой ячейкой хотя бы одну общую точку. Если абсолютная величина энергии межмолекулярного взаимодействия меньше некоторого заданного значения, то контакт не исследуется на жесткость.

Для вычисления энергии взаимодействия М-М в рассматриваемом алгоритме используется атом-атомное приближение, согласно которому  $U_{M-M} = \sum_{i,j} \varphi_{ij}$ , где атом-атомный потенциал  $\varphi_{ij} = -A_{ij}r_{ij}^{-6} + B_{ij} \exp(-C_{ij}r_{ij})$ ,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  – параметры взаимодействия  $i$ -го атома первой молекулы с  $j$ -ым атомом второй молекулы, определяемые типами этих атомов. Следует отметить, что приведенный потенциал не учитывает специфические взаимодействия (водородные связи, галоген-галоген взаимодействия и т.п.),

однако при необходимости он может быть дополнен другими потенциалами, например, потенциалом, отвечающим за электростатическое взаимодействие остаточных зарядов на атомах.

При минимизации энергии взаимодействия молекул считаем, что исходная молекула остается неподвижной, а вторая имеет шесть степеней свободы, то есть взаимное расположение молекул описывается шестью параметрами:  $x_c, y_c, z_c$  - координаты вектора, соединяющего геометрические центры молекул, и  $\theta, \varphi, \psi$  - эйлеровы углы, определяющие ориентацию второй молекулы. Таким образом, энергия взаимодействия для двух молекул является функцией шести переменных  $U = U(x_c, y_c, z_c, \theta, \varphi, \psi)$ . Минимизация энергии межмолекулярного взаимодействия производится методом наискорейшего спуска.

Количественное сравнение геометрии уточненной и исходной пар молекул фактически является количественной оценкой жесткости контакта. В качестве такой количественной оценки выступает критерий Зоркого [448]. Он представляет собой, в нашем случае, минимизированное среднеквадратичное отклонение соответствующих атомов уточненной и исходной пар молекул

$\sigma = ((1/N) \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i')^2)^{1/2}$ , где  $N$  – общее число атомов в

паре молекул,  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_i'$  - радиус-векторы  $i$ -ых атомов. Минимизация  $\sigma$  проводится методом наискорейшего спуска, при этом геометрические центры исходной и уточненной моделей совмещаются.

На основе рассмотренного алгоритма разработан комплекс компьютерных программ для ПЭВМ типа *IBM PC*. Апробация программы проведена на кристаллических структурах, исследованных ранее методом рентгенструктурного анализа. Кристаллографические данные о структурах взяты в Кембриджской базе структурных данных [23].

Анализ жесткости всех эффективных контактов исходной молекулы в кристалле позволяет выявить возможные устойчивые агломераты. Рас-

смотрим примеры таких молекулярных агломератов, выявленных с использованием рассмотренного алгоритма. В таблице 4.5 приводятся результаты исследования жесткости межмолекулярных контактов трех кристаллических структур. Первый столбец таблицы содержит краткие сведения о кристаллических структурах: рефкод структуры в КБСД, структурный класс и ссылка на рентгеноструктурное исследование. Далее указаны преобразования симметрии, связывающие исходную молекулу со вторыми молекулами в контактах. Для каждого исследованного контакта М-М начальная  $E_0$  и минимизированная  $E$  энергии межмолекулярного взаимодействия приведены в 4-ом и 5-ом столбцах. Далее приведен критерий различия  $\sigma$  исходной и уточненной пар молекул. Заметно меньше этот критерий для тех контактов, которые участвуют в агломерации молекул (в табл. 4.4 такие значения критериев выделены жирно). В последнем столбце таблицы указаны выявленные в данных кристаллических структурах молеку-

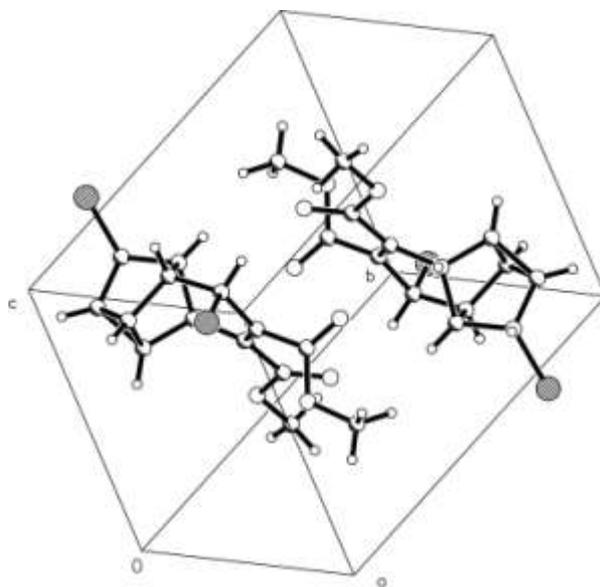


Рис. 4. 7. Перспективный вид устойчивого димера  $\bar{1}, Z = 2$ , выявленного в кристаллической структуре CMDCN

лярные агломераты, номенклатура которых дается по [415].

Жесткость контакта двух молекул, связанных центром инверсии, равносильна наличию устойчивого димера  $\bar{1}, Z = 2$ . Так в кристаллической

структуре CMDCN [449] малое значение  $\sigma=0,13 \text{ \AA}$  для контакта двух молекул, связанных центром инверсии с координатами  $(1/2,1/2,1/2)$  указывает на жесткость этого контакта. На рис. 4.7 представлен перспективный вид устойчивого димера, определяемого этим контактом.

В кристаллах, обладающих винтовой осью симметрии 2-го порядка,

Таблица 4. 5. Результаты исследования жесткости молекулярных контактов трех кристаллических структур

| Рефкод,<br>структурный<br>класс, ссылка      | Операция сим-<br>метрии              | $E_0$ ,<br>$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | $E$ ,<br>$\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ | Крите-<br>рий*<br>$\sigma$ , $\text{\AA}$ | Агломерат                        |
|--|--------------------------------------|--|--|---|----------------------------------|
| CMDCN,<br>$P\bar{1}, Z = 2(1)$ ,<br>[449]    | $1+x, y, z$                          | -4.38  | -4.82                                      | 0.50                                      | Димер<br>$\bar{1}, Z = 2(1)$     |
|  | $x-1, y, z$                          | -4.38  | -4.82                                      | 0.50                                      |                                  |
|  | <b><math>1-x,1-y,1-z</math></b>      | <b>-9.66</b>                                 | <b>-10.68</b>                              | <b>0.13</b>                               |                                  |
|  | $1-x,2-y,-z$                         | -3.22  | -5.98                                      | 1.65                                      |                                  |
|  | $1-x,2-y,1-z$                        | -8.43  | -10.52                                     | 0.67                                      |                                  |
|  | $2-x,1-y,1-z$                        | -3.18  | -10.64                                     | 2.45                                      |                                  |
|  | $2-x,2-y,-z$                         | -3.24  | -5.98                                      | 1.71                                      |                                  |
| BERLIT,<br>$P2_1/c, Z = 4(1)$ ,<br>[450]     | $-1+x, y, z$                         | -3.95  | -5.53                                      | 1.37                                      | Цепь<br>$P_{c(y)}2_1, Z = 2(1)$  |
|  | $1+x, y, z$                          | -3.95  | -6.81                                      | 2.16                                      |                                  |
|  | <b><math>1-x,-0.5+y,0.5-z</math></b> | <b>-8.43</b>                                 | <b>-8.64</b>                               | <b>0.08</b>                               |                                  |
|  | <b><math>1-x,0.5+y,0.5-z</math></b>  | <b>-8.43</b>                                 | <b>-8.64</b>                               | <b>0.08</b>                               |                                  |
|  | $1-x,-y,1-z$                         | -8.61  | -9.09                                      | 0.41                                      |                                  |
| BUHDUD,<br>$P2_12_12_1, Z = 4(1)$ ,<br>[451] | $x, y, -1+z$                         | -5.05  | -12.81                                     | 2.21                                      | Слой<br>$P_{l(xy)}2_1, Z = 2(1)$ |
|  | $X, y, 1+z$                          | -5.05  | -13.03                                     | 2.17                                      |                                  |
|  | $-0.5+x,0.5-y,-z$                    | -5.28  | -14.12                                     | 2.10                                      |                                  |
|  | $0.5+x,0.5-y,-z$                     | -5.28  | -14.08                                     | 1.89                                      |                                  |
|  | <b><math>0.5-x,1-y,-0.5+z</math></b> | <b>-8.17</b>                                 | <b>-8.30</b>                               | <b>0.14</b>                               |                                  |
|  | <b><math>0.5-x,1-y,0.5+z</math></b>  | <b>-8.17</b>                                 | <b>-8.30</b>                               | <b>0.14</b>                               |                                  |
|  | <b><math>1.5-x,1-y,-0.5+z</math></b> | <b>-12.45</b>                                | <b>-13.39</b>                              | <b>0.22</b>                               |                                  |
|  | <b><math>1.5-x,-y,1.5+z</math></b>   | <b>-12.45</b>                                | <b>-13.39</b>                              | <b>0.22</b>                               |                                  |

\* - критерий несоответствия рассчитан только по первородным атомам довольно частым явлением можно считать наличие цепей  $P_c2_1, Z = 2$ . Так, например, в структуре BERLIT [450] два симметрически эквивалентных контакта молекул, связанных осью  $2_1$ , характеризуются значением  $\sigma=0,08 \text{ \AA}$ . Определяемый этой парой контактов агломерат представляет собой бес-

конечную цепь  $P_{c(Y)}2_1, Z = 2$ . На рис. 4.8 представлена проекция этой цепи вдоль кристаллографической оси  $c$ , изображены только неводородные атомы.

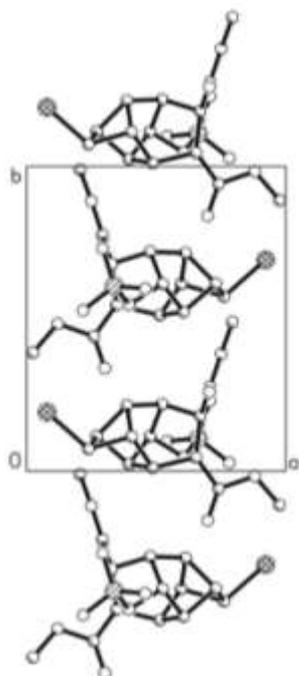


Рис. 4. 8. Проекция цепи  $P_{c(Y)}2_1, Z = 2$  вдоль оси  $c$  в кристаллической структуре BERLIT; изображены только неводородные атомы

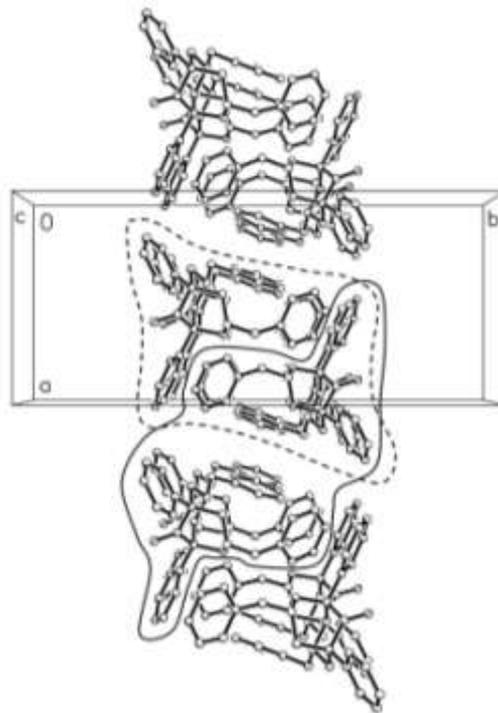


Рис. 4. 9. Кристаллическая структура BUNDUD. Перспективный вид слоя  $P_{l(XZ)}2_1, Z = 2$  вдоль оси  $c$ ; изображены только неводородные атомы

В кристаллической структуре BUNDUD [451] удается выделить две пары жестких контактов молекул, связанных соответственно двумя осями  $2_1$ , параллельными оси  $c$  кристалла ( $\sigma=0,14 \text{ \AA}$  и  $\sigma=0,22 \text{ \AA}$  соответственно). Каждая из этих пар контактов определяет цепь  $P_{c(Z)}2_1, Z = 2$ , аналогичную цепи, рассмотренной выше. Так как оси  $2_1$ , соответствующие этим цепям, отстоят друг от друга на половину трансляции вдоль  $a$ , возникает устойчивый слой  $P_{l(XZ)}2_1, Z = 2$ . Перспективный вид этого слоя представлен на рис. 4.9, в молекулах, образующих слой, изображены только неводородные атомы. Сплошной и штриховой замкнутыми линиями выделены две устойчивые цепи  $P_{c(X)}2_1, Z = 2$ , образующие указанный молекулярный слой.

Антипараллельное наложение слоев  $P_{l(XZ)}2_1, Z = 2$  дает кристаллическую структуру BUHDUD в целом, реализованную в структурном классе  $P2_12_12_1, Z = 4(1)$ .

#### 4.2.5. Многогранники послойного роста, полученные кластеризацией

Как отмечено выше, зачастую раствор, расплав или газообразная фаза, из которых формируется кристалл, может содержать достаточно жестко связанные молекулярные агломераты. Будем называть эти агломераты кластерами, если они могут участвовать в процессе кристаллообразования как единые образования. Объединение в кристаллической структуре отдельных молекул в кластеры, очевидно, приводит к необходимости перезада- ния графа связности и, как следствие, пересчета соответствующего много- гранника роста.

Рассмотрим предложенный подход (назовем его кластеризацией) на примере моноклинной и ромбической модификаций кристаллической се- ры, рассмотренных выше.

Анализируя площади граничных поверхностей полиэдров Дирихле моноклинной модификации (табл. 4. 2), можно предположить, что кластер могут образовывать две молекулы типа  $A$ , имеющие один из двух эквива- лентных контактов с площадью граничной поверхности  $37.8 \text{ \AA}^2$  (например, исходная молекула  $A$  с молекулой, полученной из нее преобразованием  $-x, -y, -z$ ). Второй кластер образуется аналогично из молекул типа  $B$ , имеющих контакт, соответствующий площади граничной поверхности  $36.7 \text{ \AA}^2$  (например, исходная молекула  $B$  с молекулой, полученной из нее пре- образованием  $-x+1, -y-1, -z$ ). Многогранник роста упаковки таких кла- стеров представлен на рис. 4.10 (а).

В ромбической модификации можно построить аналогичный кластер из молекул, имеющих контакт с площадью граничной поверхности  $37.8 \text{ \AA}^2$  (например, исходная молекула с молекулой, полученной из нее преобразо-

ванием  $-x, -y, -z$ ). Соответствующий многогранник послойного роста, представлен на рис. 4.10 (б).

В качестве другого примера применения кластеризации рассмотрим ионный кристалл поваренной соли [452<sup>a</sup>].

Исследования геометрии свободных кластеров, проведенные группой авторов [453], показывают, что в свободном состоянии может существовать относительно малый незаряженный кластер  $(\text{NaCl})_4$  с формой, близкой к кубической, устойчивость которого подтверждена на основе теоретических расчетов, проведенных методом молекулярной динамики. Методы газовой электронографии, примененные к простейшим соединениям галогенидов щелочных металлов, показали (см., например, [454]), что

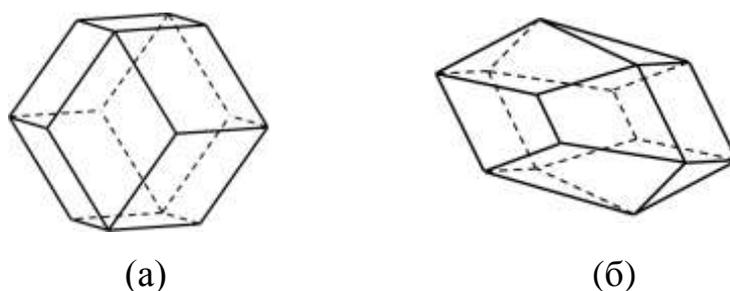


Рис. 4. 10. Многогранники послойного роста упаковки кластеров, состоящих из centrosymmetric димеров, для моноклинной (а) и ромбической (б) модификаций кристаллической серы  $S_8$

в их парах содержатся как двухатомные ( $\text{NaCl}$  – мономерные диполи), так и димерные элементарные кластеры  $(\text{NaCl})_2$ , представляющие собой искаженный квадрат. Авторами работ [453,454] также указывается, что в случае высокосимметричной фазы, кристаллическое поле, действуя на искаженные кластеры, может «исправить» их форму до образования элементарной кубической ячейки.

В работе [453] также приводятся экспериментальные рентгеновские спектры поглощения хлора для свободных кластеров разного размера  $\{ \text{NaCl}, (\text{NaCl})_2, (\text{NaCl})_3, (\text{NaCl})_4 \}$ , которые неявно указывают на то, что до разделения в пучке газовой фазы вещества поваренной соли присутствуют все обсуждаемые выше кластерные формы.

В работе [452<sup>a</sup>] проведен анализ послойного роста для нейтральных кластеров  $(\text{NaCl})_m$  ( $m=1, 2, 3, 4$ ), а также для отдельных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . В случае  $m=1$  в качестве кластеров выступают диполи  $\text{NaCl}$ . При  $m=2$  кластером является димер  $(\text{NaCl})_2$ , составленный из двух диполей, ионы которых образуют квадрат. Дипольный тример с формулой  $(\text{NaCl})_3$  образует плотную упаковку, соответствующую структуре поваренной соли только, если в качестве второго независимого кластера добавить диполь  $\text{NaCl}$ . И наконец, кластер  $(\text{NaCl})_4$  представляет собой куб, сторона которого вдвое меньше параметра кристаллической решетки поваренной соли. Для каждого случая был рассчитан граф связности, а по нему - многогранник роста. В таблице 4.5 представлены все эти многогранники.

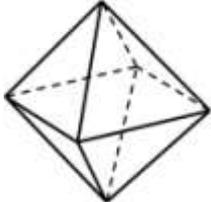
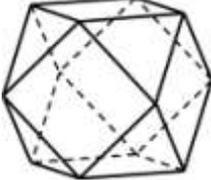
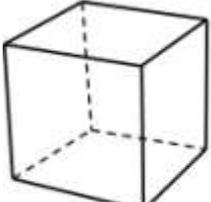
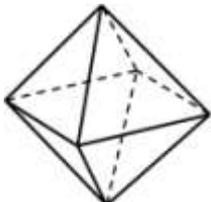
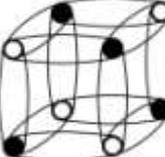
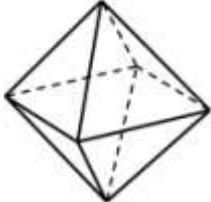
Учитывая, что реальная форма кристаллов поваренной соли представляет собой куб, с точки зрения рассмотренного подхода, наиболее вероятной кластерной формой, приводящей к реальному полиэдру в виде куба, является плоский димер  $(\text{NaCl})_2$ .

#### 4.3. Послойный рост случайных графов

Если рассматривать послойный рост в качестве простейшей, чисто геометрической модели кристаллообразования, естественным расширением этого подхода является включение в процесс формообразования элементов случайности. Фактор случайности, очевидно, присутствует в любом реальном процессе роста кристаллов. Например, габитус кристалла зависит от концентрации и характера примесей в среде (в паре, растворе или расплаве) в которой происходит кристаллизация. Оказывают влияние на скорости роста граней, а значит и на форму роста, вероятности появления на гранях роста дефектов. Для того чтобы попытаться смоделировать формообразование в условиях наличия случайных факторов, мы исследовали

процесс послойного роста в случайных графах связности [455<sup>a</sup>]. Рассмотрим сначала, как можно построить случайный граф.

Таблица 4. 5. Многогранники послойного роста кристаллической структуры поваренной соли, полученные методом кластеризации

| $m$ | Формула кластера                             | Геометрия кластера  | Многогранник роста  |
|-----|--|---|---|
| 0   | Отдельные ионы $\text{Na}^+$ и $\text{Cl}^-$ |    |    |
| 1   | $\text{NaCl}$                                |    |    |
| 2   | $\text{NaCl}_2$                              |  |   |
| 3   | $\text{NaCl}_3 + \text{NaCl}$                |  |  |
| 4   | $\text{NaCl}_4$                              |  |  |

#### 4.3.1. Построение случайного графа.

Каждый периодический граф  $G_{per}$  порождает семейство случайных графов  $G_{irr}$ . Множество вершин любого графа  $G \in G_{irr}$  совпадает с множеством вершин графа  $G_{per}$ , а каждое ребро  $l$  графа  $G_{per}$  может, как присут-

ствовать, так и отсутствовать в графе  $G$ . Вероятность появления ребра  $l$  равна  $p(l)$ . Распределение вероятностей предполагается периодическим, то есть достаточно задать  $p(l)$  на множестве ребер из фундаментальной области графа  $G_{per}$ .

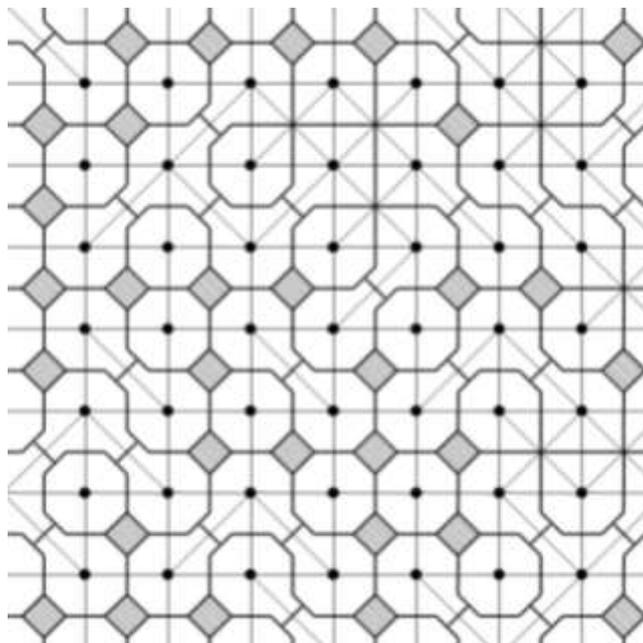


Рис. 4. 11. Фрагмент аперидической упаковки замкнутых фигур в плоскости (границы фигур изображены жирными линиями; заштрихованные квадраты - пустоты) и соответствующий ей случайный граф с вероятностью  $p = 0.3$  (вершины графа – точки внутри фигур; тонкие линии – ребра графа).

В качестве простейшего примера такого случайного графа  $G$  в двумерном случае возьмем семейство графов, вершины которого образуют обычную квадратную решетку  $\mathbb{Z}^2$ , в которой любые две соседние по вертикали или горизонтали вершины соединены соответствующим ребром с вероятностью 1, а вершины соседние по диагоналям квадратных элементарных ячеек соединены ребром с вероятностью  $p$ . Вершины построенного таким образом графа могут иметь одно из  $2^4 = 16$  возможных первых окружений с вероятностями  $p^k (1-p)^{4-k}$ ,  $0 \leq k \leq 4$ . Такому графу  $G$  можно поставить в соответствие аперидическую упаковку замкнутых фигур на плоскости. На рис. 4.11 представлен фрагмент упаковки, соответствующей

случайному графу  $G$  с  $p = 0.3$ . Вершины графа – точки внутри фигур. Границы фигур изображены жирными линиями, ребра графа  $G$  – тонкими линиями.

Используя алгоритм, описанный в пункте 4.1.4, разработана программа послойного роста случайного графа  $G$ . Серия компьютерных экспериментов, проведенных с помощью этой программы для различных вероятностей  $p$ , позволила предположить, что для случайного графа  $G$  координационная окружность  $eq(n)$  при  $n \rightarrow \infty$  растет самоподобным образом:

$\frac{eq(n)}{n} \rightarrow \Gamma$ . В первой четверти граница роста  $\Gamma$  состоит из двух прямолинейных отрезков  $\gamma_1$  и  $\gamma_3$ , и дуги эллипса  $\gamma_2$  (рис.4.12). На остальные четверти  $\Gamma$  распространяется ось  $4$ , проходящей через начало координат.

Для надежной проверки полученных в компьютерных экспериментах результатов ниже проведем достаточно подробный математический анализ как постановки задачи исследования формы роста предложенных случайных графов, так и ее решения. Чтобы исследовать границу роста  $\Gamma$ , оказалось достаточно рассмотреть ее часть, попадающую в первую четверть, что объясняется симметрией  $\Gamma$ . Кроме того, нетрудно убедиться, что форма роста в первой четверти зависит только от наличия в графе  $G$  ребер между вершинами  $(i, j)$ ,  $(i + 1, j + 1)$  и не зависит от наличия ребер другого типа: между вершинами  $(i, j)$ ,  $(i - 1, j + 1)$ . Поэтому все дальнейшие рассуждения будут проведены только для вершин графа  $G$  в первой четверти, причем учитываться будут только диагональные ребра первого типа.

#### 4.3.2. Вероятностная мера случайных графов

Обозначим  $\xi = (\xi_{ij})$  счетномерную случайную величину. Ее компоненты  $\xi_{ij}$  нумеруются целыми точками положительного квадранта  $\mathbb{Z}_+^2 = \{(i, j) : i, j = 0, 1, 2, \dots\}$  и являются независимыми одинаково распределенными бернуллиевскими случайными величинами с распределением

$$P(\xi_{ij} = 1) = p, P(\xi_{ij} = 0) = q, p + q = 1. \quad (4.3.1)$$

По определению, случайная величина  $\xi$  принимает значения из пространства  $\Omega$  всех числовых последовательностей  $\omega = (\omega_{ij})$ , состоящих из элементов  $\omega_{ij} = 0$  или 1. Бернуллиевскую меру, т.е. меру-произведение вероятностных мер (4.3.1) на пространстве  $\Omega$ , также обозначим  $P$  [456]:

$$P(\xi : \xi_{i_1 j_1} = \omega_{i_1 j_1}, \dots, \xi_{i_n j_n} = \omega_{i_n j_n}) = p^{\Sigma} q^{n-\Sigma},$$

где  $\Sigma = \omega_{i_1 j_1} + \dots + \omega_{i_n j_n}$ .

Рассмотрим множество  $Gr = Gr(\mathbb{Z}_+^2)$  графов  $G$ . Каждый граф  $G$  имеет множество вершин  $V = \mathbb{Z}_+^2$ , и любые две соседние по вертикали или горизонтали вершины соединены соответствующим ребром. Вершины  $(i, j)$  и  $(i+1, j+1)$  могут быть соединены или не соединены ребром – это зависит от выбора графа  $G$ . Графы из  $Gr$  нумеруются точками  $\omega = (\omega_{ij})$  пространства  $\Omega$  с помощью отображения  $\Omega \ni \omega \xrightarrow{G} G(\omega) \in Gr$ . В графе  $G = G(\omega)$  вершины  $(i, j)$  и  $(i+1, j+1)$  соединены диагональю тогда и только тогда, когда  $\omega_{ij} = 1$ . Это отображение позволяет перенести меру  $P$  на множество  $Gr$  случайных графов  $G = G(\xi)$  и, тем самым, задает изоморфизм вероятностных пространств  $(Gr, P) \approx (\Omega, P)$ .

### 4.3.3. Кривая роста

С помощью вероятностной меры  $P$  удается распространить определенное в 4.1 понятие формы роста графа связности на случайные графы  $Gr$ . Формой роста  $\gamma$  графов из  $Gr$  назовем кривую, к которой стремится

$$\frac{eq(n, G)}{n} \text{ при } n \rightarrow \infty \quad (4.3.2)$$

для почти всех графов  $G \in Gr$ , где  $eq(n, G)$  -  $n$ -е координационное окружение, определенное в 4.1. Для простоты в качестве затравки роста будем

брать вершину  $(0,0)$  графа  $G$ , расположенную в начале координат. Используя метрику Хаусдорфа (см. п. 4.1.2) утверждение (4.3.2) можно сформулировать в виде  $\lim_{n \rightarrow \infty} \rho\left(\frac{eq(n, G)}{n}, \gamma\right) = 0$ .

Компьютерный эксперимент, проведенный многократно для различных значений вероятности  $p$ , показал, что граница  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$  (рис. 4.12) состоит из вертикального отрезка  $\gamma_1$  с концами  $(1,0)$ ,  $(1,p)$ , горизонтального отрезка  $\gamma_3$  с концами  $(0,1)$ ,  $(p,1)$  и дуги эллипса  $\gamma_2$ , заключенной между точками  $(1,p)$ ,  $(p,1)$ . Уравнение эллипса имеет вид  $\frac{\delta^2}{p} + \frac{d^2}{q} = 1$ , где  $\delta = x + y - 1$ ,  $d = x - y$ .

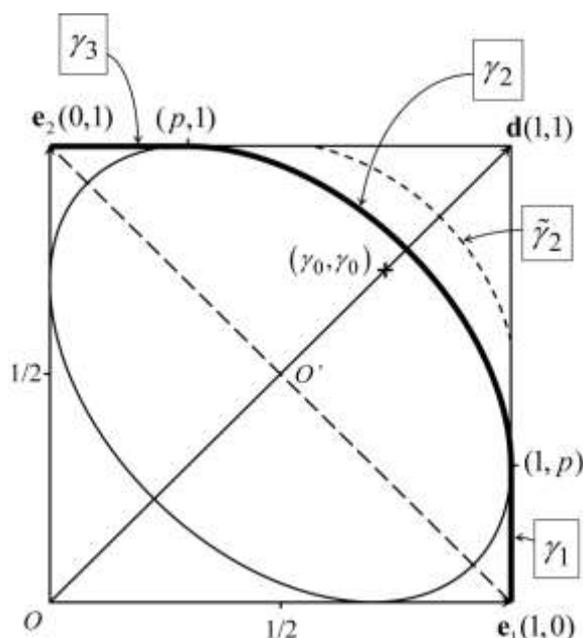


Рис. 4. 12. Структура границы роста  $\Gamma$  в первой четверти, состоящей из двух линейных отрезков  $\gamma_1$ ,  $\gamma_3$  и дуги эллипса  $\gamma_2$

#### 4.3.4. Оценки снизу и сверху формы роста $\gamma$

К каждой вершине графа  $G$ , принадлежащей координационному окружению  $eq(n, G)$  идет, по крайней мере, одна геодезическая цепь длины  $n$ . Если цепь длины  $n$ , составленная из вершин графа  $G$ , не является геодези-

ческой, то ее конечная вершина лежит внутри области, ограниченной  $eq(n, G)$ . Поэтому для оценки снизу формы роста  $\gamma$  можно использовать разработку алгоритмов построения цепей, для которых удастся определить координаты конечных вершин этих цепей. Сами такие алгоритмы будем называть стратегиями.

Например, стратегией  $S_1$  назовем следующий алгоритм построения цепи. Начинаем цепь из точки  $(0,0)$  и будем двигаться по правилу: если из текущей вершины - выходит диагональ, то сдвигаемся на вектор  $\mathbf{d} = (1,1)$ . В противном случае сдвигаемся на вектор  $\mathbf{e}_1 = (1,0)$ . Число диагоналей, через которые пройдет цепь длины  $n$  с вероятностью 1, будет больше, чем  $np - \sqrt{2pqn \ln \ln n}$  (это следует из известных в теории вероятностей законов больших чисел и повторного логарифма). Учитывая что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2pqn \ln \ln n}{n}} = 0$ , получаем, что точка  $(1, p)$  либо лежит на кривой роста  $\gamma$ , либо находится внутри области ограниченной  $\gamma$ . С другой стороны, очевидной оценкой границы  $\gamma$  сверху является единичный квадрат, натянутый на базисные векторы  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$ , который является кривой роста графа  $G$  в случае  $p = 1$  (т.е. когда присутствуют все возможные диагонали). Поэтому делаем вывод, что  $(1, p) \in \gamma$ .

Для доказательства принадлежности кривой роста точки  $(1,0)$  используем более простую стратегию  $S_{01}$ :  $(0,0) \rightarrow (1,0) \rightarrow \dots \rightarrow (n,0)$ . Если для всех  $k < n$  на первых  $k$  шагах использовать стратегию  $S_{01}$ , а на оставшихся  $n-k$  шагах стратегию  $S_1$  получим стратегии, с помощью которых удастся доказать, что весь отрезок  $\gamma_1$  принадлежит кривой роста  $\gamma$ .

Аналогично доказывается, что  $\gamma_3 \in \gamma$ . Для этого используется стратегии  $S_2$  и  $S_{02}$ . Согласно стратегии  $S_2$  сдвиг осуществляется на вектор  $\mathbf{d} = (1,1)$ , если в текущей вершине есть диагональ, и на  $\mathbf{e}_2 = (0,1)$ , если диагонали нет. Стратегия  $S_{02}$ :  $(0,0) \rightarrow (0,1) \rightarrow \dots \rightarrow (0,n)$ .

В настоящее время не удается найти локальные стратегии, определяющие точки эллиптического сектора  $\gamma_2$ , более того, весьма вероятна гипотеза о том, что таких стратегий не существует. Рассмотрим один из методов, дающих нижнюю границу на главной диагонали, то есть для точки  $(\gamma_0, \gamma_0) = \gamma \cap (y = x)$ .

Зададим на множестве  $\mathbb{Z}_2^+$  - вершин графа  $G$  в первой четверти координатной плоскости - линейный порядок  $(i, j) \triangleleft (i_1, j_1)$  двумя условиями:

$$1) i + j < i_1 + j_1; 2) \text{ если } i + j = i_1 + j_1, \text{ то } j < j_1.$$

Начальная  $\triangleleft$ -последовательность имеет вид:

$$(0, 0) \triangleleft (1, 0) \triangleleft (0, 1) \triangleleft (2, 0) \triangleleft (1, 1) \triangleleft (0, 2) \triangleleft \dots$$

Рассмотренный линейный порядок определяет  $\triangleleft$ -стратегию: находим в  $\triangleleft$ -последовательности первую вершину  $(i, j)$ , в которой есть диагональ, и строим цепь:

$$(0, 0) \xrightarrow{e_1} \dots \xrightarrow{e_1} (i, 0) \xrightarrow{e_2} \dots \xrightarrow{e_2} (i, j) \xrightarrow{d} (i + 1, j + 1).$$

Далее этот шаг стратегии многократно повторяется для ближайшей в  $\triangleleft$ -последовательности вершины, в которой есть диагональ. Следует отметить, что  $\triangleleft$ -стратегия нелокальная, так как допускает цепи сколь угодно большой длины, однако с помощью нее удастся рассчитать координаты конечной вершины, что позволяет оценить значение  $\gamma_0$  снизу:

$$\gamma_0 \geq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} M(p)^{-1}, \text{ где } M(p) = \sum_{n=1}^{\infty} (1-p)^{n(n-1)/2}.$$

Перейдем к методу получения верхней границы. Выберем произвольную вершину  $x = (x_1, x_2) \in \mathbb{Z}_2^+$  и рассмотрим ведущие к ней цепи длиной  $n$ . В максимальном графе  $G_{\max}$ , отвечающем значению  $p = 1$ , их число равно:  $\frac{n!}{(n-x_1)!(n-x_2)!(x_1+x_2-n)!}$ . При этом число диагоналей в цепи

равно  $x_1 + x_2 - n$ . Поэтому для случайного графа математическое ожидание  $\omega(x, n)$  числа путей равно:

$$\omega(x, n) = \frac{n!}{(n-x_1)!(n-x_2)!(x_1+x_2-n)!} p^{x_1+x_2-n}$$

В единичном квадрате, натянутом на векторы  $e_1$  и  $e_2$  выделим верхний треугольник  $T$ , состоящий из точек  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2)$  с координатами  $0 \leq \alpha_1 < 1$ ;  $0 \leq \alpha_2 < 1$ ;  $\alpha_1 + \alpha_2 > 1$ . Введем функцию энтропии:

$$H(\alpha, p) = -(1-\alpha_1)\ln(1-\alpha_1) - (1-\alpha_2)\ln(1-\alpha_2) - (\alpha_1 + \alpha_2 - 1)\ln \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 1}{p}.$$

Неравенства  $H(\alpha, p) < 0$  и  $H(\alpha, p) > 0$  задают в треугольнике  $T$  области  $T^-(p)$  и  $T^+(p)$ , разделяемые кривой  $\tilde{\gamma}_2(p)$  с уравнением  $H(\alpha, p) = 0$ . Если вершина  $x = (x_1, x_2)$  имеет вид  $([n\alpha_1], [n\alpha_2])$ , то функция энтропии позволяет вычислить математическое ожидание числа путей в вершину  $x$ :

$$\omega(x, n) = \exp(nH(\alpha, p) + o(n)). \quad (4.3.3)$$

Для доказательства нужно вычислить предел  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln \omega(x, n)}{n}$ , воспользовавшись равенствами  $n - x_1 = (1 - \alpha_1)n + O(1)$ ,  $n - x_2 = (1 - \alpha_2)n + O(1)$ ,  $x_1 + x_2 - n = (\alpha_1 + \alpha_2 - 1)n + O(1)$  и укороченной формулой Стирлинга  $\ln n! = n \ln n - n + O(\ln n)$ .

Из доказанной формулы (4.3.3) следует, что если  $x \in T^-(p)$ , то существуют зависящие от  $\alpha$  положительные постоянные  $N_\alpha$  и  $C_\alpha$  такие, что

$$\omega(x, n) \leq \exp(-C_\alpha n), \text{ для } n \geq N_\alpha.$$

Таким образом, кривая  $\tilde{\gamma}_2(p)$  дает верхнюю границу в эллиптическом секторе (см. рис.4.12).

Следует заметить, что ни при  $p \rightarrow 0$ , ни при  $p \rightarrow 1$  полученные нижняя и верхняя границы асимптотически не эквивалентны точному значению

нижнюю  $\gamma_0 = \frac{1 + \sqrt{p}}{2}$ . В настоящее время неизвестно как получить более точные границы для эллиптического сектора  $\gamma_2$ .

#### 4.4. Заключение

Введенная в этой главе модель послойного роста разбиений, упаковок и графов может быть использована как простая, чисто геометрическая модель исследования наиболее общих закономерностей кристаллообразования. Введено понятие формы роста и показано, что для периодических структур форма роста всегда представляет собой выпуклый центросимметричный многогранник. Разработан алгоритм расчета многогранника роста по графу соседства.

Изменение условий определения отношения соседства в упаковках, соответствующих реальным кристаллическим структурам, ведет к изменениям графа соседства и, как следствие, к изменению многогранника роста. Полученный таким образом набор многогранников – спектр многогранников роста – можно рассматривать как интегральную характеристику молекулярной упаковки.

Разработан алгоритм оценки жесткости контактов молекула-молекула в кристаллической структуре, использующий расчет и оптимизацию энергии межмолекулярного взаимодействия изолированных пар молекул, образующих контакт. Наличие жесткого контакта свидетельствует о возможности существования устойчивых молекулярных агломератов в кристаллической структуре.

Введение в двумерную модель послойного роста элементов случайности позволило обнаружить структуры, имеющие самоподобный рост с формой роста, включающей в себя как линейные (кристаллографические) так и эллиптические грани. Форму случайного роста в этом случае удастся строго определить через вероятность случайного фактора.



## ГЛАВА 5. Двумерное квазипериодическое разбиение Розы и его свойства

Квазипериодические разбиения являются удобной моделью изучения квазикристаллов, стройной и непротиворечивой теории строения которых на сегодняшний день не существует. В этой главе рассмотрено двумерное квазипериодическое разбиение Розы, являющееся двумерным аналогом одномерного квазикристалла, построенного на основе золотого сечения или последовательности Фибоначчи.

### 5.1. Построение двумерного квазипериодического разбиения Розы

Рассмотрим кубическое уравнение  $x^3 + x^2 + x - 1 = 0$ . Оно имеет один иррациональный действительный корень  $\zeta \approx 0.543689\dots$  и два комплексно-сопряженных корня  $\beta \approx -0.771844 - 1.115142i$  и  $\tilde{\beta} \approx -0.771844 + 1.115142i$ . Любое число из отрезка  $[0,1]$ , принадлежащее кольцу  $\mathbb{Z}[\zeta]$  может быть разложено единственным образом при помощи жадного алгоритма в конечную сумму по степеням  $\zeta$ . Так как  $\zeta$  корень кубического уравнения любое число из кольца  $\mathbb{Z}[\zeta]$  представимо в виде  $a + b\zeta + c\zeta^2$ . Напомним, что разложение

$$x = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \zeta^i, \quad \varepsilon_i \in \mathbb{Z}, \quad \varepsilon_i \geq 0 \quad (5.1.1)$$

является жадным тогда и только тогда, когда для любого  $m$  выполняется неравенство  $|x - \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \zeta^i| < \zeta^m$ .

Коэффициенты  $\{\varepsilon_i\}$  в разложении (5.1.1) принимают два значения 0 или 1 с одним ограничением (закон сокращения)

$$\varepsilon_i \cdot \varepsilon_{i+1} \cdot \varepsilon_{i+2} = 0. \quad (5.1.2)$$

Рассмотрим все допустимые жадные разложения вида (5.1.1). Каждому такому разложению поставим в соответствие комплексное число  $\sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \beta^{-i}$ .

Обозначим через  $A$  множество всех последовательностей  $\{\varepsilon_i\}$ , образующих допустимые разложения. Тогда на плоскости определено множество точек

$$T = \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \beta^{-i} : \{\varepsilon_i\}_{i=1}^{\infty} \in A \right\}. \quad (5.1.3).$$

Множество (5.1.3) было впервые получено Рози [22]. Известно, что  $T$  представляет собой компактное линейно связное множество с фрактальной границей, содержащее начало координат в качестве внутренней точки, и являющееся разверткой тора.

Фигура  $T$  может быть представлена в виде объединения трех подобных между собой фигур. Принадлежность конкретной точки  $z = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \beta^{-i} \in T$  одной из этих фигур однозначно определяется первыми двумя коэффициентами  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  разложения точки  $z$  по степеням  $\beta$ .

Более формализовано, пусть  $A_2$  – множество пар  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ , которые могут быть продолжены до допустимых разложений из  $A$ . Тогда  $A_2$  может быть представлено в виде объединения трех непересекающихся множеств  $A_2^{(1)}, A_2^{(2)}, A_2^{(3)}$  таких, что соответствующие им фигуры

$$T^{(m)} = \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \beta^{-i} : \{\varepsilon_i\}_{i=1}^{\infty} \in A, (\varepsilon_1, \varepsilon_2) \in A_2^{(m)} \right\}$$

попарно подобны и разбивают фигуру  $T$ . Более того  $T^{(m)}$  подобны и исходной фигуре  $T$ . Фигуре первого типа  $T^{(1)}$  соответствуют пары коэффициентов  $(0,0)$  и  $(1,0)$ . Соответственно фигуре  $T^{(2)}$  –  $(0,1)$ , а фигуре  $T^{(3)}$  –  $(1,1)$ . На рисунке 5.1 показана фигура  $T$ , разбитая на фигуры  $T^{(m)}$ ,  $m = 1, 2, 3$ .

Описанное разбиение фигуры  $T$  порождает самоподобное квазипериодическое разбиение плоскости на фигуры трех типов.

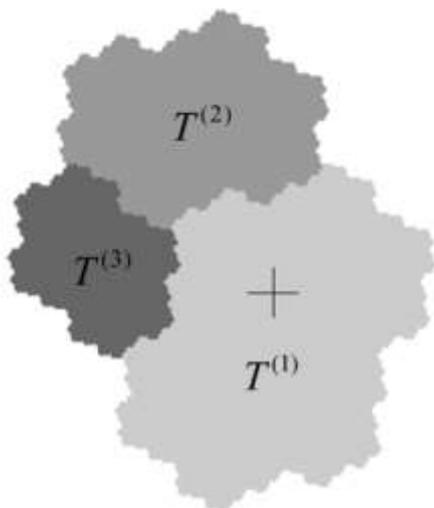


Рис. 5. 1. Фигура  $T$ , разбитая на три подобные ей фигуры

Назовем разбиение фигуры  $\beta^3 T = \bigcup_{m=1}^3 \beta^3 T^{(m)}$  разбиением Розы  $Til_0$  нулевого уровня. Множество фигур типа  $t$  разбиения  $Til_n$   $n$ -го уровня может быть записано следующим образом:

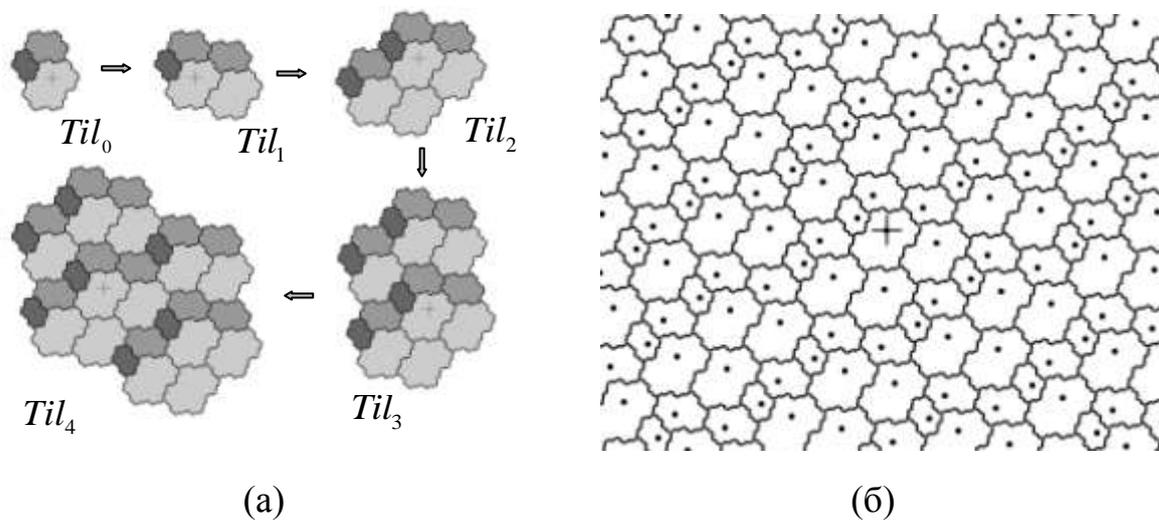


Рис. 5. 2. Разбиения  $Til_n$  четырех первых уровней (а) и фрагмент квазипериодического разбиения Розы  $Til$  (б)

$$Til_n^{(m)} = \beta^{n+3} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon_i \beta^{-i} : \{\varepsilon_i\}_{i=1}^{\infty} \in A, (\varepsilon_{n+1}, \varepsilon_{n+2}) \in A_2^{(m)} \right\}.$$

Так как разбиение  $Til_0$  содержит начало координат, и разбиение  $Til_{n+1}$  содержит разбиение  $Til_n$  как часть, в пределе при  $n \rightarrow \infty$  получается квазипериодическое разбиение Розы  $Til$  всей плоскости на фигуры трех типов.

При этом любые две фигуры двух разных типов подобны друг другу. На рис. 5.2 показаны разбиения  $Til_n$  четырех первых уровней (а) и фрагмент квазипериодического разбиения Розы  $Til$  (б).

В работе [457<sup>a</sup>] представлен альтернативный подход к определению разбиения Розы, основанный на инфляции фигуры  $T$ , задаваемой матрицей некоторого аффинного преобразования плоскости.

## 5.2. Построение разбиения Розы с помощью разложения натуральных чисел по последовательности Трибоначчи

Описанный нами способ построения фигур  $T^{(m)}$  и соответствующего им разбиения не вполне подходит для компьютерной реализации. Это связано с бесконечностью последовательностей из  $A$  и трудностью процесса их перебора. Поэтому нами предлагается видоизмененный алгоритм построения фигуры  $T$  и разбиения  $Til$  [458<sup>a</sup>].

Последовательностью Трибоначчи называют последовательность  $t_n$ , которая задается рекуррентной формулой  $t_{n+3} = t_{n+2} + t_{n+1} + t_n$  и начальными условиями  $t_0 = 1, t_1 = 1, t_2 = 2$ . Любое натуральное число может быть разложено по описанной рекуррентной последовательности при помощи жадного алгоритма:

$$n = \sum_{i=1}^{k=k(n)} \varepsilon_i(n) t_i, \quad (5.2.1)$$

где для  $m \leq k$   $0 \leq n - \sum_{i=1}^m \varepsilon_i(n) t_i < t_m$ .

Соответственно, каждому такому разложению можно поставить в соответствие комплексное число (задающее точку на плоскости)

$z(n) = \sum_{i=1}^{k(n)} \varepsilon_i(n) \beta^{-i}$ . Так как на коэффициенты разложения (5.2.1) накладываются те же ограничения (5.1.2), что и на коэффициенты разложения (5.1.1) оказывается, что замыкание множества всех таких точек  $z(n)$  совпадает с фигурой  $T$ :

$$T = \overline{\{z(n) : n \in \mathbb{N}\}} \quad (5.2.2)$$

Формула (5.2.2) фактически дает новый алгоритм построения фигуры  $T$ , значительно более удобный для компьютерной реализации. Аналогично, формула для  $Til_n^{(m)}$  может быть записана в виде

$$Til_n^{(m)} = \beta^{n+3} \cdot \overline{\{z(t) : t \in \mathbb{N}, (\varepsilon_{n+1}(t), \varepsilon_{n+2}(t)) \in A_2^{(m)}\}},$$

что дает нам новый компьютерный алгоритм построения всего разбиения.

### 5.3. Точки Розы и слабая параметризация разбиения Розы

Описанный выше подход к построению разбиений  $Til$  хотя и приводит к компьютерному построению разбиения, но все же обладает двумя недостатками:

- 1) высокая вычислительная сложность соответствующего алгоритма;
- 2) сформулированное определение неудобно для дальнейшего изучения разбиения.

Альтернативный подход к построению и изучению квазипериодических разбиения Розы основан на его параметризации [457<sup>a</sup>, 459<sup>a</sup>]. Слабая параметризация разбиения устанавливает взаимно-однозначное соответствие между фигурами разбиения и некоторым одномерным множеством параметров. Для построения слабой параметризации разбиений  $Til$  введем следующее определение.

Точкой Розы фигуры разбиения называется образ начала координат при преобразовании подобия, переводящем фигуру, содержащую начало координат, в данную фигуру. Так как соответствующие преобразования подобия всегда имеют вид  $z \rightarrow \beta^n z + \alpha$ , где  $\alpha \in \mathbb{Z}[\beta]$ , любая точка Розы принадлежит кольцу  $\mathbb{Z}[\beta]$ . Так как  $\beta$  является корнем кубического уравнения, точка Розы может быть записана в виде  $c_0 + c_1\beta + c_2\beta^2$ , где  $c_i \in \mathbb{Z}$ .

Определим операцию  $'$ :

$$\begin{aligned} (c_0 + c_1\beta + c_2\beta^2)' &= c_0 + c_1\zeta + c_2\zeta^2, \\ (c_0 + c_1\zeta + c_2\zeta^2)' &= c_0 + c_1\beta + c_2\beta^2. \end{aligned} \tag{5.3.1}$$

Рассмотренная операция представляет собой алгебраическое сопряжение в кольце, порожденном всеми тремя корнями кубического уравнения. Эта операция также устанавливает биекцию между кольцами  $\mathbb{Z}[\beta]$  и  $\mathbb{Z}[\zeta]$ .

Пусть  $R$  – множество всех точек Розы разбиения,  $R^{(m)}$  – множество точек Розы фигур типа  $m$ ;  $I = R'$  и  $I^{(m)} = R^{(m)'}$  – соответствующие множества параметров. Оказывается, что  $I^{(m)}$  представляет собой множество всех точек кольца  $\mathbb{Z}[\zeta]$ , принадлежащих некоторому полуинтервалу. Рассматриваемый полуинтервал включает в себя левый конец, но не включает правый. Кроме того,  $I^{(m)} \subset [0;1)$ . Замыкание  $\overline{I^{(m)}}$  представляет собой некоторый отрезок, поэтому замыкание  $\bar{I}$  представляет собой объединение конечного числа отрезков и является компактным множеством.

Для математического построения слабой параметризации можно использовать следующий метод. Левый конец полуинтервала  $I^{(m)}$  определяется наименьшей в лексикографическом порядке парой коэффициентов  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ , определяющей тип фигуры. Пусть это пара  $(\bar{\varepsilon}_1, \bar{\varepsilon}_2)$ . Очевидно, что для фигур первого типа это пара  $(0,0)$ , для фигур второго типа -  $(1,0)$  и для фигур третьего типа -  $(1,1)$ . Тогда левая граница отрезка  $\overline{I^{(m)}}$  определяется формулой  $\delta_1^{(m)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\bar{\varepsilon}_1 t_{n+1} + \bar{\varepsilon}_2 t_{n+2}}{t_{n+3}}$ , а, учитывая асимптотику

$$t_n \sim c(a,b)\zeta^{-n}, \quad (5.3.2)$$

получаем  $\delta_1^{(m)} = \bar{\varepsilon}_1 \zeta^2 + \bar{\varepsilon}_2 \zeta$ . Таким образом, получаем левые границы полуинтервалов параметров фигур:  $\delta_1^{(1)} = 0$ ,  $\delta_1^{(2)} = \zeta^2$  и  $\delta_1^{(2)} = \zeta^2 + \zeta$ .

Длина отрезка  $\overline{I^{(m)}}$  вычисляется по формуле  $l^{(m)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\#Til_n^{(m)}}{t_{n+3}}$ , где  $\#Til_n^{(m)}$  – число тайлов типа  $m$  во фрагменте  $Til_n^m$ . Для практического вычисления  $l^{(m)}$  следует выразить  $\#Til_n^{(m)}$  через  $t_n$  и воспользоваться асимптотикой (5.3.2). Можно показать, что  $\#Til_n^{(1)} = t_{n+1}$ ,  $\#Til_n^{(2)} = t_{n-1} + t_n$ , а

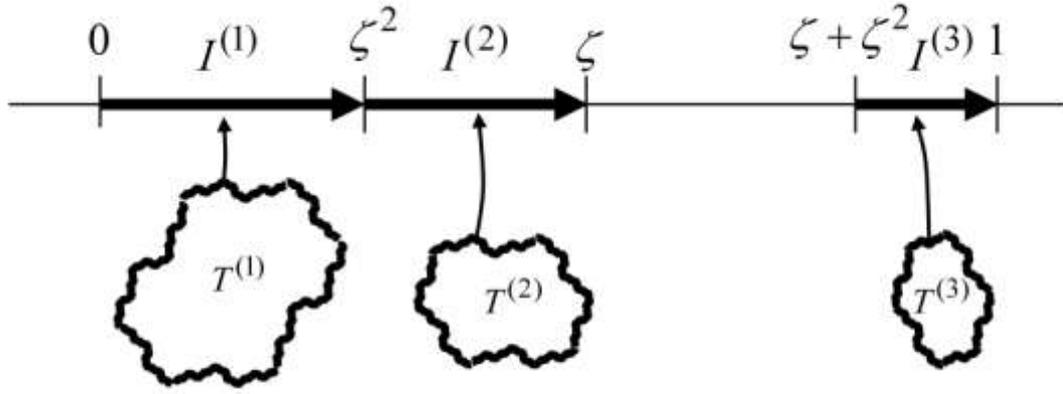


Рис. 5. 3. Множества параметров  $I^{(m)}$  разбиения  $Til$

$\#Til_n^{(3)} = t_n$ . Поэтому  $l^{(1)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t_{n+1}}{t_{n+3}} = \zeta^2$ ,  $l^{(2)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t_{n-1} + t_n}{t_{n+3}} = \zeta^4 + \zeta^3 = \zeta - \zeta^2$ ,

$l^{(3)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t_n}{t_{n+3}} = \zeta^3$ . На рис. 5.3 показано расположение множеств параметров

$I^{(m)}$ .

Слабая параметризация позволяет каждой фигуре разбиения Розы поставить в соответствие действительное число – параметр  $t = a + b\zeta + c\zeta^2$ , где  $a, b, c$  – некоторые целые числа. Кроме того, учитывая сопряжение (5.3.1), по параметру  $t$  легко рассчитываются координаты точки Розы этой фигуры  $r = t' = a + b\beta + c\beta^2$ .

Существование слабой параметризации означает также, что множество точек Розы  $R(p, q)$  представляет собой модельное множество (model set). Модельные множества широко рассматриваются в качестве математических моделей квазикристаллов (см. например работы [376,379]). Существует математическая теория таких множеств, которую можно применять к множеству  $R$ . Из этой теории, в частности, следует, что множество точек Розы  $R$  имеет чисто точечный дифракционный спектр [402]. Особенности дифракционной картины рассмотрены в работе [460<sup>a</sup>].

Со слабой параметризацией также связано следующее определение. Ядром  $Nucl$  разбиения  $Til$  будем называть множество фигур, параметрами

точек Розы которых являются числа  $\delta_1^{(m)}$ , то есть левые границы полуинтервалов слабой параметризации.

Ядро обладает следующими простейшими свойствами:

- 1) Ядро  $Nucl$  содержит ровно три фигуры разбиения по одной фигуре каждого из типов.
- 2) Фигура, содержащая начало координат, принадлежит ядру.
- 3) Ядро  $Nucl$  совпадает с разбиением  $Til_0$  нулевого уровня.

Фундаментальная роль ядра  $Nucl$  при изучении разбиений  $Til$  будет показана ниже.

#### 5.4. Сильная параметризация разбиения Розы

Описанная выше слабая параметризация разбиения Розы никак не учитывает соседство фигур разбиения. Для его учета необходимо более тонкое средство, называемое сильной параметризацией [461<sup>a</sup>].

Две фигуры разбиения  $Til$  будем называть соседними, если они имеют общий участок границы. Каждой точке Розы  $x \in R$  поставим в соответствие ее звезду – набор векторов, соединяющих точку Розы  $x$  данной фигуры с точками Розы фигур, соседних с данной. Векторы из  $S(x)$  очевидным образом принадлежат кольцу  $\mathbb{Z}[\beta]$ , так как все точки Розы имеют координаты из  $\mathbb{Z}[\beta]$ . Поэтому операция сопряжения переводит множество  $S(x)$  в множество локальных чисел  $S'(x')$  таких, что если  $x'$  – параметр некоторой фигуры, то  $\{x' + y' : y' \in S'(x')\}$  есть множество параметров фигур, соседних с ней. Сильная параметризация представляет собой описание множеств локальных чисел  $S'(x')$  для всех параметров  $x'$ . Для дальнейших целей нам удобнее рассматривать цветные локальные звезды  $CS(x)$ , в которых каждый локальный вектор имеет вес – число, равное типу фигуры, в которой находится конец вектора. Через  $CS'(x')$  обозначим соответствующее  $CS(x)$  множество цветных локальных чисел, отвечающих параметру  $x'$ .

Оказалось, что для разбиения Розы существует 11 различных цвет-

ных звезд  $CS(x)$ . Пусть  $\hat{R}^{(i)}$  – множество точек Розы, имеющих цветную локальную звезду  $i$ -го типа ( $i=1,2,\dots,11$ ) и  $\hat{I}^{(i)} = \hat{R}^{(i)'}$  – соответствующее множество параметров. Тогда справедливо следующее утверждение.

Множество параметров  $\hat{I}^{(i)} \subset I$  есть множество целых точек кольца  $\mathbb{Z}[\zeta]$ , принадлежащих некоторому открытому справа полуинтервалу. Таким образом, построение сильной параметризации разбиения  $Til$  предполагает нахождение интервалов  $\hat{I}^{(i)}$ ,  $i=1,2,\dots,11$  и вычисление соответствующих наборов локальных чисел. На рис. 5.4 приведены 11 типов цветных локальных звезд  $CS(x)$  разбиения Розы с указанием соответствующих полуинтервалов параметров  $\hat{I}^{(i)}$ . В таблице 5.1 приведены локальные чис-

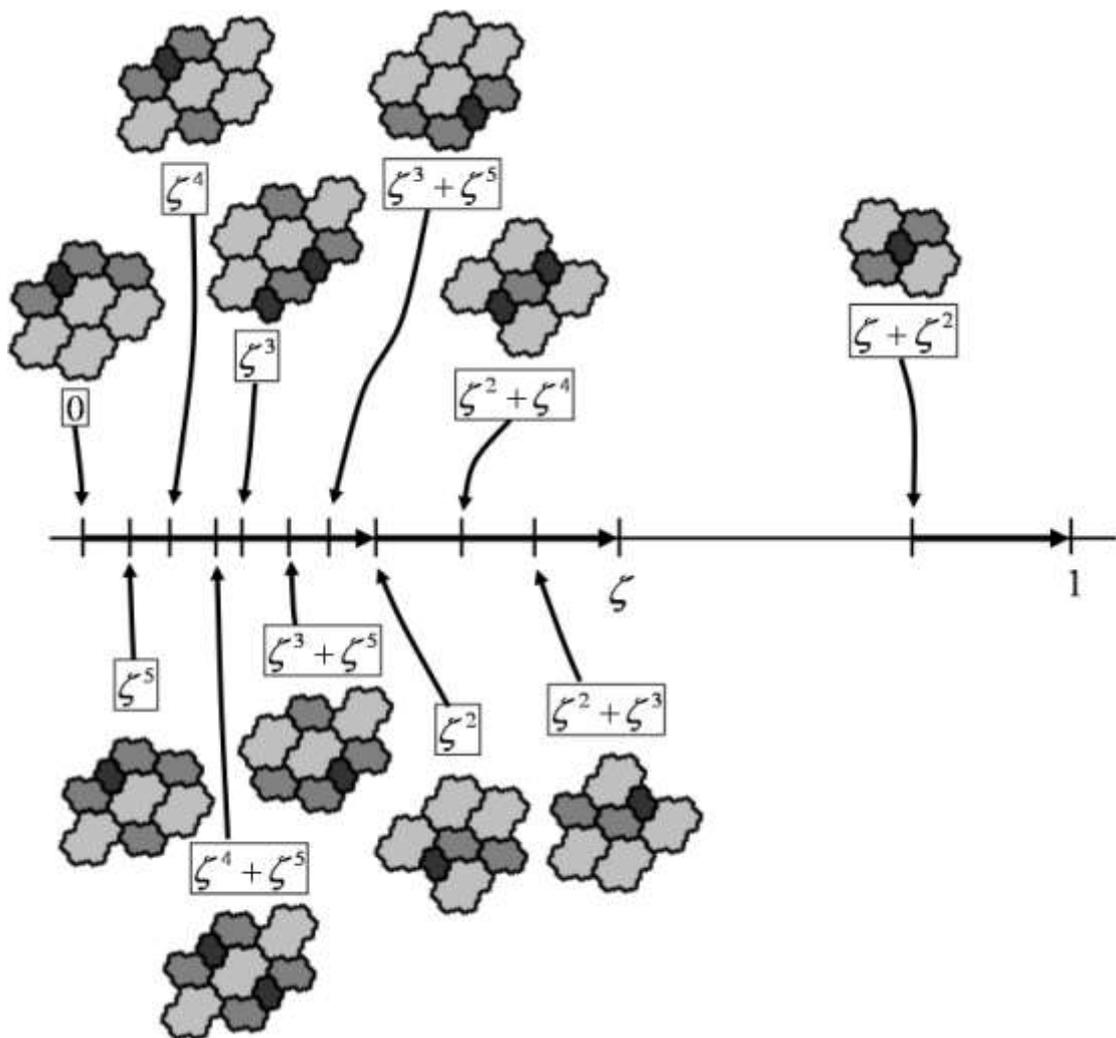


Рис. 5. 4. 11 типов цветных локальных звезд  $CS(x)$  разбиения Розы

ла, которые используются для описания сильной параметризации разбиения Розы, представленной в таблице 5.2.

Таблица 5.1. Локальные числа разбиения Розы

| Локальное число | $s_1$     | $s_2$     | $s_3$               | $s_4$     | $s_5$               | $s_6$               | $s_7$   | $s_8$             | $s_9$             |
|-----------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|---------------------|---------------------|---------|-------------------|-------------------|
| Значение        | $\zeta^4$ | $\zeta^3$ | $\zeta^3 + \zeta^4$ | $\zeta^2$ | $\zeta^2 + \zeta^4$ | $\zeta^2 + \zeta^3$ | $\zeta$ | $\zeta + \zeta^3$ | $\zeta + \zeta^2$ |

Таблица 5.2. Сильная параметризация разбиения Розы

| Тип локальной звезды $i$ | Тип фигуры $T_n^{(m)}$ | Полуинтервал $\hat{I}^{(i)}$             | Локальные числа          |                      |            |
|--------------------------|------------------------|--|--------------------------|----------------------|------------|
|                          |                        |  | Тип соседней фигуры      |                      |            |
|                          |                        |  | $m = 1$                  | $m = 2$              | $m = 3$    |
| 1                        | $T_1^{(1)}$            | $[0, \zeta^5)$                           | $s_1, s_2, s_3$          | $s_4, s_5, s_6$      | $s_9$      |
| 2                        | $T_2^{(1)}$            | $[\zeta^5, \zeta^4)$                     | $s_1, s_2$               | $s_3, s_4, s_5, s_6$ | $s_9$      |
| 3                        | $T_3^{(1)}$            | $[\zeta^4, \zeta^4 + \zeta^5)$           | $-s_1, s_1, s_2$         | $s_3, s_4, s_5$      | $s_9$      |
| 4                        | $T_4^{(1)}$            | $[\zeta^4 + \zeta^5, \zeta^3)$           | $-s_1, s_1$              | $s_2, s_3, s_4, s_5$ | $s_8, s_9$ |
| 5                        | $T_5^{(1)}$            | $[\zeta^3, \zeta^3 + \zeta^5)$           | $-s_1, s_1, -s_2$        | $s_2, s_3, s_4$      | $s_8$      |
| 6                        | $T_6^{(1)}$            | $[\zeta^3 + \zeta^5, \zeta^3 + \zeta^4)$ | $-s_1, -s_2$             | $s_1, s_2, s_3, s_4$ | $s_8$      |
| 7                        | $T_7^{(1)}$            | $[\zeta^3 + \zeta^4, \zeta^2)$           | $-s_1, -s_2, -s_3$       | $s_1, s_2, s_3$      | $s_8$      |
| 8                        | $T_1^{(2)}$            | $[\zeta^2, \zeta^2 + \zeta^4)$           | $-s_1, -s_2, -s_3, -s_4$ | $s_2$                | $s_7$      |
| 9                        | $T_2^{(2)}$            | $[\zeta^2 + \zeta^4, \zeta^2 + \zeta^3)$ | $-s_2, -s_3, -s_4, -s_5$ |                      | $s_6, s_7$ |
| 10                       | $T_3^{(2)}$            | $[\zeta^2 + \zeta^3, \zeta)$             | $-s_3, -s_4, -s_5, -s_6$ | $-s_2$               | $s_6$      |
| 11                       | $T_1^{(3)}$            | $[\zeta + \zeta^2, 1)$                   | $-s_8, -s_9$             | $-s_6, -s_7$         |            |

### 5.5. Послойный рост разбиения Розы

Построенная сильная параметризация может быть использована, в частности, для моделирования введенного в главе 4 послойного роста для разбиения Розы. Послойный рост в данном случае можно определить сле-

дующим образом [457<sup>a</sup>]. Выберем в качестве затравки конечное множество  $P$  фигур разбиения  $Til$ . Фигуры, соседние с фигурами из  $P$ , но не входящие в  $P$ , образуют первое координационное окружение  $eq_1(P)$ . Фигуры, соседние с фигурами из  $eq_1(P)$ , но не входящие в  $P$  и  $eq_1(P)$ , образуют второе координационное окружение  $eq_2(P)$ . Повторяя этот процесс, мы можем получить  $n$ -е координационное окружение  $eq_n(P)$  и т.д.

Выберем, для определенности, в качестве затравки послыйного роста  $P$  фигуру  $T(0)$  - фигуру первого типа, содержащую начало координат. Обозначим множество точек Розы фигур  $n$ -го координационного окружения в этом случае через  $R(n)$ . Очевидно, что множество  $R(n)$  однозначно определяет  $eq_n(T(0))$  и наоборот, поэтому далее через  $R(n)$  будем обозначать как множество точек Розы, так и множество соответствующих им фигур. Кроме того условимся, что сама фигура  $T(0)$  образует нулевое окружение  $R(0)$ . Тогда, используя сильную параметризацию, удастся разработать компьютерный алгоритм расчета параметров всех фигур, входящих в  $n$ -е координационное окружение  $R(n)$ , а, используя сопряжение (5.3.1), рассчитать координаты точек Розы этих фигур. На рис. 5.5 показан про-

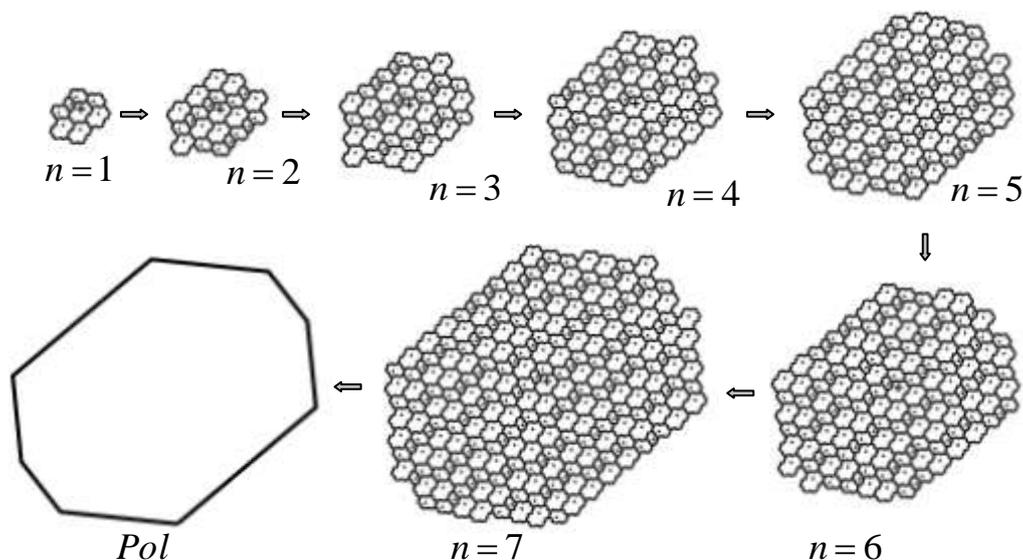


Рис. 5. 5. Первые 7 координационных окружений фигуры  $T^{(1)}(0)$  и восьмиугольник роста  $Pol$  разбиения Розы

цесс послойного роста и формирующийся при этом многоугольник послойного роста для разбиения Розы.

Численное моделирование послойного роста, проведенное с использованием сильной параметризации, позволило получить следующий результат. Разбиение Розы  $Til$  имеет многоугольный рост. Точнее, существует выпуклый центрально-симметричный восьмиугольник  $Pol$  такой, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{R(n)}{n} = Pol$ . Для расчета вершин восьмиугольника роста  $Pol$  рассмотрим геодезические цепи, идущие в его вершины.

### 5.5.1. Вершинные геодезические отображения

Параметризацию разбиения Розы, определяемую таблицами 5.1 и 5.2, можно рассматривать как многозначное отображение  $f: R \rightarrow R$ , где  $R$  – множество точек Розы. Определим следующие четыре его сечения в терминах сдвигов полуинтервалов: отображение  $\Gamma_1$  определено на множестве  $P_1 = [0, \zeta) = [0, \zeta^2) \cup [\zeta^2, \zeta)$  и сдвигает полуинтервал  $[0, \zeta^2)$  на  $s_3$ , а полуинтервал  $[\zeta^2, \zeta)$  на  $-s_4$ . Аналогично определяются отображения  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_4$ . Определяющие их полуинтервалы и соответствующие им сдвиги приведены в верхней половине таблицы 5.3.

Сечения  $\Gamma_i$  – это однозначные отображения, изоморфные вращениям окружности, и поэтому они являются обратимыми в своей области определения. Области определения отображений  $\Gamma_i$  и обратных отображений  $\Gamma_{-i}$  совпадают  $P_{-i} = P_i$ , сдвиги противоположны, а точки деления областей определения на полуинтервалы симметричны относительно середин полуинтервалов  $P_i$ . Например, обратное отображение  $\Gamma_{-1}$  сдвигает полуинтервалы области определения  $P_{-1} = [0, \zeta) = [0, \zeta^3 + \zeta^4) \cup [\zeta^3 + \zeta^4, \zeta)$  соответственно на  $s_4$  и  $-s_3$ . Полуинтервалы и сдвиги, определяющие отображения  $\Gamma_{-i}$  приведены в нижней половине таблицы 5.3.

Отображения  $\Gamma_i$ ,  $i = \pm 1, \dots, \pm 4$  используются для построения геодези-

ческих цепей  $\gamma_i$ , определяющих вершины восьмиугольника роста  $Pol$ , по этому они и названы вершинными геодезическими отображениями. Геодезическая цепь  $\gamma_i$  представляют собой совокупность фигур, которые получены из фигуры  $T(0)$  многократным применением отображения  $\Gamma_i$ , то есть  $\gamma_i$  - это  $\Gamma_i$ -орбита фигуры  $T(0)$ :

$$\gamma_i = \Gamma_i \langle T(0) \rangle = \{ \Gamma_i^n T(0) = T(\Gamma_i^n(0)) : n = 0, 1, 2, \dots \}, i = 1, 2, 3, 4, -1, -2, -3, -4.$$

Первые 15 звеньев геодезических цепей  $\gamma_i$  показаны на рис. 5.6.

Таблица 5. 3. Вершинные геодезические отображения и определяемые ими координаты вершин восьмиугольника роста  $pol$

| Отображение   | Полуинтервалы и соответствующие сдвиги |                                | Частоты попадания в полуинтервалы |                           | Координаты вершин                               |
|---------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|
|               |  |                                |                                   |                           |   |
| $\Gamma_1$    | $[0, \zeta^2)$                         | $[\zeta^2, \zeta)$             | $\Delta(s_3)$                     | $\Delta(-s_4)$            | $v_1$   |
|               | $s_3$                                  | $-s_4$                         | $\zeta$                           | $1 - \zeta$               | $\zeta\beta - \beta^2$                          |
| $\Gamma_2$    | $[0, \zeta^2 + \zeta^4)$               | $[\zeta^2 + \zeta^4, \zeta)$   | $\Delta(s_2)$                     | $\Delta(-s_5)$            | $v_2$   |
|               | $s_2$                                  | $-s_5$                         | $\zeta + \zeta^3$                 | $\zeta^2$                 | $\beta^3 - \zeta^2\beta$                        |
| $\Gamma_3$    | $[0, \zeta^4)$                         | $[\zeta^4, \zeta^3 + \zeta^4)$ | $\Delta(s_2)$                     | $\Delta(-s_1)$            | $v_3$   |
|               | $s_2$                                  | $-s_1$                         | $\frac{\zeta}{1 + \zeta}$         | $\frac{1}{1 + \zeta}$     | $\frac{\zeta\beta^3 - \beta^4}{1 + \zeta}$      |
| $\Gamma_4$    | $[0, \zeta^4)$                         | $[\zeta^4, \zeta^2 + \zeta^4)$ | $\Delta(s_4)$                     | $\Delta(-s_1)$            | $v_4$   |
|               | $s_4$                                  | $-s_1$                         | $\frac{\zeta^2}{1 + \zeta^2}$     | $\frac{1}{1 + \zeta^2}$   | $\frac{\zeta^2\beta^2 - \beta^4}{1 + \zeta^2}$  |
| $\Gamma_{-1}$ | $[0, \zeta - \zeta^2)$                 | $[\zeta - \zeta^2, \zeta)$     | $\Delta(s_4)$                     | $\Delta(-s_3)$            | $v_{-1}$  |
|               | $s_4$                                  | $-s_3$                         | $1 - \zeta$                       | $\zeta$                   | $-\zeta\beta + \beta^2$                         |
| $\Gamma_{-2}$ | $[0, \zeta^3)$                         | $[\zeta^3, \zeta)$             | $\Delta(s_5)$                     | $\Delta(-s_2)$            | $v_{-2}$  |
|               | $s_5$                                  | $-s_2$                         | $\zeta^2$                         | $\zeta + \zeta^3$         | $-\beta^3 + \zeta^2\beta$                       |
| $\Gamma_{-3}$ | $[0, \zeta^3)$                         | $[\zeta^3, \zeta^3 + \zeta^4)$ | $\Delta(s_1)$                     | $\Delta(-s_2)$            | $v_{-3}$  |
|               | $s_1$                                  | $-s_2$                         | $\frac{1}{1 + \zeta}$             | $\frac{\zeta}{1 + \zeta}$ | $\frac{-\zeta\beta^3 + \beta^4}{1 + \zeta}$     |
| $\Gamma_{-4}$ | $[0, \zeta^2)$                         | $[\zeta^2, \zeta^2 + \zeta^4)$ | $\Delta(s_1)$                     | $\Delta(-s_4)$            | $v_{-4}$  |
|               | $s_1$                                  | $-s_4$                         | $\frac{\zeta^2}{1 + \zeta^2}$     | $\frac{1}{1 + \zeta^2}$   | $\frac{-\zeta^2\beta^2 + \beta^4}{1 + \zeta^2}$ |

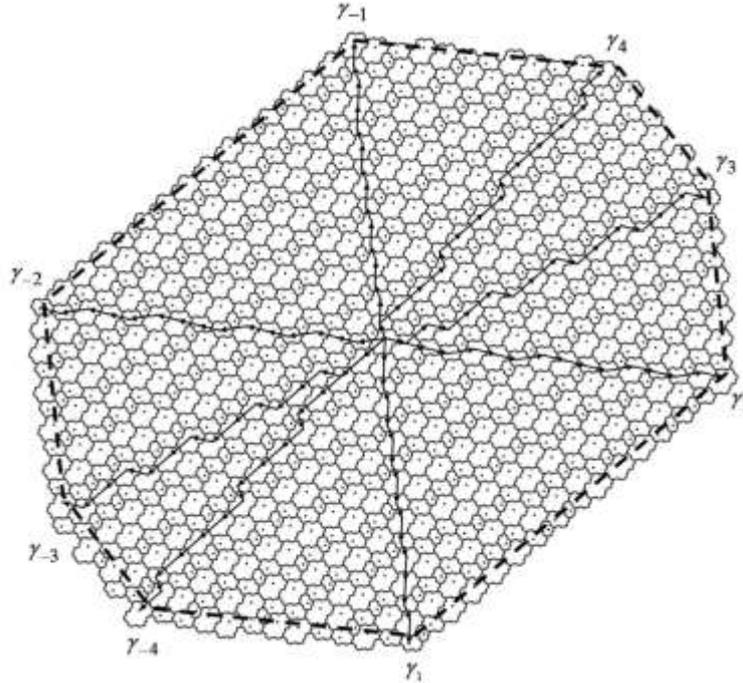


Рис. 5. 6. Первые 15 звеньев геодезических цепей  $\gamma_i$

### 5.5.2. Вычисление координат вершин восьмиугольника роста $Pol$

Геодезическая цепь  $\gamma_1$  состоит из фигур  $T(\Gamma_1^a(0))$ , точки Розы которых имеют координаты  $(\Gamma_1^a(0))'$ , определяемые рекуррентно:

$$\begin{aligned}
 (\Gamma_1^0)' &= (0,0) \text{ для } a=0 \text{ и} \\
 (\Gamma_1^a(0))' &= (\Gamma_1^{a-1}(0))' + \begin{cases} s_3', & \text{если } \Gamma_1^{a-1}(0) \in [0, \zeta^2) \\ -s_4', & \text{если } \Gamma_1^{a-1}(0) \in [\zeta^2, \zeta) \end{cases} \text{ для } a \geq 1. \quad (5.5.1)
 \end{aligned}$$

Напомним, что ' - сопряжение, определенное формулой (5.3.1).

Преобразование  $\Gamma_1$  изоморфно повороту единичной окружности на иррациональный угол  $\alpha_1 = \zeta^2 + \zeta^3 = 1 - \zeta$ , поэтому  $\Gamma_1$ -орбита любой точки равномерно распределена на полуинтервале  $P_1 = [0, \zeta)$ . В частности, частоты попадания точек орбиты в полуинтервалы из (5.5.1) равны  $\Delta(s_3) = \zeta$ ,  $\Delta(-s_4) = 1 - \zeta$  - нормированным длинам полуинтервалов, определяющих отображение  $\Gamma_1$ . Используя аппарат теории чисел (теоремы Гекке [462] и

Кестена [463]), можно показать, что координаты точек Розы  $(\Gamma_1^a(0))'$  разлагаются в сумму  $(\Gamma_1^a(0))' = a\mathbf{v}_1 + \mathbf{r}_1(a)$ , где  $|\mathbf{r}_1(a)| \leq \text{const}$  для  $a=0,1,2,\dots$ , т.е.  $(\Gamma_1^a(0))'$  получаются конечной деформацией одномерной решетки с базисом  $\mathbf{v}_1 = \Delta(s_3)s_3' - \Delta(-s_4)s_4'$ . Учитывая что  $Pol = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{R(n)}{n}$ , получаем, что  $\mathbf{v}_1 \in Pol$ . Другие вершины  $\mathbf{v}_i$  восьмиугольника вычисляются аналогично с использованием характеристик отображений  $\Gamma_i$ . В таблице 5.3 представлены координаты всех вершин восьмиугольника  $Pol$ , а также частоты попадания в полуинтервалы через которые они рассчитываются.

Компьютерный эксперимент показал, что  $n$ -е координационное окружение  $R(n)$  разбиения  $Til$  для всех  $n=0,1,2,\dots$  содержится  $R(n) \subset (n \cdot Pol)_\varepsilon$  в  $\varepsilon$ -окрестности многоугольника  $n \cdot Pol$ , где радиус окрестности  $\varepsilon > 0$  не зависит от  $n$ . Таким образом, для квазипериодического разбиения Розы имеет место явление самоподобного роста с ограниченным радиусом окрестности.

Несмотря на то, что эксперимент подтвердил восьмиугольный характер послойного роста, с точки зрения строгой математики существование вершинных геодезических отображений следует рассматривать как оценку формы роста снизу. Оценка формы роста сверху будет проведена ниже с использованием другого способа построения разбиения  $Til$ , как сечения некоторого периодического разбиения трехмерного пространства.

### 5.5.3. Секторные скорости послойного роста разбиения Розы

Определим секторные слои  $R_i(n)$  как части  $n$ -го координационного окружения (полного слоя)  $R(n)$ , заключенные между соседними геодезическими цепями. Для определенности будем считать, что  $R_i(n)$  - множество фигур полного слоя  $R(n)$ , расположенных между геодезической цепью  $\gamma_i$  и соседней с ней в направлении против часовой стрелки геодезической це-

пью  $\gamma_j$ . Рассмотрим структуру секторных слоев  $R_i(n)$ . Оказалось, что секторные слои параметризуются. Рассмотрим, как это делается, на примере первого сектора.

Множество параметров всех фигур попадающих в  $R_1(n)$  разбивается на полуинтервалы  $P = [0, \zeta^4) \cup [\zeta^4, \zeta^2 + \zeta^4) \cup [\zeta^2 + \zeta^4, \zeta) \cup [\zeta + \zeta^2, 1)$ . Отображение  $L_1$  сдвигает полуинтервалы из правой части на  $s_6, -s_1, s_6, -s_7$  соответственно. Параметризация  $L_1$  слоев задается следующим образом: для любой фигуры  $T(t)$  из слоя  $R_1(n)$  кроме фигуры, принадлежащей геодезической цепи  $\gamma_2$ , соседней является фигура  $T(L_1(t))$ , так же принадлежащая  $R_1(n)$ , и все фигуры  $R_1(n)$  получаются указанным способом из начальной фигуры  $T(t_0) \in R_1(n) \cap \gamma_1$ .

Индукцированное отображение  $L_1'$ , получающееся ограничением отображения  $L_1$  на полуинтервал  $P_1' = [0, \zeta)$ , изоморфно повороту единичной окружности на иррациональный угол  $\alpha_1 = \zeta + \zeta^2$ . Отсюда будет следовать, что орбита любой точки равномерно распределена на множестве  $P$  и среднее значение одного шага при переходе от фигуры к соседней фигуре вдоль  $R_1(n)$  равно  $I_1 = \Delta(s_6)s_6' - \Delta(-s_1)s_1' - \Delta(-s_7)s_7'$  с частотами  $\Delta(s_6) = (\zeta - \zeta^2)/\Delta$ ,  $\Delta(-s_1) = \zeta^2/\Delta$ ,  $\Delta(-s_7) = \zeta^3/\Delta$ , где  $\Delta = 1 - \zeta^2$  - общая длина множества  $P$ . Используя эти значения частот и выражения для локальных чисел  $s_i$  из таблицы 5.1, получим

$$I_1 = \frac{(\zeta - \zeta^2)(\beta^2 + \beta^4) - \zeta^2\beta^4 - \zeta^3\beta}{1 - \zeta^2}.$$

Аналогично вводятся отображения-параметризации  $L_i$  и индуцированные отображения  $L_i'$ , изоморфные поворотам единичной окружности на иррациональные углы  $\alpha_i$  для слоев во всех оставшихся секторах. Равно-

мерность распределений орбит отображений  $L_i$  по  $P$  позволяет определить средние шаги  $\mathbf{l}_i$  переходов от фигуры к фигуре вдоль слоев  $R_i(n)$ .

Начало  $(\Gamma_1^n(0))'$  и конец  $(\Gamma_2^n(0))'$  секторного слоя  $R_1(n)$  можно выразить через вершины многоугольника роста  $Pol$ :

$$(\Gamma_1^n(0))' = n\mathbf{v}_1 + \mathbf{r}_1(n), \quad (\Gamma_2^n(0))' = n\mathbf{v}_2 + \mathbf{r}_2(n). \quad (5.5.2)$$

Пусть слой  $R_1(n)$  содержит  $m_1$  фигур, тогда точки Розы начальной и конечной фигур слоя связаны соотношением

$$(\Gamma_2^n(0))' = (\Gamma_1^n(0))' + m_1\mathbf{l}_1 + \bar{\rho}_1(m_1), \quad (5.5.3)$$

где  $\bar{\rho}_1(m_1)$  - векторное отклонение от среднего движения  $m_1\mathbf{l}_1$  вдоль слоя  $R_1(n)$ . Из (5.5.2), (5.5.3) для  $m_1$  выводим формулу  $m_1 = k_1n + \rho_1(n)$ , где  $k_1$  - коэффициент пропорциональности сонаправленных векторов  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{l}_1$  ( $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 = k_1\mathbf{l}_1$ ), а  $\rho_1(n)$  - некоторый скалярный остаток. Поскольку, отображение  $L_1'$ , параметризующее слой  $R_1(n)$ , изоморфно вращению окружности на иррациональный угол, то из неравенства  $|\mathbf{r}_1(a)| \leq const$  (5) следует, что  $\frac{\rho_1(n)}{n} \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ , то есть  $\rho_1(n) = o(n)$ .

Поступая аналогичным образом с остальными секторами приходим к следующему результату. Количество фигур в слое  $R_i(n)$ ,  $i = \pm 1, \dots, \pm 4$ , вычисляется по формуле

$$m_i = k_i n + \rho_i(n), \quad (5.5.4)$$

где  $\rho_i(n) = o(n)$ ,  $k_{-i} = k_i$ , при этом  $k_i$  находим из равенств  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 = k_1\mathbf{l}_1$ ,  $\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2 = k_2\mathbf{l}_2$ ,  $\mathbf{v}_4 - \mathbf{v}_3 = k_3\mathbf{l}_3$ ,  $\mathbf{v}_{-1} - \mathbf{v}_4 = k_4\mathbf{l}_4$ . Коэффициенты  $k_i$  имеют следующие числовые значения  $k_{\pm 1} = 1 + \zeta^2 \approx 1.2956$ ,  $k_{\pm 2} = \zeta + \zeta^2 \approx 0.8393$ ,  $k_{\pm 3} = 0.5k_{\pm 1} \approx 0.6478$ ,  $k_{\pm 4} = 1$ .

Как следствие, для количества фигур  $m$  координационного окружения  $R(n)$  всего разбиения Розы получаем формулу  $m = kn + \rho(n)$  с коэффициентом  $k = 2(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) = 5 + 2\zeta + 5\zeta^2 \approx 7,5654$  и остатком

$$\rho(n) = o(n).$$

#### 5.5.4. Квазипериоды послыоного роста разбиения Рози

В формуле (5.5.4) назовем  $k_i$  средней скоростью роста  $i$ -го сектора, а остаток  $\rho_i(n)$  - секторным отклонением скорости роста в  $i$ -м секторе. Используя компьютерный эксперимент и применяя методы теории чисел, удастся установить следующие свойства секторных отклонений  $\rho_i(n)$  для секторов  $i = \pm 1, \pm 2, \pm 3$ .

- 1) Неограниченный рост.  $\rho_i(n) \rightarrow \infty$  при  $n \rightarrow \infty$ .
- 2) Квазипериодичность. Пусть  $\rho_i^+(n)$  и  $\rho_i^-(n)$  соответственно возможные максимальное и минимальное значения отклонений  $\rho_i(n)$ . Тогда существует бесконечная последовательность квазипериодов  $P_k^{(i)}$ , для которых  $\left| \rho_i^\pm(n + P_k^{(i)}) - \rho_i^\pm(n) \right| \leq 3$  для всех  $n$ . Таким образом, функции  $\rho_i(n)$  очень близки к периодическим. Однако свойство неограниченного роста исключает возможность существования чистых периодов функции  $\rho_i(n)$ . Квазипериоды  $P_k^{(i)}$  могут быть вычислены по формуле  $P_k^{(i)} = C^{(i)} Q_k(\alpha_i)$ . Здесь  $Q_k(\alpha_i)$  - знаменатель  $k$ -ой подходящей дроби к углу поворота окружности  $\alpha_i$ , которому изоморфно индуцированное отображение  $L_i^1$ , эффективно вычисляемый по разложению  $\alpha_i$  в цепную дробь [464<sup>a</sup>].
- 3) Рост амплитуды. Пусть  $A_k^{(i)}$  разность между максимальным и минимальным значениями функции  $\rho_i(n)$  при  $1 \leq n \leq P_k^{(i)}$ . Тогда  $A_k^{(i)}$  растет как сумма неполных частных разложения  $\alpha_i$  в цепную дробь. Точнее, справедливы неравенства  $C_1^{(i)}(k + \sum_{j=1}^k q_j(\alpha_i)) \leq A_k^{(i)} \leq C_2^{(i)}(k + \sum_{j=1}^k q_j(\alpha_i))$ , где  $q_j(\alpha_i)$  -  $j$ -ое неполное частное разложения  $\alpha_i$  в цепную дробь. Здесь и далее  $C_j^{(i)}$  - некоторые величины, не зависящие от  $n$  и  $k$ .

4) Форма графика. Если  $1 \leq n \leq P_k^{(i)}$ , то точки графика функции  $\rho_i(n)$  располагаются в некотором параллелограмме, одна из диагоналей которого лежит на оси абсцисс и совпадает по длине с квазипериодом  $P_k^{(i)}$ .

На рис. 5.7 представлены зависимости отклонений  $\rho_i$  от номера слоя  $n$  для первого, второго и третьего секторов, полученные с помощью компьютерного эксперимента. Характерной особенностью этих зависимостей является квазипериодичность огибающих, ограничивающих  $\rho_i(n)$  сверху и снизу. Отклонение  $\rho_4(n)$  в четвертом секторе ограничено и принимает значения 0 и 1.

Из свойств 2 и 3 следует, что квазипериодичность отклонений  $\rho_i(n)$  проявляется лишь при наличии больших неполных частных  $q_k(\alpha_i)$ . Так угол поворота  $\alpha_1 = \zeta + \zeta^2$  имеет разложение в цепную дробь  $\beta_1 = [0; 1, 5, 4, 2, 305, 1, 8, 2, 1, 4, 6, 14, 3, 1, 13, \dots]$ . В разложении выделяется большое неполное частное  $q_5 = 305$ , которому отвечает знаменатель подходящей дроби  $Q_5 = 17105$ . Тогда учитывая, что  $C^{(1)} = 1$ , получаем, что заметный квазипериод для отклонений в первом секторе составляет  $P_5^{(1)} = 17105$ . Аналогично, для второго сектора угол поворота  $\alpha_2 = \zeta = [0; 1, 1, 5, 4, 2, 305, 1, 8, 2, 1, 4, 6, 14, 3, 1, \dots]$ . В разложении выделяется большое неполное частное  $q_6 = 305$ , которому отвечает знаменатель подходящей дроби  $Q_6 = 31461$ . Учитывая, что  $C^{(2)} = \frac{1 + \zeta^2}{\zeta + \zeta^2}$ , получим

заметный квазипериод  $P_6^{(2)} = C^{(2)} Q_6 = 48566$ . Наконец, в третьем секторе угол поворота  $\alpha_3 = (\zeta - \zeta^2)/(1 - 2\zeta + 3\zeta^2)$ , который имеет разложение в цепную дробь  $\beta_3 = [0; 3, 4, 2, 305, 1, 8, 2, 1, 4, 6, 14, 3, 1, 13, 5, \dots]$ . Большое неполное частное  $q_4 = 305$ , знаменатель подходящей дроби  $Q_4 = 8858$ , коэффициент

$C^{(3)} = \frac{1 - \zeta^2}{8 - 13\zeta - 3\zeta^2}$ , поэтому заметный квазипериод

$$P_4^{(3)} = C^{(3)}Q_4 = 137893.$$

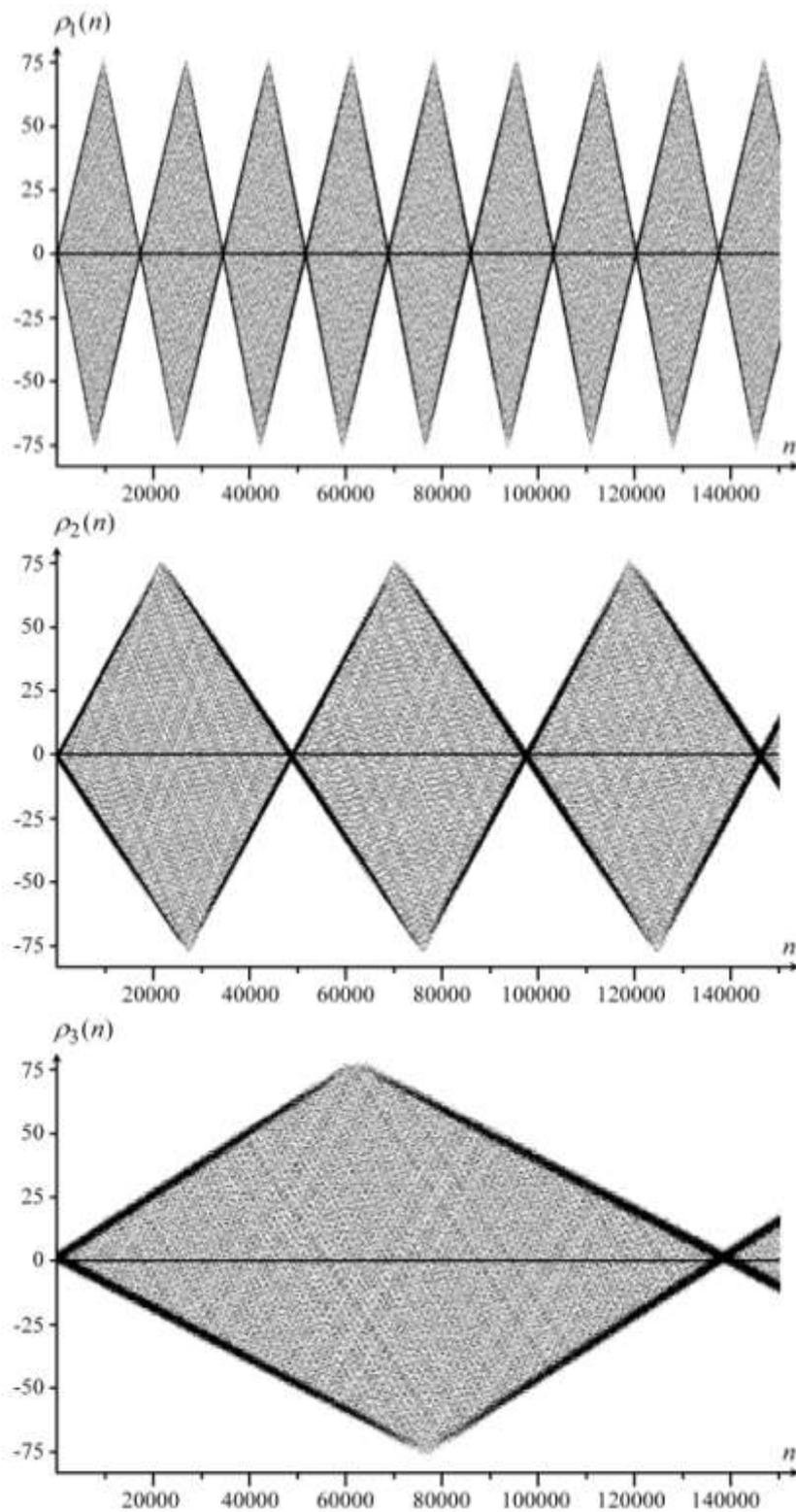


Рис. 5. 7. Зависимости отклонений  $\rho_i, i = 1, 2, 3$  от номера слоя  $n$

### 5.6. Функция сложности и форсинг разбиения Розы

Согласно одному из определений, квазикристаллом называется  $(r, R)$ -

система Делоне, не имеющая трансляционной симметрии, но дающая дифракционную картину с брэгговскими максимумами. Существование у данной системы чисто точечного спектра обусловлено ее конечной локальной сложностью, то есть наличием у нее конечного числа различных локальных конфигураций [402]. Это в свою очередь свидетельствует, что в какой-то степени трансляционный порядок в таких системах есть. Количественными характеристиками трансляционного порядка в непериодических структурах могут выступать функция сложности (complexity function) [465-468] и форсинг (forcing) [393].

Короной радиуса  $n$  ( $n$ -корона) фигуры  $X$  разбиения  $Til$  назовем объединение первых  $n$  ее координационных окружений:

$$C_n(X) = X \cup \bigcup_{i=1}^n eq_i(X).$$

Корону  $C_n(X)$  можно также определить как множество всех фигур разбиения, находящихся от данной фигуры на расстоянии, не превышающем  $n$  (в естественной метрике разбиения, определенной в главе 4). Две короны  $C_n(X)$  и  $C_n(Y)$  будем называть эквивалентными, если существует вектор  $\mathbf{z}$  такой, что  $C_n(X) = C_n(Y) + \mathbf{z}$ . Пусть  $c(n)$  – число классов эквивалентности корон радиуса  $n$ . Функция  $c(n)$  называется функцией сложности разбиения  $Til$ .

Очевидно, что для периодических разбиений  $c(n) = const$  для  $n \geq n_0(Til)$ . С другой стороны, для полностью случайных разбиений функция  $c(n)$  имеет экспоненциальный рост, или даже равна бесконечности для всех  $n$ . Изучение функции  $c(n)$  мотивировано, в частности, известной гипотезой, связывающей порядок роста функции  $c(n)$  со структурой группы трансляций разбиения  $Til$  [388].

### 5.6.1. Функция сложности и разбиения множества параметров

Прежде всего, условимся, что значение функции сложности при

$n = 0$  соответствует количеству различных типов  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  и  $T^{(3)}$  фигур в разбиении  $Til$ , то есть  $c(0) = 3$ . При этом множество параметров  $I$  разбивается (см. п. 5.3) по этим типам на три полуинтервала  $I = [0, \zeta^2) \cup [\zeta^2, \zeta) \cup [\zeta + \zeta^2, 1)$ . Это разбиение множества параметров обозначим  $P(0)$  и назовем разбиением параметров нулевого уровня. Левые концы полуинтервалов  $t_{01} = 0$ ,  $t_{02} = \zeta^2$ ,  $t_{03} = \zeta + \zeta^2$ , очевидно, определяют разбиение  $P(0)$  и соответствуют фигурам  $T^{(1)}(0)$ ,  $T^{(2)}(\zeta^2)$ ,  $T^{(3)}(\zeta + \zeta^2)$ , которые образуют по определению, данному в пункте 5.3, ядро разбиения Розы  $Nucl$ .

Разбиение параметров  $n$ -го порядка  $I(n)$  определяется полуинтервалами из  $I$ , определяющими все различные, с точностью до параллельного переноса,  $n$ -короны  $C_n(T)$ , где  $T$  пробегает множество всех фигур разбиения  $Til$ . Разбиение  $I(n)$  однозначно определяется конечным множеством левых концов полуинтервалов  $\{t_{n1} = 0, t_{n2}, t_{n3}, \dots\}$ . Исходя из такого определения разбиений  $I(n)$ , заключаем, что значение функции сложности  $c(n)$  совпадает с количеством полуинтервалов в разбиении  $I(n)$ . В этих терминах математически строго удастся доказать следующую теорему [469<sup>a</sup>].

**Теорема 5.1.** *Для квазипериодического разбиения Розы  $Til$  справедливы следующие утверждения.*

1. *Имеет место равенство*

$$c(n) = \#C_n(Nucl) \text{ для всех } n = 0, 1, 2, \dots,$$

*где правая часть есть количество фигур в  $n$ -короне  $C_n(Nucl)$  ядра разбиения Розы  $Nucl$ .*

2. *Разные фигуры  $T$  из  $n$ -короны  $C_n(Nucl)$  имеют разные, с точностью до параллельного переноса,  $n$ -короны  $C_n(T)$  и, таким образом,  $n$ -корона  $C_n(Nucl)$  содержит представителей всех фигур  $T$  из  $Til$ , которые порождают все  $c(n)$  различных  $n$ -корон  $C_n(T)$  в разбиении  $Til$ .*

3. Параметры фигур  $n$ -короны  $C_n(Nucl)$  определяют левые концы полуинтервалов разбиения параметров  $I(n)$   $n$ -го порядка.

Следствием теоремы 5.1 является тот факт, что функцию сложности

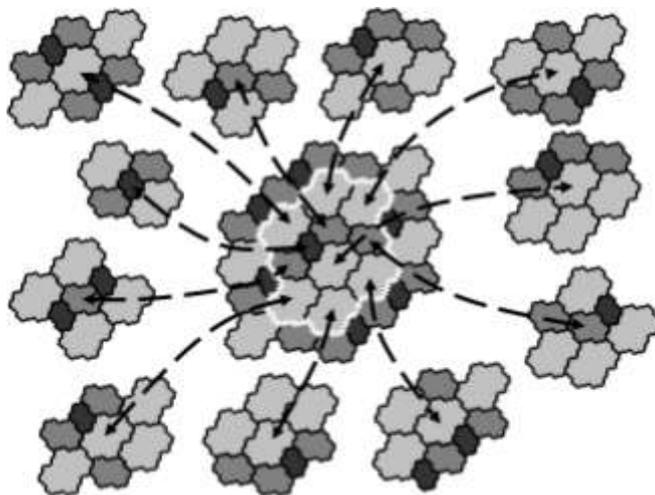


Рис. 5. 8. Одиннадцать различных 1-корон  $C_1(T)$  в разбиении Розы и порождающая их 1-корона  $C_1(Nucl)$

и многообразие  $n$ -корон  $C_n(T)$  разбиения  $Til$  удобно исследовать путем послойного роста из затравки, представляющей ядро разбиения Розы  $Nucl$ .

Простейшее применение теоремы 5.1 иллюстрирует рис. 5.8. Так 1-корона  $C_1(Nucl)$  содержит 11 фигур, поэтому при  $n=1$  значение функции сложности  $c(1)=11$ , а все возможные 1-короны в разбиении  $R$  можно построить на основе фигур, входящих в 1-корону  $C_1(Nucl)$ . На рис. 5.8 представлен фрагмент разбиения Розы, содержащий 2-корону  $C_2(Nucl)$ . Белой линией выделена 1-корона  $C_1(Nucl)$ . Для каждой из 11 фигур  $T_i$  этой 1-короны отдельно вынесена ее 1-корона  $C_1(T_i)$ .

### 5.6.2. Асимптотическое поведение функция сложности разбиения Розы

По пункту 1 теоремы 5.1 значение функции сложности  $c(n)$  совпадает с числом фигур в  $n$ -короне  $C_n(Nucl)$ . Но в пункте 5.5 показано, что разбиение Розы имеет в качестве многоугольника послойного роста восьмиугольник  $Pol$ . Из этого, в частности, следует что граница  $n$ -короны

$C_n(Nucl)$  содержится в  $(n \cdot Pol)_\varepsilon$  – ограниченной  $\varepsilon$ -окрестности многоугольника  $n \cdot Pol$  либо его. Значит, при  $n \rightarrow \infty$  число фигур в  $n$ -короне  $C_n(Nucl)$  можно оценить как отношение площади  $n^2 S_{Pol}$  восьмиугольника  $Pol$ , растянутого в  $n$  раз, к средней площади  $S_T = \Delta_1 \zeta + \Delta_2 \zeta^2 + \Delta_3 \zeta^3$  одной фигуры в разбиении  $Til$ . Здесь  $\Delta_1 = \zeta^2 / (1 - \zeta^2)$ ,  $\Delta_2 = (\zeta - \zeta^2) / (1 - \zeta^2)$  и  $\Delta_3 = \zeta^3 / (1 - \zeta^2)$  – частоты появления в разбиении  $Til$ , а  $\zeta$ ,  $\zeta^2$  и  $\zeta^3$  – площади фигур  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  и  $T^{(1)}$ , соответственно. Площадь восьмиугольника  $Pol$  рассчитывается по его вершинам, координаты которых приведены в таблице 5.3.

Таким образом, удастся доказать следующее утверждение.

**Теорема 5.2.** Для функции сложности  $c(n)$  разбиения Розы  $R$  выполняется асимптотическая формула

$$c(n) \sim kn^2 \text{ при } n \rightarrow \infty,$$

где коэффициент  $k = \frac{S_{Pol}}{S_T} = 0.5(5 + 2\zeta + 5\zeta^2) \approx 3.7827$  является иррациональным числом.

В табл.5.4 приведены значения функции сложности  $c(n)$  разбиения Розы для  $n \leq 12$ .

Таблица 5.4. Значения функции сложности  $c(n)$  разбиения Розы для  $n \leq 12$

|        |   |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |     |
|--------|---|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n$    | 0 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
| $c(n)$ | 3 | 11 | 31 | 53 | 87 | 129 | 173 | 233 | 291 | 361 | 441 | 527 | 621 |

### 5.6.3. Форсинг разбиения Розы

Пусть задано некоторое множество  $X$  фигур разбиения. Тогда наличие дальнего порядка в этом разбиении может приводить к тому, что множество  $X$  однозначно определяет более широкое множество фигур  $Y$ , содержащее в себе  $X$ . Это свойство разбиения получило название форсинга (forcing).

В качестве множества  $X$  выберем  $n$ -корону  $X = C_n(T)$ , а в качестве  $Y$  выберем  $(n+f)$ -корону  $Y = C_{n+f}(T)$ , где  $f = 0, 1, 2, \dots$ . Из определения  $n$ -корон следует, что  $Y$  содержит в себе  $X$ . Определим глубину форсинга  $f(T, n)$  как максимальное число  $f$ , удовлетворяющее условию: если  $n$ -короны  $C_n(T)$  и  $C_n(T')$  совпадают с точностью до параллельного переноса, то их расширенные  $(n+f)$ -короны  $C_{n+f}(T)$  и  $C_{n+f}(T')$  также совпадают.

Глубина форсинга является локальной характеристикой разбиения, зависящей от выбора затравки  $T$ . В качестве интегральных характеристик можно предложить максимальную и среднюю глубину форсинга.

Максимальной глубиной форсинга  $f_{\max}(n)$  назовем наибольшее значение  $f(T, n)$  по всем фигурам  $T$  из  $R$ . Средней глубиной форсинга  $\bar{f}(n)$  назовем математическое ожидание глубины форсинга  $f(T, n)$  для случайно выбранной фигуры  $T$  из разбиения.

Исследование форсинга в разбиении Розы показало, что при заданном  $n$  множество параметров  $P$  разбивается на конечное число полуинтервалов так, что для любых двух фигур из одного полуинтервала значения глубины форсинга одинаковы. Если число таких полуинтервалов  $k$ , длины полуинтервалов  $l_i$ , а значения глубины форсинга в  $i$ -ом интервале  $f_i$ , то средний форсинг вычисляется по формуле  $\bar{f}(n) = \frac{1}{1-\zeta^2} \sum_{i=1}^k l_i f_i$ .

На рис. 5.9 представлены графики зависимости от  $n$  максимальной глубины форсинга и средней глубины форсинга для разбиения Розы. Следует отметить, что, несмотря на ярко выраженные скачки функции  $f_{\max}(n)$ , для  $\bar{f}(n)$  аналогичных скачков не наблюдается. Это объясняется особенностями распределения фигур разбиения  $Til$  по их глубине форсинга  $f_n(T)$ . На рис. 5.10 представлены гистограммы, характеризующие эти распределения для значений  $n=701$  и  $n=702$  - до и после одного из скачков функции  $f_{\max}(n)$ .

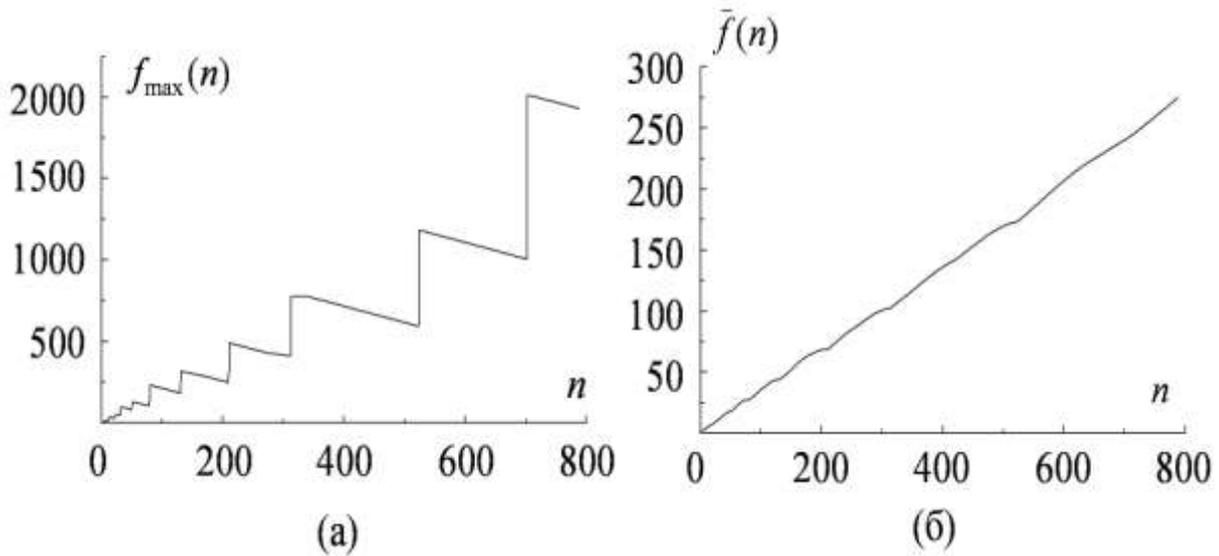


Рис. 5. 9. Графики зависимости от  $n$  максимальной (а) и средней (б) глубины форсинга для разбиения Розы

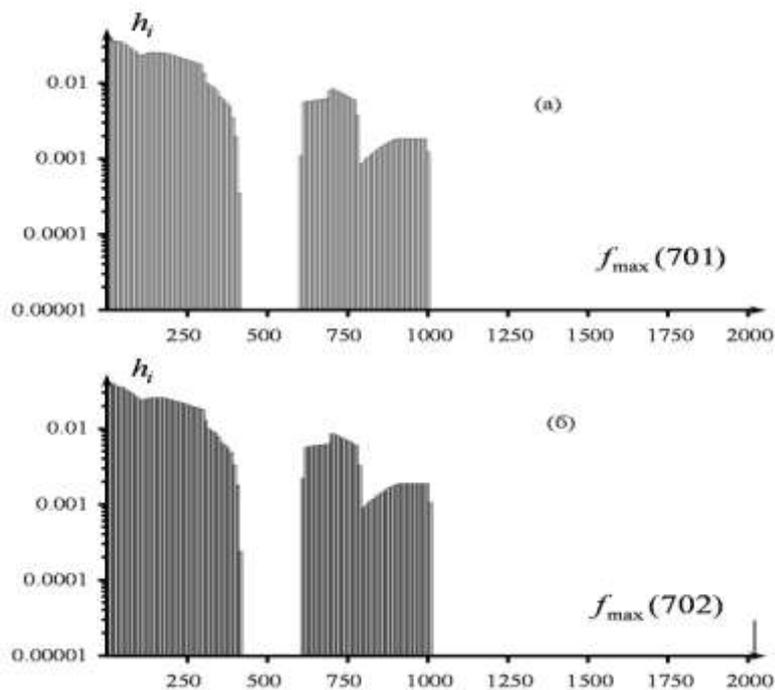


Рис. 5. 10. Гистограммы распределения значений глубины форсинга  $f_{\max}(701)$  и  $f_{\max}(702)$ . Длина интервала группировки 10. Частоты  $h_i$  попаданий в  $i$ -ый интервал отложены в логарифмической шкале

### 5.7. Вершины разбиения Розы

Назовем вершиной  $\nu$  общую граничную точку трех соседних фигур

разбиения Розы. Любое комплексное число  $c \in \mathbb{C}$  представимо в виде суммы  $c = \sum_{i \geq -m} \lambda_i \beta^{-i}$ , где  $m = 1, 2, 3, \dots$  и коэффициенты  $\lambda_i = 0, 1$  удовлетворяют ограничению (5.1.2). Более того, учитывая, что любая точка плоскости принадлежит хотя бы одной из фигур разбиения  $Til$ ,  $c$  можно представить в виде

$$c = \rho + z = \sum_{-m \leq i \leq -1} \eta_i \beta^{-i} + \sum_{i \geq -1} \varepsilon_i \beta^{-i}, \quad (5.7.1)$$

причем первая сумма определяет координаты точки Розы фигуры разбиения, которой принадлежит  $c$ , а во второй сумме  $\varepsilon_0 = 0$  для точек внутри фигур  $T^{(2)}$ -типа и  $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = 0$  для точек внутри фигур  $T^{(3)}$ -типа. Тогда, если  $c = v \in V$ , то будет, по крайней мере, три разложения вида (5.7.1), в которых первые слагаемые попарно различны и соответствуют трем точкам Розы фигур, для которых точка  $v$  общая. Исходя из этого, можно вычислять вершины разбиения Розы  $Til$  [458<sup>a</sup>]. Покажем это на примере вершины  $v_0 \in T_R(0) \cap T_G(\beta^2) \cap T_B(\beta^2 + \beta)$ . Для нее имеют место три периодических разложения с длиной периода 3:

$$\begin{aligned} v_0 &= \beta^{-1} + \beta^{-4} + \beta^{-7} + \dots \\ v_0 &= \beta^2 + \beta^{-2} + \beta^{-5} + \beta^{-8} + \dots \\ v_0 &= \beta^2 + \beta + \beta^{-3} + \beta^{-6} + \beta^{-9} + \dots, \end{aligned}$$

из которых вытекает равенство  $v_0 = -0.5 + 0.5\beta^2$ . Аналогично можно получить координаты любой вершины разбиения Розы. В таблице 5.5 приведены координаты шести вершин из ядра  $Nucl$ , а также разложения, идущие в них из точек Розы фигур, для которых эти вершины являются общими. Соответствующие этим разложениям ломаные изображены на рис.

5.11.

Прежде чем выявить, где располагаются вещественные параметры вершин разбиения Розы, выясним, как соотносится количество вершин с количеством фигур (или точек Розы) во всем разбиении. Другими словами,

Таблица 5.5. Некоторые вершины из ядра  $\text{Nucl } R$  и суммы, определяющие геодезические, идущие в них из точек Розы фигур

| Вершина | Точки Розы соседних фигур | Геодезические   | Координаты вершины         |
|---------|---------------------------|---|----------------------------|
| $v_0$   | 0                         | $\beta^{-1} + \beta^{-4} + \beta^{-7} + \dots$              | $-0.5 + 0.5\beta^2$        |
|         | $\beta^2$                 | $\beta^{-2} + \beta^{-5} + \beta^{-8} + \dots$              |                            |
|         | $\beta^2 + \beta^1$       | $\beta^{-3} + \beta^{-6} + \beta^{-9} + \dots$              |                            |
| $v_1$   | $\beta^2$                 | $\beta^{-1} + \beta^{-2} + \beta^{-4} + \beta^{-5} + \dots$ | $-1 + \beta^2$             |
|         | $\beta^2 + \beta^1$       | $\beta^{-1} + \beta^{-3} + \beta^{-4} + \beta^{-6} + \dots$ |                            |
|         | $\beta^5 + \beta^4$       | $\beta^0 + \beta^{-2} + \beta^{-3} + \beta^{-5} + \dots$    |                            |
| $v_2$   | $\beta^2$                 | $\beta^0 + \beta^{-3} + \beta^{-6} + \dots$                 | $0.5 - \beta + 0.5\beta^2$ |
|         | $\beta^3 + \beta^2$       | $\beta^{-1} + \beta^{-4} + \beta^{-7} + \dots$              |                            |
|         | $\beta^5 + \beta^3$       | $\beta^1 + \beta^{-2} + \beta^{-5} + \dots$                 |                            |
| $v_3$   | $\beta^2$                 | $\beta^0 + \beta^{-1} + \beta^{-3} + \beta^{-4} + \dots$    | $-\beta + \beta^2$         |
|         | $\beta^5$                 | $\beta^1 + \beta^0 + \beta^{-2} + \beta^{-3} + \dots$       |                            |
|         | $\beta^5 + \beta^3$       | $\beta^1 + \beta^{-1} + \beta^{-2} + \beta^{-4} + \dots$    |                            |
| $v_4$   | 0                         | $\beta^0 + \beta^{-3} + \beta^{-6} + \dots$                 | $0.5 - \beta - 0.5\beta^2$ |
|         | $\beta^3$                 | $\beta^{-1} + \beta^{-4} + \beta^{-7} + \dots$              |                            |
|         | $\beta^3 + \beta^2$       | $\beta^{-2} + \beta^{-5} + \beta^{-8} + \dots$              |                            |
| $v_5$   | 0                         | $\beta^0 + \beta^{-1} + \beta^{-3} + \beta^{-4} + \dots$    | $-\beta$                   |
|         | $\beta^2$                 | $\beta^0 + \beta^{-2} + \beta^{-3} + \beta^{-5} + \dots$    |                            |
|         | $\beta^3 + \beta^2$       | $\beta^{-1} + \beta^{-2} + \beta^{-4} + \beta^{-5} + \dots$ |                            |

вычислим среднее число вершин, приходящихся на одну фигуру. Для этого воспользуемся разбиением множества параметров  $I$  на 11 полуинтервалов, соответствующих 11 возможным в разбиении Розы локальным окружениям.

Тогда среднее число вершин будет

$$n = \frac{1}{|I|} (8|I_8| + 7|I_7| + 6|I_6| + 4|I_4|) = 6,$$

где  $|I_8| = \zeta^6$ ,  $|I_7| = \zeta^2 - \zeta^6$ ,  $|I_6| = \zeta - \zeta^2$ ,  $|I_4| = \zeta^3$  - суммарные длины полу-

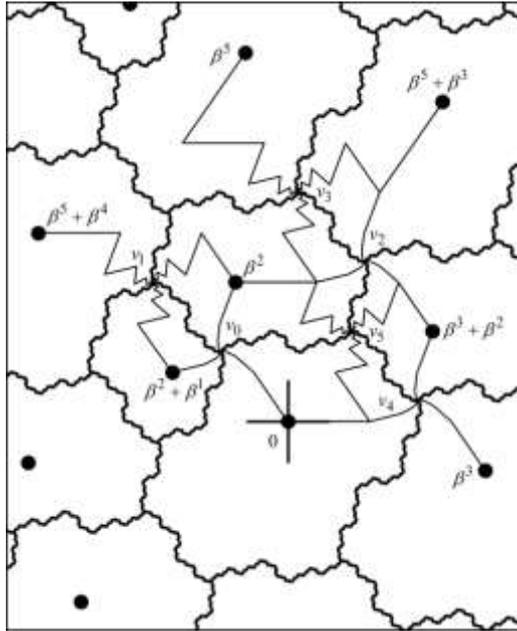


Рис. 5. 11. Несколько вершин ядра *Nucl* разбиения Розы и определяющие их геодезические, идущие в них из точек Розы

интервалов для фигур с координационными числами 8, 7, 6 и 4, соответственно, а  $|I| = 1 - \zeta^2$  - суммарная длина полуинтервалов из  $I$ . Так как любая вершина принадлежит трем соседним фигурам, получаем, что на каждую фигуру разбиения в среднем приходится ровно две вершины. Этот факт позволяет предположить, что множество всех вершин разбиения Розы можно разбить на пары вершин так, что каждой паре будет соответствовать единственная точка Розы. Справедливость этого предположения доказывается непосредственной проверкой его для всех возможных локальных окружений фигур. Причем удается показать, что указанное отображение является биекцией.

Каждой точке Розы фигуры  $T^{(3)}(x)$  соответствуют вершины с координатами  $x - 0.5 - \beta - 0.5\beta^2$  и  $x - 1 - \beta$  (например, для фигуры  $T^{(3)}(\beta^2 + \beta)$  это вершины  $v_0$  и  $v_1$ , соответственно), что равносильно сдвигам параметров  $x' \in [\zeta + \zeta^2, 1)$  на  $-0.5 - \zeta - 0.5\zeta^2$  и на  $-1 - \zeta$ . Точкам Розы фигур  $T^{(1)}(x)$  и  $T^{(2)}(x)$  соответствует пара вершин  $x + 0.5 - \beta - 0.5\beta^2$  и

$x - \beta$  (например, для  $T^{(2)}(\beta^2)$  - вершины  $v_2$  и  $v_3$ , для  $T_R(0)$  - вершины  $v_4$  и  $v_5$ ), что равносильно сдвигам параметров  $x' \in [0, \zeta)$  на  $0.5 - \zeta - 0.5\zeta^2$  и на  $-\zeta$ . Таким образом, множество вершин  $V$  разбиения Розы разбивается  $V = V_{\nabla} \cup V_{\Delta}$  на множества вершин  $V_{\nabla}, V_{\Delta}$  с параметрами из разбиения  $W = W_1 \cup W_{1/2}$ , где  $W = V'$ ,  $W_1 = V'_{\nabla}$ ,  $W_{1/2} = V'_{\Delta}$  и

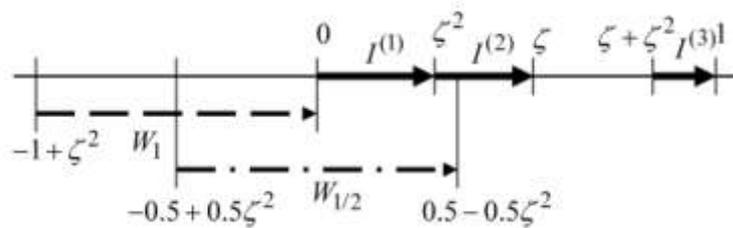


Рис. 5. 12. Множества параметров вершин  $W_1$  и  $W_{1/2}$  разбиения Розы

$$W_1 = [2w_0, 0) \cap \mathbb{Z}(\zeta), \quad W_{1/2} = [w_0, -w_0) \cap \mathbb{Z}(\zeta) + 0.5 + 0.5\zeta^2 \quad (5.7.2)$$

- множества целых и полуцелых параметров, при этом

$$w_0 = v'_0 = -0.5 + 0.5\zeta^2.$$

На рис. 5.12 приведена диаграмма расположения множеств параметров вершин  $W_1$  и  $W_{1/2}$  разбиения Розы относительно множества  $I$  параметров точек Розы.

### 5.8. Фрактальная структура границ разбиения Розы

Ядро разбиения Розы, с одной стороны, может быть представлено как разбиение  $Nucl = T^{(3)}(\zeta + \zeta^2) \cup T^{(2)}(\zeta^2) \cup T^{(1)}(0)$  на фигуры трех типов, с другой стороны, ядро подобно фигурам, из которых оно состоит. В частности  $Nucl = \beta T^{(1)}(0)$ . Эти два факта позволяют предложить другой способ построения разбиения Розы  $Til$  с помощью, так называемой, инфляции.

Напомним, что разбиение Розы нулевого уровня совпадает с ядром  $Til_0 = Nucl$ . Разбиение  $Til_m$  уровня  $m$  задается рекуррентной формулой  $Til_m = \beta Til_{m-1}$ . При этом фигура  $T^{(2)}(x)$  становится фигурой  $T^{(1)}(\zeta x)$ , фигу-

ра  $T^{(3)}(x)$  становится фигурой  $T^{(2)}(\zeta x)$ , а фигура  $T^{(1)}(x)$ , используя ин-  
 фляцию

$$T^{(1)}(x) = T^{(3)}(\zeta + \zeta^2 + \zeta x) \cup T^{(2)}(\zeta^2 + \zeta x) \cup T^{(1)}(\zeta x), \quad (5.8.1)$$

превращается в три фигуры, совпадающие до параллельного переноса с  
 ядром  $Nucl$ .

Определим преобразование подобия  $h(a, c)z = az + (1 - a)c$  комплекс-

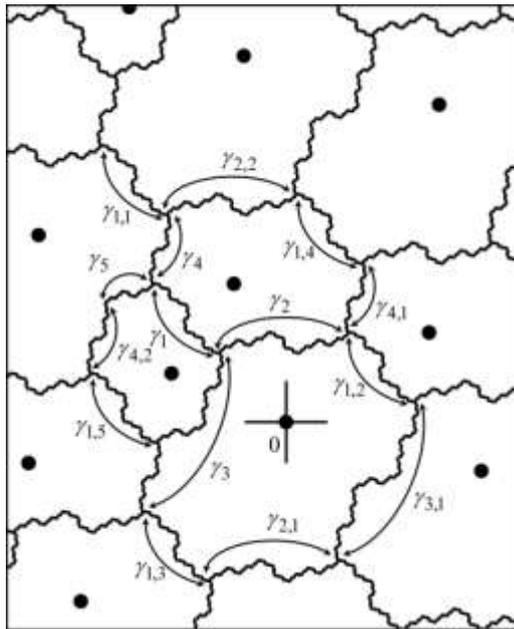


Рис. 5. 13. Элементарные границы ядра  $Nucl$  разбиения Розин  
 ной плоскости  $\mathbb{C}$  с комплексными центрами  $c$  и коэффициентами подобия  
 $a$ . В этих терминах ядро разбиения Розин может быть записано в виде

$$Nucl = T^{(3)} \cup hT^{(3)} \cup h^2T^{(3)}, \quad (5.8.2)$$

где  $T^{(3)} = T^{(3)}(\zeta + \zeta^2)$ ,  $h = h(\beta, v_0)$  и  $v_0 = -0.5 + 0.5\beta^2$ . Тогда удастся пока-  
 зать, что множество  $\partial Til$  границ фигур разбиения Розин можно разбить на  
 границы, получающиеся параллельными переносами из подобных элемен-  
 тарных границ пяти типов  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4, \gamma_5$  (см. рис. 5.13). Подобие этих  
 границ вытекает из следующих рассуждений.

Из (5.8.2) следует, что  $\gamma_2 = h\gamma_1$ ,  $\gamma_3 = h^2\gamma_1$ . Используя алгоритм по-  
 строения разбиения Розин, основанный на рекуррентной формуле (5.8.1), и  
 равенство фигур одного типа получим, что

$$h^3\gamma_1 = \gamma_1 \cup \gamma_4 \cup \gamma_{1,1}. \quad (5.8.3)$$

Причем, так как  $h\gamma_4 = \gamma_{1,2}$ , а  $\gamma_{1,2} = \gamma_1 + \beta^3$ , получим  $\gamma_4 = h^{-1}\gamma_1 + \beta^2$ . Аналогично,  $h\gamma_5 = \gamma_{4,1}$ , а  $\gamma_{4,1} = \gamma_4 + \beta^3$ , поэтому  $\gamma_5 = h^{-1}\gamma_4 + \beta^2$ .

Из равенства фигур одного типа также следует, что  $\gamma_{2,1} = \gamma_2 + \beta^4 + \beta^3$ ,  $\gamma_{2,2} = \gamma_2 + \beta^2$ ,  $\gamma_{1,3} = \gamma_{1,2} + \beta^4$ ,  $\gamma_{1,4} = \gamma_{1,3} + \beta^5 + \beta^3$ ,  $\gamma_{1,5} = \gamma_{1,4} + \beta^4$ ,  $\gamma_{3,1} = \gamma_3 + \beta^3$ . Так как  $h\gamma_{4,2} = \gamma_{1,4}$ , а  $h\gamma_4 = \gamma_{1,2}$ , получим  $\gamma_{4,2} = \gamma_4 + \beta$ . Непосредственной проверкой для всех возможных 11 локальных окружений фигур в разбиении *Til* удастся показать, что множество точек Розы взаимно-однозначно отображается на множество троек границ типа  $\gamma_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, 5$ , например, по следующему правилу. Каждой фигуре  $T^{(1)}(x)$  соответствуют три границы  $\gamma_3 + x'$ ,  $\gamma_2 + x'$ ,  $\gamma_{1,2} + x'$ ; каждой фигуре  $T^{(2)}(x)$  соответствуют границы  $\gamma_4 + x' - \beta^2$ ,  $\gamma_{2,2} + x' - \beta^2$ ,  $\gamma_{1,4} + x' - \beta^2$ ; каждой фигуре  $T^{(3)}(x)$  соответствуют границы  $\gamma_{4,2} + x' - \beta - \beta^2$ ,  $\gamma_5 + x' - \beta - \beta^2$ ,  $\gamma_1 + x' - \beta - \beta^2$ .

Из инфляции границ (5.8.3) и подобия элементарных границ  $\gamma_i, i = 1, 2, \dots, 5$  вытекает центральная симметрия элементарных границ. Так для границы  $\gamma_1$  справедливо равенство  $\gamma_1 = h(-1, c(\gamma_1))\gamma_1$ , где  $c(\gamma_1) = 0.5(v_0 + v_1)$ .

Инфляция границ (5.8.3) определяет их фрактальную природу. Рассмотрим алгоритм построения одной элементарной границы. Порождающий элемент - отрезок  $\gamma^0$  с концами в точках  $v_0^0, v_1^0$  - множество нулевого уровня  $m = 0$ . Порождающее преобразование - замена отрезка с концами в точках  $v_j^m, v_{j+1}^m$  на три отрезка, с концами в парах точек  $(v_{3j}^{m+1}, v_{3j+1}^{m+1})$ ,  $(v_{3j+1}^{m+1}, v_{3j+2}^{m+1})$ ,  $(v_{3j+2}^{m+1}, v_{3j+3}^{m+1})$ . Крайние точки остаются неизменными  $v_{3j}^{m+1} = v_j^m, v_{3j+3}^{m+1} = v_{j+1}^m$ , а две новые точки рассчитываются по формулам

$$v_{3j+1}^{m+1} = \beta^{-3}v_{j+1}^m + (1 - \beta^{-3})v_j^m, \quad v_{3j+2}^{m+1} = \beta^{-3}v_j^m + (1 - \beta^{-3})v_{j+1}^m.$$

Множество уровня  $m+1$  представляет собой ломаную, состоящую из отрезков с концами в точках  $v_i^{m+1}$ ,  $i=0,1,\dots,3m+3$ . Фрактальная граница  $\gamma = \gamma^\infty$  получается как предел ломаных  $\gamma^m$  при  $m \rightarrow \infty$ . На рис. 5.14 представлены ломаные  $\gamma^m$  шести первых уровней.

Для расчета фрактальной размерности границы  $\gamma$  формально ис-

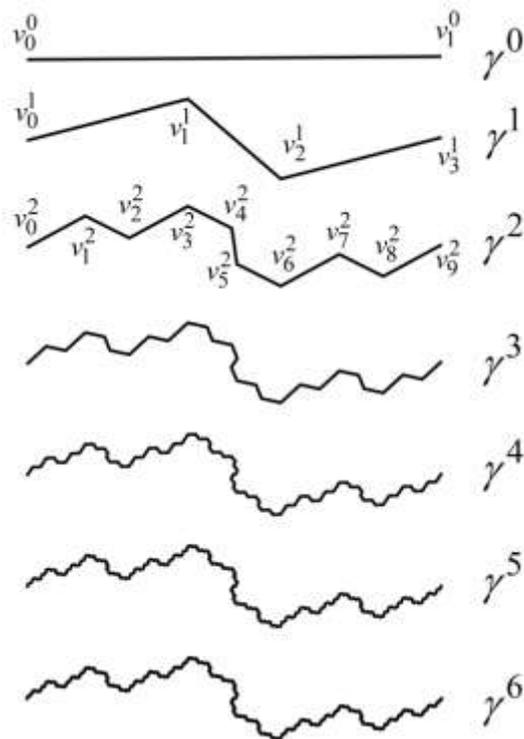


Рис. 5. 14. Первые шесть уровней фрактальной границы  $\gamma$  пользуем подход, применяемый для регулярных фракталов, обладающих свойством идеального самоподобия. Если увеличенный в  $r$  раз фрактальный объект содержит  $n$  самоподобных частей, то его фрактальная размерность  $D = \ln n / \ln r$ . Увеличенная в  $r = |\beta| \approx 1.356203$  раз фрактальная граница  $\beta\gamma$  содержит  $\alpha \approx 1.395337$  исходных границ  $\gamma$  ( $\alpha$  определяется как положительный вещественный корень уравнения  $\alpha^4 - 2\alpha - 1 = 0$ ). Откуда получаем  $D \approx 1.093364$ . Строгий математический подход дает такое же значение фрактальной размерности границ разбиения Розы [470].

## 5.9. Симметрия подобия разбиения Рози

Кристаллы объединяет с квазикристаллами наличие у них дифракционной картины с  $\delta$ -функциональными брэгговскими пиками, но у квазикристаллов дифракционные картины могут иметь симметрию, не совместимую с трансляционной решеткой. Это обусловлено отсутствием в их структурах трансляций, а, следовательно, группы симметрии квазикристаллов конечны. Однако наличие дальнего порядка в расположении образующих квазикристаллическую структуру частиц предполагает существование для них более богатого набора преобразований, относительно которых эта структура инвариантна. В качестве таких преобразований, не являющихся движениями, рассматривают преобразования подобия, допускающие изменения масштаба. Наиболее полно возникающие при таком подходе полугруппы подобия  $G$  для моделей квазикристаллов, являющихся модельными множествами (model sets), изучены в [471].

Однако оказалось, что полугруппы подобия  $G$ , описывающие симметричные свойства квазирешеток, для соответствующих этим квазирешеткам квазипериодических разбиений не применимы. Дело в том, что для квазипериодического разбиения  $Til$  множество границ образующих его фигур  $\partial Til$  оказывается не инвариантно относительно полугруппы подобия  $G$  его квазирешетки. Этот факт приводит к необходимости учитывать особую роль границ фигур при изучении квазипериодических разбиений. Нами предлагается для исследования симметричных свойств квазипериодического разбиения Рози  $Til$  рассматривать полугруппу подобия  $H$  границ фигур этого разбиения  $\partial Til$ . Полугруппы подобия  $H$ , сохраняющие границы  $\partial Til$ , на наш взгляд, более информативны по сравнению с содержащими их полугруппами подобия  $G$  соответствующих квазирешеток [458<sup>a</sup>].

### 5.9.1. Полугруппы подобия разбиения Рози

Будем изучать преобразования подобия  $z \mapsto az + b$ ,  $a \neq 0$  комплексной плоскости  $\mathbb{C}$ , сохраняющие разбиение Рози, то есть переводящие

множество  $\partial Til$  границ разбиения в себя. Поскольку разбиение  $Til$  непериодическое, то  $a \neq 1$ , и тогда преобразование подобия можем записать в виде

$$h(a, c)z = az + (1 - a)c, \quad (5.9.1)$$

где  $a, c \in \mathbb{C}$  и  $a \neq 0, 1$ . Отображение (5.9.1) можно рассматривать как композицию поворота относительно центра  $c$  на угол  $\omega = \arg a$  и последующей гомотетии с коэффициентом  $\lambda = |a|$  с тем же центром  $c$ . Обозначим  $H$  полугруппу всех преобразований подобия  $h(a, c)$ , отображающих границы разбиения  $\partial Til$  в себя.

В каждой вершине разбиения Розы  $v \in V$  сходятся три границы типа  $\gamma_1, \dots, \gamma_5$ . Назовем их граничной звездой, а сами границы лучами звезды. Например, граничная звезда  $*v_0$  образована лучами  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ , граничная звезда  $*v_1$  - лучами  $\gamma_5, \gamma_4, \gamma_1$  и т.д. Удастся показать, что для любой граничной звезды  $*v$  ее лучи  $\gamma_1^i, \gamma_2^i, \gamma_3^i$  можно упорядочить так, что лучи будут связаны соотношениями

$$\gamma_2^i = h(\beta, v)\gamma_1^i, \quad \gamma_3^i = h(\beta, v)\gamma_2^i. \quad (5.9.2)$$

Рассмотрим полугруппу  $H_V$  всех преобразований подобия  $h(a, c)$ , отображающих множество всех вершин  $v \in V$  в себя так, что если  $v_h = h(a, c)v$ , то  $*v_h \subseteq h(a, c)*v$ . Из топологических соображений следует включение

$$H \subset H_V. \quad (5.9.3)$$

Используя связи (5.9.2) между лучами граничных звезд, заключаем, что если  $h(a, c) \in H_V$ , то

$$a = \pm \beta^n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.9.4)$$

Таким образом, полугруппа подобия  $H_V$  состоит из преобразований  $h = h(\pm \beta^n, c)$ , которые отображают множество вершин в себя  $h: V \rightarrow V$ . Тогда сопряженные  $h$  преобразования подобия  $h' = h(\pm \zeta^n, \eta)$ , где  $\eta = c'$ , отображают  $h': W \rightarrow W$  множество параметров вершин (5.7.2) в себя и об-

разуют полугруппу  $H_V'$ . Полугруппа подобия  $H_V$  распадается на два подмножества  $H_V = H_+ \cup H_-$ , состоящих соответственно из преобразований вида  $h_+ = h(+\beta^n, c)$  и  $h_- = h(-\beta^n, c)$ , при этом  $H_+$  является полугруппой.

**Теорема 5.3.** Пусть  $H_+'$  и  $H_-'$  преобразования подобия, сопряженные к преобразованиям  $H_+$  и  $H_-$ . Тогда

$$1) \quad H_+' = \{h(\zeta^n, \eta); \eta \in [w_0, 0] \cap L_1^n, n = 1, 2, 3, \dots\},$$

$$H_-' = \left\{h(-\zeta^n, \eta); \eta \in \left[\frac{w_0}{1+\zeta^n}, \frac{w_0\zeta^n}{1+\zeta^n}\right] \cap L_{1/2}^n, n = 1, 2, 3, \dots\right\},$$

$$\text{где } L_1^n = \frac{1}{1-\zeta^n} \mathbb{Z}(\zeta), L_{1/2}^n = \frac{1}{1-\zeta^n} (\mathbb{Z}(\zeta) + 0.5 + 0.5\zeta^2).$$

2) Относительно композиции  $h_2 \cdot h_1 z = h_2(h_1 z)$  выполняются свойства

$$H_+ \cdot H_+ \subset H_+, H_+ \cdot H_- \subset H_-, H_- \cdot H_+ \subset H_-, H_- \cdot H_- \subset H_+.$$

3) Полугруппа  $H_V$  порождается преобразованиями

$$h(\beta, c), c' \in [w_0, 0] \cap L_1^1, \quad h(-\beta, c), c' \in \left[\frac{w_0}{1+\zeta}, \frac{w_0\zeta}{1+\zeta}\right] \cap L_{1/2}^1,$$

где  $L_1^1 = \mathbb{Z}[1, \zeta, 0.5 + 0.5\zeta^2]$ ,  $L_{1/2}^1 = 0.5\zeta + 0.5\zeta^2 + L_1^1$ , а  $\mathbb{Z}[1, \zeta, 0.5 + 0.5\zeta^2] \subset \mathbb{R}$  обозначает  $\mathbb{Z}$ -модуль с базисом  $1, \zeta, 0.5 + 0.5\zeta^2$ .

Доказательство теоремы проводится непосредственным пересчетом параметров вершин разбиения, соответствующим преобразованиям подобия, опираясь на явное описание этих параметров (см. (5.7.2) и рис. 5.12).

Первое утверждение теоремы 5.3 определяет все возможные центры  $c = \eta'$  поворотов полугруппы  $H_V$ , а значит, возможные центры поворотов полугруппы  $H$ . Так, например, следствием этого утверждения является тот факт, что центрами преобразований подобия  $h(\beta, c)$  могут быть либо точка  $0$  – начало координат, либо вершины разбиения Розы  $v \in V$ , параметры которых  $w = v'$  попадают в полуинтервал  $[w_0, 0)$ . Второе утверждение устанавливает характер взаимодействий преобразований полугруппы  $H_V$ .

Третье определяет множество элементарных преобразований подобия, порождающих всю полугруппу  $H_V$ .

Соотношения (5.9.3) и (5.9.4) определяют необходимое условие для преобразований подобия из полугруппы  $H$ :  $h(a,c) \in H$ , если, во-первых,  $a = \pm\beta^n$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , во-вторых,  $h(a,c) \in H_V$ , то есть преобразование переводит вершины в вершины. С помощью компьютерных расчетов непосредственной проверкой большого количества преобразований подобия из полугруппы  $H_V$  с использованием теоремы 5.3 удалось проверить достаточность этих условий, а значит и совпадение полугрупп  $H = H_V$ .

### 5.9.2. Центры преобразований подобия разбиения Розы

Обозначим  $C_+(n)$  и  $C_-(n)$  множества центров подобия преобразований  $h(+\beta^n, c)$  и  $h(-\beta^n, c)$  заданного порядка  $n$ , а  $C_+$  и  $C_-$  - всех порядков  $n = 1, 2, \dots$ . Введем также подмножество  $C_+^n \subset C_+$  - центров подобия кратности  $n$  - центров  $c$  преобразований подобия  $h(+\beta^n, c)$  с условием, что  $c$  не является центром никакого преобразования подобия  $h(+\beta^m, c)$ ,  $m < n$ . Аналогично вводится и подмножество  $C_-^n \subset C_-$ . Из теоремы 5.3 и двух включений  $H_+ \cdot L_1^n \subset L_1^n$ ,  $H_+ \cdot [w_0, 0] \subset [w_0, 0]$  удастся доказать следующее.

**Следствие 5.1.** *Для множества центров подобия  $C_+$  полугруппа подобия  $H_+$  является его полугруппой подобия  $H_+ \cdot C_+ \subset C_+$ , т.е. для всех  $h \in H_+$  и  $c \in C_+$  образ  $h \cdot c \in C_+$  снова является центром подобия из  $C_+$ , при этом подмножества центров  $C_+(n) \subset C_+$  любого порядка  $n$  остаются инвариантными  $H_+ \cdot C_+(n) \subset C_+(n)$ .*

Для введенных выше множеств определим их плотности

$$\mu(C_{\pm}^n) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi R^2} \#\{c \in C_{\pm}^n : |c| \leq R\} \quad \text{и}$$

$$\mu(C_{\pm}(n)) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi R^2} \#\{c \in C_{\pm}(n) : |c| \leq R\}.$$

Используя вещественную пара-

метризацию центров подобия, определенную пунктом 1 теоремы 5.3 и метод решета, удастся доказать следующую теорему.

**Теорема 5.4.** 1) Множества  $C_+^n$  и  $C_-^n$  всех центров  $c_+$  и  $c_-$  любой кратности  $n$ , исключая  $n=3$  в случае  $C_+^n$ , имеют положительную плотность и, следовательно, являются непустыми. Если  $r > 0$  - произвольное число, то существует номер  $n_r$ , зависящий от  $r$ , такой, что для любого  $n > n_r$  в любом круге радиуса  $r$  найдется хотя бы по одному центру подобия  $c_+ \in C_+$  и  $c_- \in C_-$ . 2) Множества  $C_+$  и  $C_-$  - множества центров подобия преобразований всех порядков  $n=1,2,\dots$  всюду плотны на комплексной плоскости  $\mathbb{C}$ .

Из теоремы 5.4 и иррациональности угла  $\varphi = \arg \beta$  вытекает следующее свойство разбиения Розы, которое можно назвать масштабной изотропностью.

**Следствие 5.2.** Пусть  $\varepsilon > 0$ ,  $r > 0$  произвольные числа и  $\psi$  - любой угол. Тогда в каждом круге радиуса  $r$  найдется центр преобразования подобия  $h$  с поворотом на угол  $\psi^* : |\psi^* - \psi| \leq \varepsilon$  и коэффициентом растяжения  $\lambda > 1$  отображающего границы разбиения Розы в себя  $h: \partial T_{il} \rightarrow \partial T_{il}$ .

По теореме 5.4  $\mu(C_+^n) > 0$  для всех кратностей  $n \neq 3$ , а  $\mu(C_-^n) > 0$  для всех  $n$ . Кроме того, удастся показать, что  $\mu(C_{\pm}^n) \rightarrow \mu(C_{\pm}(n))$  при  $n \rightarrow \infty$ , т.е. при больших  $n$  почти все центры преобразований подобия  $h(\pm\beta^n, c)$  имеют кратность  $n$ . Свойство  $C_+(n)$  и  $C_-(n)$  быть модельными множествами означает, что они получаются проекцией на плоскость узлов трехмерной решетки, попадающих в конечный слой. Поэтому число точек, попадающих в круг радиуса  $R$ , определяется соответствующим объемом части проецируемого слоя. Используя такой подход удастся для плотностей  $\mu(C_+(n))$  и  $\mu(C_-(n))$  доказать следующие формулы.

**Теорема 5.5.** Центры подобия  $C_{\pm}(n)$  порядка  $n=1,2,3,\dots$  имеют

плотности

$$\mu(C_{\pm}(n)) = \frac{1-\zeta^2}{\sqrt{44}} \cdot \frac{1 \pm \zeta^n}{1 + \zeta^n} \left| \text{norm}(1 \mp \zeta^n) \right|, \quad (5.9.5)$$

где  $\text{norm}(1 \pm \zeta^n) = (1 \pm \zeta^n)(1 \pm \beta^n)(1 \pm \bar{\beta}^n)$  - нормы алгебраических чисел  $1 \pm \zeta^n$  из кубического поля  $\mathbb{Q}(\zeta)$ .

**Следствие 5.3.** Плотности  $\mu(C_{\pm}(n))$  удовлетворяют асимптотическому равенству  $\mu(C_{\pm}(n)) \sim \frac{1-\zeta^2}{\sqrt{44}} \zeta^{-n}$  при  $n \rightarrow \infty$ . Таким образом, плотности  $\mu(C_+(n))$  и  $\mu(C_-(n))$  порядка  $n$  имеют один и тот же экспоненциальный рост.

### 5.9.3. Построение ядра и элементарной границы разбиения Розы с помощью композиции преобразований подобия

Назовем преобразование подобия  $h(a,c)$  сжимающим, если  $|a| < 1$ . Пусть  $h_1, \dots, h_s$  - сжимающие преобразования подобия комплексной плоскости  $\mathbb{C}$ . Определим полугруппу  $H(h_1, \dots, h_s) = \langle h_1, \dots, h_s \rangle$ , порождаемую преобразованиями  $h_1, \dots, h_s$ , т.е. состоящую из всех композиций вида  $\eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \dots \cdot \eta_k$ , где  $k = 0, 1, 2, \dots$  и  $\eta_i = h_1, \dots, h_s$ . Если  $k = 0$ , то полагаем  $\eta = h(1,0): x \mapsto x$  - тождественное преобразование. Обозначим  $C(h_1, \dots, h_s)$  множество центров преобразований подобия из полугруппы  $H(h_1, \dots, h_s)$ . Имеют место следующие два утверждения [472<sup>a</sup>].

**Лемма 5.1.** Предположим, что некоторое ограниченное подмножество  $X$  комплексной плоскости  $\mathbb{C}$  или, что равносильно, подмножество, содержащееся в круге  $S(0,R)$  достаточно большого радиуса  $R$ , инвариантно относительно сжимающих преобразований подобия  $h_1, \dots, h_s$ , т.е.  $h_i \cdot X \subseteq X^c$  для всех  $i = 1, \dots, s$ , где  $X^c$  - замыкание множества  $X$ . Тогда имеет место включение  $C(h_1, \dots, h_s) \subseteq X^c$ .

**Лемма 5.2.** Пусть в условиях леммы 1 выполняется включение  $X \subseteq h_1 \cdot X^c \cup \dots \cup h_s \cdot X^c$ , тогда множество центров подобия  $C(h_1, \dots, h_s)$  всюду плотно в  $X^c$ :  $C(h_1, \dots, h_s)^c = X^c$ .

### 5.9.3.1. Построение ядра $Nucl$

Выберем в полугруппе  $H_+$  следующие преобразования подобия первого порядка  $h_0 = h(\beta, 0)$  и  $h_1 = h(\beta, v_0)$  из ядра  $Nucl R$ . Пусть  $H(h_0, h_1) = \langle h_0, h_1 \rangle$  - полугруппа подобия, порождаемая преобразованиями  $h_0, h_1$ , и  $C(h_0, h_1)$  - множество центров подобия  $c$  всех преобразований из полугруппы  $H(h_0, h_1)$ . Выделим из  $H(h_0, h_1)$  подмножества  $H^k(h_0, h_1)$ , состоящие из преобразований подобия  $h(\beta^k, c)$  порядка  $k$ , и пусть  $C^k(h_0, h_1)$  - соответствующие им множества центров подобия.

**Теорема 5.6.** Справедливо равенство  $C(h_0, h_1)^c = Nucl R$ , где  $C(h_0, h_1)^c$  - обозначает замыкание множества  $C(h_0, h_1)$ .

**Доказательство.** Согласно (5.8.1) записываем  $h_0^{-1} \cdot Nucl = T^{(1)}(0)$ ,  $h_1^{-1} \cdot Nucl = T^{(1)}(0) + \beta^2$ . Так как выполняется включение  $T^{(1)}(0) + \beta^2 \supset T^{(2)}(\zeta^2) \cup T^{(3)}(\zeta^2 + \zeta)$ , то получаем равенство

$$Nucl = h_0^{-1} \cdot Nucl \cup h_1^{-1} \cdot Nucl. \quad (5.9.6)$$

Поскольку преобразования подобия  $h_0^{-1}, h_1^{-1}$  сжимающие и для них выполнено равенство (5.9.6), то к ним можно применить леммы 5.1 и 5.2. Согласно указанным леммам, имеем равенство  $C(h_0^{-1}, h_1^{-1})^c = Nucl$ , где  $C(h_0^{-1}, h_1^{-1})$  - множество центров подобия полугруппы  $H(h_0^{-1}, h_1^{-1})$ , порождаемой преобразованиями  $h_0^{-1}, h_1^{-1}$ . Теперь доказательство теоремы вытекает из равенства  $C(h_1^{-1}, \dots, h_s^{-1}) = C(h_1, \dots, h_s)$  для произвольных невырожденных преобразований  $h_1, \dots, h_s$ , которое следует из совпадения центров

подобия композиций преобразований  $h_i \cdot h_j$  и  $h_j^{-1} \cdot h_i^{-1}$  для любых  $h_i$  и  $h_j$  из  $H(h_0, h_1)$ .

На рис. 5.15 представлено расположение относительно ядра  $\text{Nucl } R$  центров подобия из  $C^k(h_0, h_1)$  для первых 10 порядков.

### 5.9.3.2. Построение фрактальной границы $\gamma$

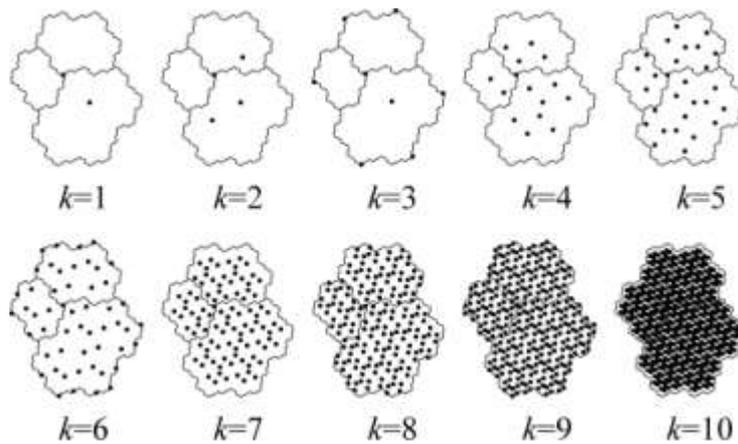


Рис. 5. 15. Центры подобия из  $C^k(h_0, h_1)$  для первых 10 порядков

Воспользуемся тем же приемом, что и в предыдущем пункте, для построения элементарной фрактальной границы  $\gamma$ , совпадающей, с точностью до параллельного переноса, с  $\gamma_2$  (рис. 5. 13). Эта граница соединяет вершины  $v_1 = -0.5 + \beta - 0.5\beta^2$  и  $v_2 = -\beta^2$ . По теореме 5.3 вершины  $v_1$  и  $v_2$  являются центрами подобия преобразований  $h_{v_1} = h(\beta^3, v_1)$  и  $h_{v_2} = h(\beta^3, v_2)$ , а середина отрезка, соединяющего эти вершины,  $v_{12} = \frac{v_1 + v_2}{2} = -0.25 + 0.5\beta - 0.75\beta^2$  является центром подобия преобразования  $h_{v_{12}} = h(\beta^4, v_{12})$ . Из алгоритма построения элементарной границы, как конструктивного фрактала, вытекает следующее разбиение

$$\gamma = h_{v_1}^{-1}\gamma \cup h_{v_2}^{-1}\gamma \cup h_{v_{12}}^{-1}\gamma, \quad (5.9.7)$$

поэтому мы снова можем применить леммы 1 и 2.

**Теорема 5.7.** Пусть  $H(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})$  - полугруппа, порождаемая пре-

образованиями подобия  $h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}}$ , и  $C(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})$  - множество центров преобразований подобия из полугруппы  $H(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})$ . Тогда имеет место равенство  $C(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})^c = \gamma$ .

Доказательство вытекает из лемм 5.1, 5.2 и формулы (5.9.7).

На рис. 5.16 представлено расположение центров подобия из  $C^k(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})$  для первых 5 порядков.

#### 5.9.4. Центры подобия и ростки

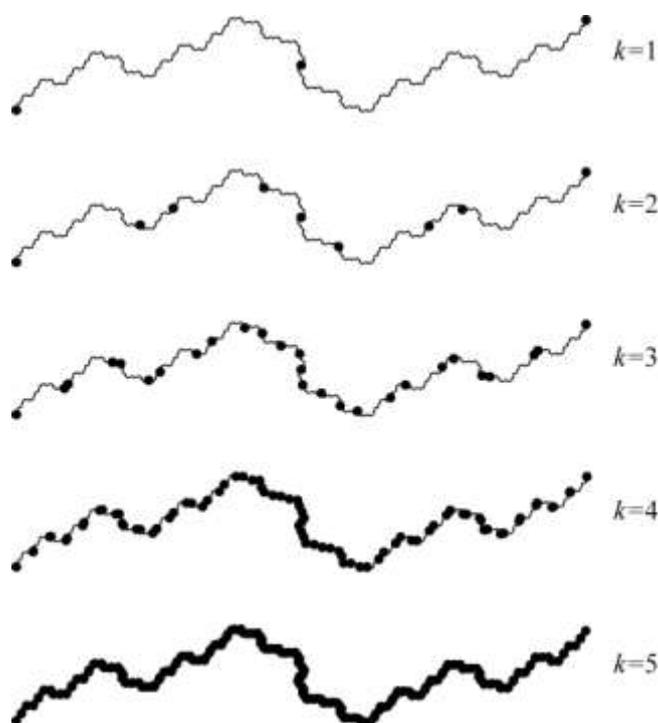


Рис. 5. 16. Центры подобия из  $C^k(h_{v_1}, h_{v_2}, h_{v_{12}})$  для первых 5 порядков

Выберем произвольное преобразование подобия  $h = h(\alpha, c)$  из полугруппы подобия разбиения Розы с центром  $c$ , лежащим на границе разбиения  $\partial Til$ , и пусть  $r > 0$  удовлетворяет условию  $(S(c, r) \cap V) \setminus \{c\} = \emptyset$ , т.е. в круге  $S(c, r)$  не содержится ни одной вершины  $v \in V$  разбиения Розы, исключая, может быть, центр подобия  $c$  в случае  $c \in V$ . Назовем локальным ростком  $\text{spir}(c, r)$  радиуса  $r$  в центре  $c$  множество  $\text{spir}(c, r) = S(c, r) \cap \partial Til$ . Так как  $h$  – непрерывное растяжение и

$h: \partial Til \rightarrow \partial Til$ , то получаем бесконечную расширяющуюся цепочку включений

$$\text{spir}(c, r) \subset h\text{spir}(c, r) \subset h^2\text{spir}(c, r) \subset \dots \subset h^n\text{spir}(c, r) \subset \dots$$

Отсюда вытекает существование глобального ростка

$$\text{spir}(c) = \bigcup_{n=0}^{\infty} h^n \text{spir}(c, r)$$

в центре  $c$ .

Рассмотрим основные свойства глобальных ростков  $\text{spir}(c)$  разбиения Розы.

1) Глобальный росток  $\text{spir}(c)$ , во-первых, не зависит от выбора первоначального достаточно малого радиуса  $r$ , во-вторых, не зависит от выбора преобразования подобия  $h = h(\alpha, c)$  из полугруппы  $H$  с центром  $c$ , т.е. любое другое преобразование с тем же центром  $h = h(\alpha_1, c)$  порождает тот же глобальный росток. Таким образом, любому центру подобия  $c \in \partial Til$  соответствует его глобальный росток  $c \rightarrow \text{spir}(c)$ , представляющий собой фрактальную спираль из двух (если  $c \notin V$ ) или трех (если  $c \in V$ ) веток, обладающую следующим свойством  $c \in \text{spir}(c) \subset \partial Til$ .

2) Множество всех преобразований подобия (аффинных изоморфизмов) является циклической группой  $H_+(c) = \{h(\beta^{ki}, c); i \in \mathbb{Z}\}$  с образующей  $h(\beta^k, c) \in H_+$  или  $H_-(c) = \{h((-1)^i \beta^{ki}, c); i \in \mathbb{Z}\}$  с образующей  $h(-\beta^k, c) \in H_-$ . Наименьший показатель  $k > 0$  в случае  $H_+(c)$  называется кратностью центра  $c$  глобального ростка  $\text{spir}(c)$ . В случае  $H_-(c)$  при указании кратности берется  $-k$ .

3) Для любой точки  $x \in \text{spir}(c)$  ее  $h$ -орбита  $\{h^i x\}_{i=-\infty}^{\infty} \subset \text{spir}(c)$ , где  $h \in H_{\pm}(c)$ , лежит на логарифмической спирали. Этот факт объясняет свойство глобального ростка быть фрактальной спиралью. Если  $c \in C_+ \cap V$  - вершина разбиения Розы, то ростки  $\text{spir}(c, r)$ ,  $\text{spir}(c)$  называются звездами

и имеют три ветки (луча), а в остальных случаях – две.

4) Любой глобальный росток  $\text{spir}(c)$  имеет единственный центр подобия  $c$ . Доказательство этого факта основано на том, что предположение существования у глобального ростка  $\text{spir}(c)$  двух центров подобия  $c$  и  $c_1$  приводит к существованию параллельного переноса  $x \rightarrow x + c_2$  с ненулевым сдвигом  $c_2 \in \mathbb{C}$ , что противоречит спиральности ростка  $\text{spir}(c)$ . Отсюда следует, что отображение  $C_+ \cap \partial\text{Til} \rightarrow \text{Spir} : c \mapsto \text{spir}(c)$  - биекция. Здесь  $\text{Spir} = \{\text{spir}(c) : c \in C_+ \cap \partial\text{Til}\}$  - множество глобальных ростков, порождаемых всеми преобразованиями подобия, центры которых лежат на границе

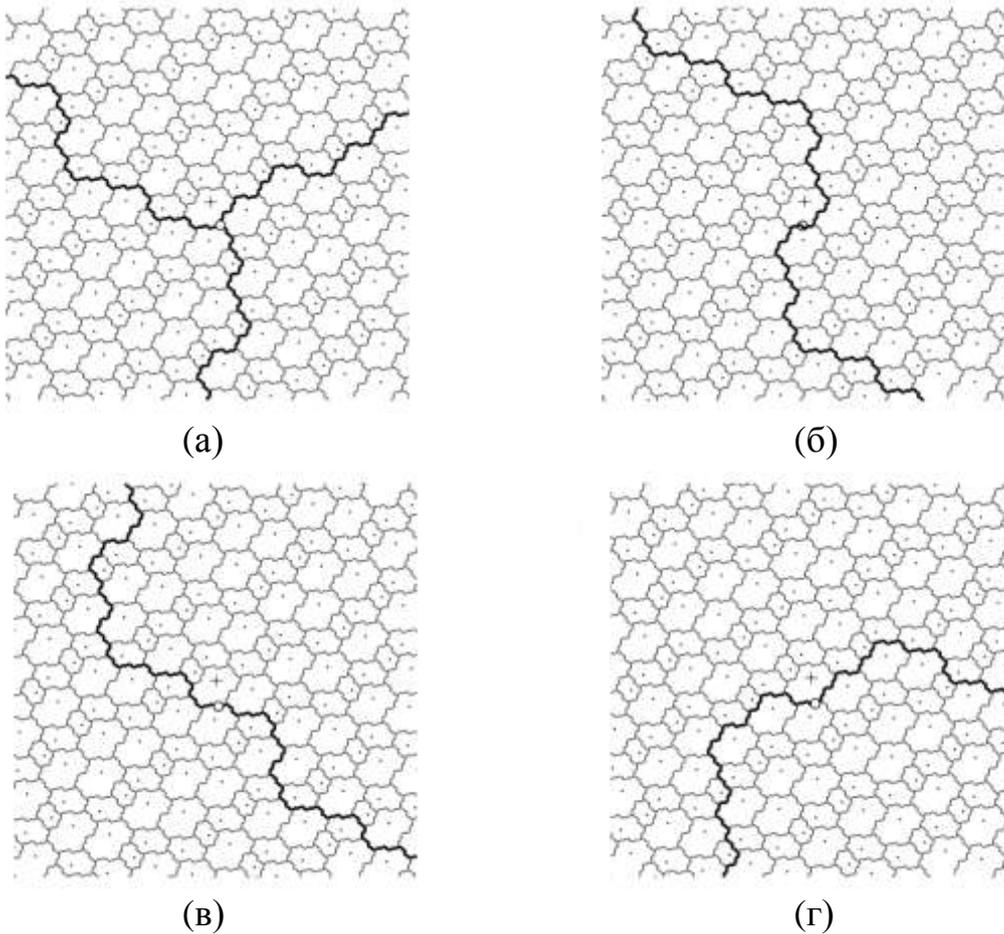


Рис. 5. 17. Примеры глобальных ростков  $\text{spir}(c)$  с центрами  $c$  кратностью

$k$  для случаев: а)  $c = -\beta^2, k = 1$ ; б)  $c = \frac{-1 + \beta - 3\beta^2}{4}, k = 4$ ;

в)  $c = \frac{-1 + 5\beta - 12\beta^2}{14}, k = -3$ ; г)  $c = \frac{-3 + 5\beta - 20\beta^2}{22}, k = 10$

$\partial Til$ . Множество центров подобия  $C_-$  для построения  $Spir$  можно не учитывать в силу того, что  $C_- \subset C_+$ .

На рис. 5.17 приведены примеры глобальных ростков  $spir(c)$ .

### 5.9.5. Орбиты полугруппы $H(h_0, h_1)$

Пусть  $H(h_0, h_1)$  полугруппа, порождаемая композициями преобразований подобия первого порядка  $h_0 = h(\beta, c_0)$  и  $h_1 = h(\beta, c_1)$  с центрами  $c_0 = 0$  и  $c_1 = -0.5 + 0.5\beta^2$  из ядра  $Nucl R$ .

Используя описанный выше метод построения элементарной фрактальной границы, построим элементарный фрактальный зигзаг  $\gamma^* = \gamma(h_0^3, h_1^3, h_s^4) = C(h_0^3, h_1^3, h_s^4)^c$ , где  $h_s = h(\beta, c_{sym})$  - преобразование подобия с центром  $c_{sym} = 0.5(c_0 + c_1)$ . Зигзаг не является элементарной границей из  $\partial Til$ , но, с точностью до параллельного переноса, совпадает с элементарной границей  $\gamma_1$ :  $\gamma_1 = \gamma^* + c_1$  (см. рис. 5.13). Подействуем на элементарную границу  $\gamma_1$  всеми преобразованиями подобия из полугруппы  $H(h_0, h_1)$  и рассмотрим ее орбиту  $orb(\gamma_1) = \{h \cdot \gamma_1; h \in H(h_0, h_1)\}$ . Так как  $\gamma_1 \subset \partial Til$ , то  $orb(\gamma_1) \subset \partial Til$ . На рис. 5.18 изображены конечные орбиты  $orb^n(\gamma_1) = \bigcup_{1 \leq k \leq n} \{h \cdot \gamma_1; h \in H^k(h_0, h_1)\}$  для начальных значений  $n$ , анализируя которые можно сделать вывод, что в пределе при  $n \rightarrow \infty$   $orb(\gamma_1) = \partial Til$ .

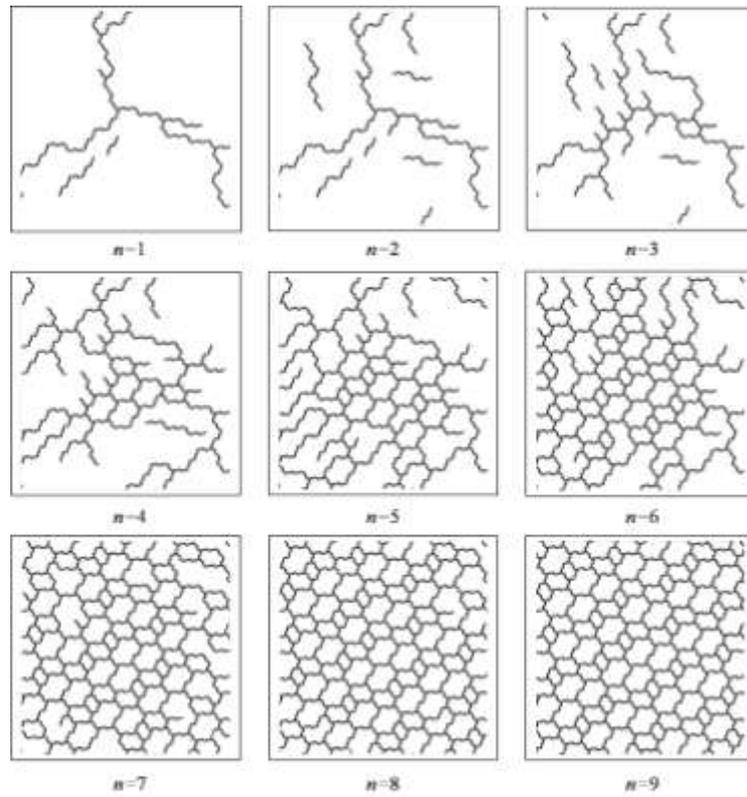


Рис. 5. 18. Первые 9 конечных орбит  $\text{orb}^n(\gamma_1)$  элементарной границы  $\gamma_1$  в полугруппе  $H(h_0, h_1)$

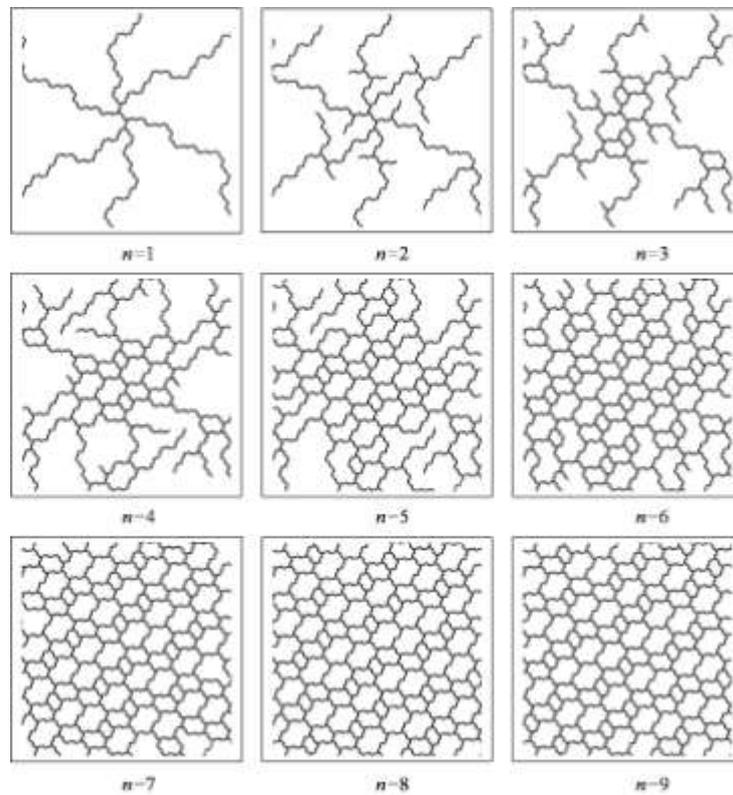


Рис. 5. 19. Первые 9 конечных орбит  $\text{orb}^n(\gamma^*)$  элементарного зигзага  $\gamma^*$  в полугруппе  $H(h_0, h_1)$

Приведенную конструкцию следует рассматривать как способ по-

строения разбиения Розы, опирающийся лишь на преобразования подобия первого порядка  $h(\beta, c)$ . Выбор начальных точек  $c_0$  и  $c_1$  определяют масштаб и ориентацию разбиения.

Новое разбиение удастся получить, если построить орбиту элементарного зигзага  $\gamma^*$ :  $\text{orb}(\gamma^*) = \{h \cdot \gamma^*; h \in H(h_0, h_1)\}$ . Так как  $\gamma^* \notin \partial \text{Til}$ , то  $\text{orb}(\gamma^*) \notin \partial \text{Til}$ . На рис. 5.19 изображены конечные орбиты  $\text{orb}^n(\gamma^*) = \bigcup_{1 \leq k \leq n} \{h \cdot \gamma^*; h \in H^k(h_0, h_1)\}$  для нескольких первых значений  $n$ .

Аналогично предыдущему случаю возникает гипотеза о существовании в пределе разбиения комплексной плоскости  $\text{Til}^* = \text{orb}(\gamma^*)$  на те же три типа фигур  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  и  $T^{(3)}$ , что и разбиение Розы  $\text{Til}$ .

**Теорема 5.8.** *Разбиение  $\text{Til}^*$  обладает следующими свойствами:*

- 1) *полугруппа преобразований подобия  $H^*$  разбиения  $\text{Til}^*$  содержит в себе полугруппу  $H(h_0, h_1)$ ;*
- 2) *разбиение центрально симметрично  $s \cdot \text{Til}^* = \text{Til}^*$ , где  $s = h(-1, 0.25\beta^2 - 0.25)$  - центральная симметрия (поворот на  $180^\circ$ ) относительно середины отрезка, соединяющего точки  $c_0$  и  $c_1$ ;*
- 3) *не существует преобразования подобия  $\eta$  комплексной плоскости  $\mathbb{C}$ , переводящего  $\eta: \text{Til} \xrightarrow{\sim} \text{Til}^*$  разбиение Розы  $\text{Til}$  в  $\text{Til}^*$ , следовательно, разбиения  $\text{Til}$  и  $\text{Til}^*$  неэквивалентные.*

**Доказательство.** Первое утверждение вытекает из ассоциативности композиции преобразований подобия  $\eta_1 \cdot (\eta_2 \cdot \gamma^*) = (\eta_1 \cdot \eta_2) \cdot \gamma^*$ , где  $\eta_1, \eta_2$  - произвольные преобразования из полугруппы  $H(h_0, h_1)$ . Второе утверждение следует из коммутирования  $s \cdot h_0 = h_1 \cdot s$  образующих  $h_0, h_1$  полугруппы  $H(h_0, h_1)$  с центральной симметрией  $s$  и симметрии  $s \cdot \gamma^* = \gamma^*$  элементарного зигзага  $\gamma^*$ . Третье утверждение является следствием двух предыдущих

и отсутствия у разбиения Розы  $Til$  центра симметрии.

Новое разбиение  $Til^*$  является локально двойственным к разбиению Розы  $Til$ . Оно получается с помощью некоторого локального  $*$ -отображения

$$*: Til \rightarrow Til^*, \quad (5.9.8)$$

обладающего свойством

$$(Til^*)^* = Til. \quad (5.9.8)$$

Чтобы построить  $*$ -отображение, укажем на следующий факт  $V \cap V^* = C_+ \cap V = C_+^1$ , где  $V^*$  - вершины разбиения  $Til^*$  и  $C_+^1$  - множество центров подобия кратности  $n=1$ . Теперь в каждой вершине  $v = V \cap V^*$  построим локальную звезду  $star(v)$ , которую можно представить как конечную орбиту  $star(v) = orb^3(\gamma_v) = \{h^k \cdot \gamma_v; k=0,1,2,3\}$ , где  $h = h(\beta, v)$  преобразование подобия первого порядка,  $\gamma_v$  - элементарная граница, выходящая из вершины  $v$  и, с точностью до параллельного переноса, совпадающая с границей  $\gamma_1$  на рис. 5.13. Множество всех локальных звезд  $\partial Til = \bigcup_{v \in V \cap V^*} star(v)$  покрывают множество границ  $\partial Til$  разбиения Розы

$Til$ . С помощью центральной симметрии  $h(-1, v)$  повернем

$$*: star(v) \mapsto star^*(v) \quad (5.9.10)$$

каждую локальную звезду  $star(v)$  на  $180^\circ$  вокруг центра  $v$ . После указанных локальных преобразований получаем покрытие  $\partial Til^* = \bigcup_{v \in V \cap V^*} star^*(v)$

всех границ  $\partial Til^*$  двойственного разбиения  $Til^*$ . В силу этого отображения (5.9.10) задают  $*$ -отображение (5.9.8), преобразующее разбиение Розы  $Til$  в его двойственное разбиение  $Til^*$ . Поскольку для любой локальной звезды  $(spir^*(v))^* = spir(v)$ , то отсюда будет следовать свойство двойственности (5.9.9). На рис. 5.20 тонкими линиями изображены границы  $\partial Til$

разбиения Розы  $Til$ , а жирно границы  $\partial Til^*$  двойственного ему разбиения  $Til^*$ .

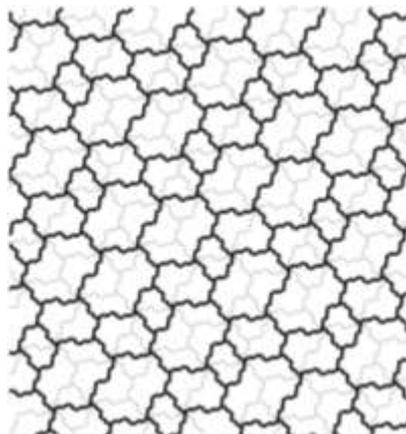


Рис. 5. 20. Расположение границ  $\partial R^*$  разбиения  $R^*$  (жирные линии) относительно границ  $\partial R$  разбиения Розы  $R$  (токие линии)

#### 5.10. Построение разбиения Розы как сечения трехмерного периодического разбиения

В работе [473] математически строго обосновывается возможность построения разбиения Розы как сечения трехмерного периодического разбиения  $Til^{3D}$ . В качестве элементов этого периодического разбиения выступает объединение трех прямых цилиндров  $Cyl = Cyl^{(1)} \cup Cyl^{(2)} \cup Cyl^{(3)}$ , основания которых лежат в одной плоскости и совпадают с фигурами  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$  и  $T^{(3)}$  разбиения  $Til$  (рис. 5.21а). Высоты этих цилиндров соответствуют частотам появления этих фигур в разбиении  $Til$ , то есть  $h^{(1)} = \zeta^2$ ,  $h^{(2)} = \zeta - \zeta^2$ ,  $h^{(3)} = \zeta^3$ . Цилиндры открыты сверху, то есть верхнее основание каждого цилиндра не принадлежит объединению  $Cyl$ , поэтому любое сечение  $Til^{3D}$  плоскостью параллельной основаниям цилиндров будет представлять собой разбиение плоскости, состоящее из тех же фигур, что и квазипериодическое разбиение Розы.

Для расчета двумерных сечений трехмерного периодического разбиения  $Til^{3D}$  необходимо определить решетку трансляций  $Til^{3D}$ , а также ориентацию этой решетки относительно цилиндров  $Cyl$ . С этой целью воспользуемся методом дискретного моделирования и алгоритмами, описанными в главе 2 [474<sup>a</sup>].

### 5.10.1. Определение разбиения $Til^{3D}$

В методе дискретного моделирования элементы разбиения или упаковки заменяются их дискретными моделями – в трехмерном случае поликубами. Оси  $Ox$  и  $Oy$  системы координат, в которой целесообразно рассчитывать поликуб, естественно направить вдоль действительной и мнимой осей комплексной плоскости, в которой задаются фигуры  $T^{(m)}$  - основания цилиндров. Тогда вдоль оси  $Oz$  будут отложены высоты цилиндров. Так

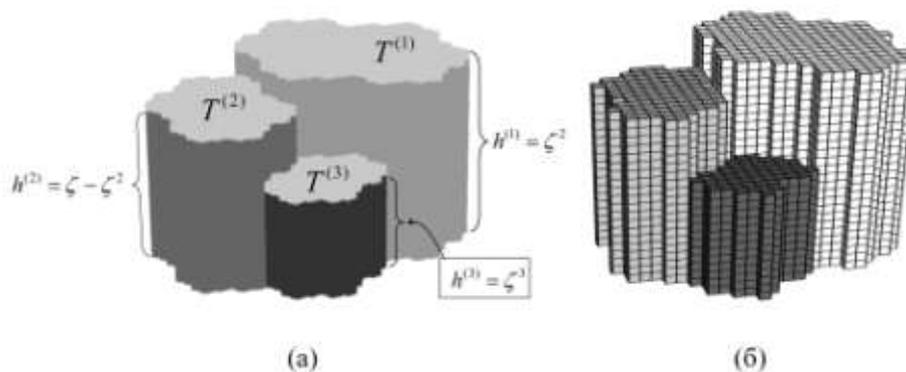


Рис. 5. 21. Объединение цилиндров  $Cyl = Cyl^{(1)} \cup Cyl^{(2)} \cup Cyl^{(3)}$  (а) и соответствующие им поликубы (б)

как высоты  $h^{(m)}$  рационально независимы, добиться точной пропорциональности высот поликубов высотам цилиндров невозможно. Достаточно хорошее приближение отношениям высот  $h^{(m)}$  удастся добиться с использованием последовательности Трибоначчи, описанной в пункте 5.2. Так при  $n \rightarrow \infty$  отношения  $h^{(1)} : h^{(2)} : h^{(3)}$  совпадают с отношениями  $t_n : (t_{n-1} + t_{n-2}) : t_{n-1}$ . Для  $n = 6$  получаем числа 24:20:13. Эти высоты и были

использованы для расчета поликуба, аппроксимирующего цилиндры  $Cyl$ . Таким образом, в результате был получен поликуб, состоящий из  $p = 7270$  кубов (рис. 5.21 б).

Очевидно, что из-за неполного соответствия поликуба и объединения цилиндров  $Cyl$  вместо разбиения пространства на поликубы следует искать их упаковку с достаточно высоким коэффициентом упаковки. При этом порядок упаковочных пространств  $N$  следует подобрать таким, чтобы, с одной стороны, число вариантов упаковок поликуба не было слишком большим, с другой стороны, чтобы вариант, соответствующий искомому разбиению  $Til^{3D}$  не был пропущен. В результате нескольких попыток расчета упаковок выбор пал на значение  $N = 8560$ , что соответствует коэффициенту упаковки  $k = \frac{p}{N} \approx 0.85$ .

В таблице 5.6 представлены матрицы упаковочных пространства (УП), а также по два сечения на высоте 0 и 1 для всех 9 полученных вариантов упаковки поликуба. Области сечений, выделенные черным, означают наличие в соответствующих местах упаковки пустот. Из таблицы видно, что только во втором варианте упаковки пустоты рассредоточены по границам поликубов,

Таблица 5.6. Упаковочные пространства вариантов упаковок поликубов и  
два сечения этих упаковок

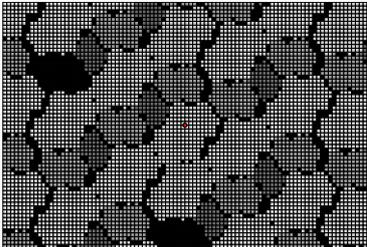
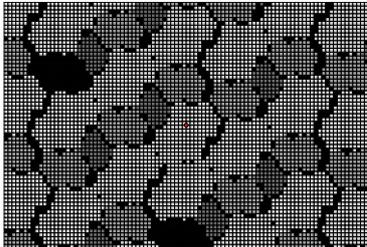
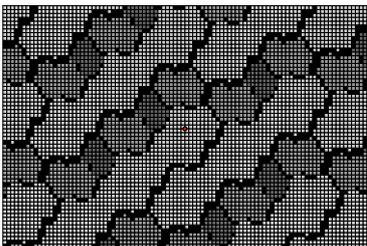
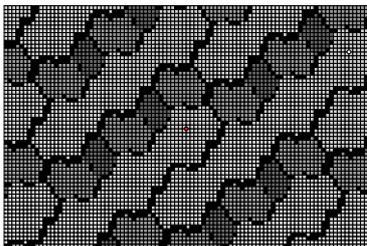
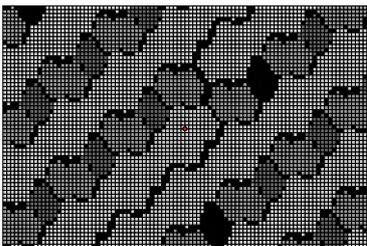
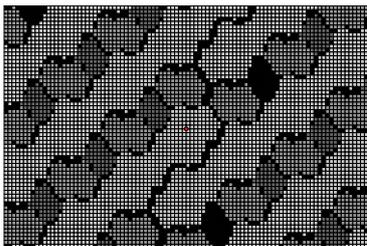
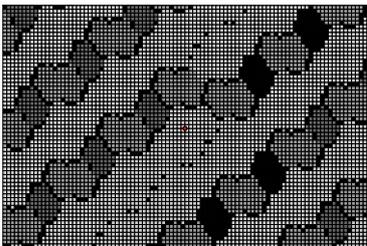
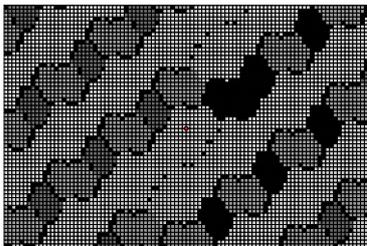
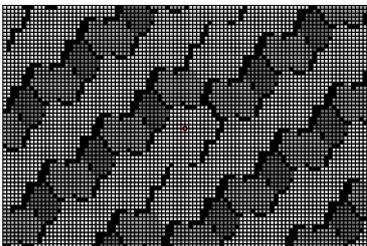
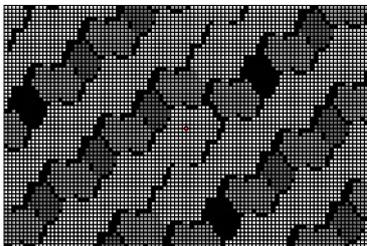
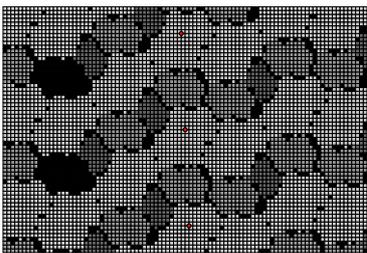
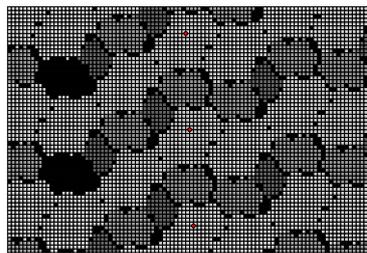
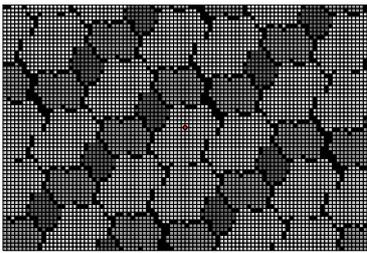
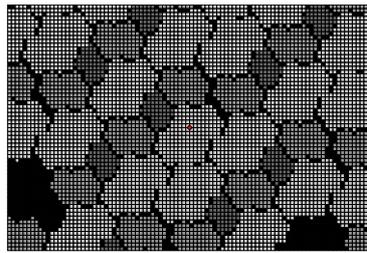
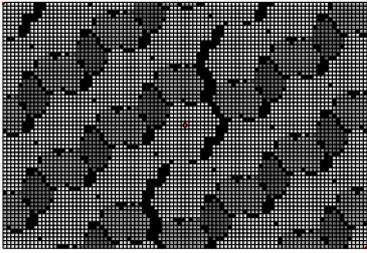
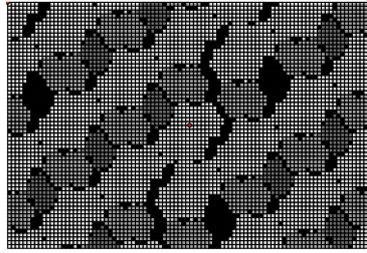
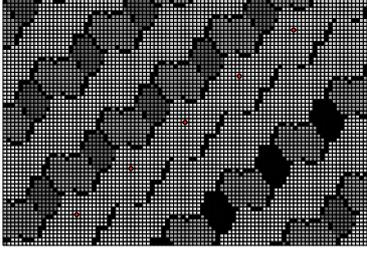
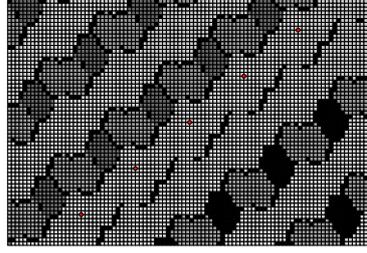
| № | Матрица УП   | Слой $z = 0$   | Слой $z = 1$  |
|---|--|--|---|
| 1 | 2  | 3  | 4   |
| 1 | $\begin{pmatrix} 8560 & 7763 & 2878 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |    |    |
| 2 | $\begin{pmatrix} 4280 & 2445 & 2272 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |    |    |
| 3 | $\begin{pmatrix} 4280 & 2990 & 1158 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |   |   |
| 4 | $\begin{pmatrix} 4280 & 1892 & 1697 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |  |  |
| 5 | $\begin{pmatrix} 2140 & 810 & 994 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$   |  |  |

Таблица 5.6. (продолжение)

| 1 | 2   | 3   | 4   |
|---|---|---|---|
| 6 | $\begin{pmatrix} 1712 & 1027 & 157 \\ 0 & 5 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |    |    |
| 7 | $\begin{pmatrix} 1712 & 1116 & 759 \\ 0 & 5 & 3 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ |    |    |
| 8 | $\begin{pmatrix} 535 & 61 & 428 \\ 0 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$    |   |   |
| 9 | $\begin{pmatrix} 535 & 183 & 214 \\ 0 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$   |  |  |

во всех других вариантах возникают значительные по объему пустоты. Этот факт позволил предположить, что именно вариант №2 топологически может соответствовать разбиению  $Til^{3D}$ . Дальнейший анализ подтвердил это предположение.

Столбцы матрицы УП образуют один из базисов решетки трансляций упаковки, однако этот базис не удобен для дальнейшей работы, поэтому был выбран другой базис  $\mathbf{e}_1 = (-3, 10, -24)$ ,  $\mathbf{e}_2 = (0, -16, -20)$ ,  $\mathbf{e}_3 = (14, -4, -13)$ . Для дальнейшего анализа упаковки нужно перейти от системы координат, в которой определено УП, к исходной системе координат, в которой задано объединение цилиндров  $Cyl$ . Для получения

третьих координат базиса воспользуемся соответствием  $24 \rightarrow \zeta^2$ ,  $20 \rightarrow \zeta - \zeta^2$ ,  $13 \rightarrow \zeta^3$ . Первые и вторые координаты удастся получить геометрическим сопоставлением соответствующих сечений упаковки поликубов и разбиения Розы  $Til$ .

Оказалось, что в этой естественной системе координат выбранный базис решетки трансляций запишется в виде  $\mathbf{e}_1 = (\beta^2, -\zeta^2)$ ,  $\mathbf{e}_2 = (\beta - \beta^2, -\zeta + \zeta^2)$ ,  $\mathbf{e}_3 = (\beta^3, -\zeta^3)$ . Здесь в записи вектора  $(c, z)$  на первом месте стоит комплексное число, что соответствует записи его координат в обычном виде  $(\text{Re } c, \text{Im } c, z)$ .

### 5.10.2. Сечения разбиения $Til^{3D}$ и их параметризации

Плоскость сечения  $\Pi(h)$  параллельна основаниям цилиндра, а, значит, она параллельна координатной плоскости  $xOy$ . Поэтому ее уравнение имеет вид  $z - h = 0$ , где модуль числа  $h$  совпадает с расстоянием от плоскости сечения до плоскости  $xOy$ , а его знак определяет полупространство, в котором находится плоскость сечения.

Для построения сечения  $Til(h)$  зададим в основаниях цилиндров  $Cyl$  три точки  $A^{(1)} = (0, 0, 0)$  в основании  $Cyl^{(1)}$ ,  $A^{(2)} = (\beta^2, 0)$  в основании  $Cyl^{(2)}$  и  $A^{(3)} = (\beta + \beta^2, 0)$  в основании  $Cyl^{(3)}$ . Тогда орбиты группы трансляций для этих точек представляют собой множество точек  $P(a, b, c, i) = a\mathbf{e}_1 + b\mathbf{e}_2 + c\mathbf{e}_3 + A^{(i)}$ , где  $(a, b, c) \in \mathbb{Z}^3$ . Тогда расстояние (с учетом знака) от точки  $P(a, b, c, i)$  до плоскости сечения  $\Pi(h)$  определяется формулой  $d(a, b, c, h) = -a\zeta^2 - b(\zeta - \zeta^2) - c\zeta^3 - h$ .

Если  $d(a, b, c, h) > 0$  или  $d(a, b, c, h) \leq -\zeta^2$ , то всё объединение цилиндров  $Cyl + a\mathbf{e}_1 + b\mathbf{e}_2 + c\mathbf{e}_3$  лежит выше или ниже плоскости  $\Pi(h)$ , и, значит, эти цилиндры не дадут в сечении своего следа. Если  $-\zeta^3 < d(a, b, c, h) \leq 0$  в сечении появятся фигуры всех трех типов, при  $-\zeta + \zeta^2 < d(a, b, c, h) \leq -\zeta^3$  -

фигуры типов  $T^{(1)}$  и  $T^{(2)}$ , и, наконец, при  $-\zeta^2 < d(a,b,c) \leq -\zeta + \zeta^2$  - только фигуры типа  $T^{(1)}$ .

Параметры фигур полученного двумерного разбиения определяются через  $d(a,b,c)$ :

$$t^{(1)} = -d(a,b,c); t^{(2)} = \zeta^2 - d(a,b,c); t^{(3)} = \zeta + \zeta^2 - d(a,b,c).$$

Это означает, что множество параметров  $I \subset [0, \zeta) \cup [\zeta + \zeta^2, 1)$  как и для разбиения Розы.

Если сдвиг плоскости сечения  $h$  из поля  $\mathbb{Q}[\zeta]$ , параллельным переносом удастся добиться того, чтобы комплексные числа  $p$ , задающие точки Розы фигур разбиения  $Til(h)$ , и параметры  $t$  были связаны сопряжением (5.3.1):  $t = c'$ . Для этого начало координат в плоскости сечения смещается на  $-h'$ . Таким образом, комплексные числа  $p^{(i)}$ , определяющие координаты точек Розы фигур сечения, в этом случае выражаются через индексы  $(a,b,c)$ :

$$p^{(1)} = a\beta^2 + b(\beta - \beta^2) + c\beta^3 + h'; p^{(2)} = p^{(1)} + \beta^2; p^{(3)} = p^{(1)} + \beta + \beta^2.$$

В случае  $h \notin \mathbb{Q}[\zeta]$  отношение сопряжения между параметрами и координатами точек Розы сохранить не удастся, поэтому  $p^{(i)}$  определяются первыми двумя координатами точек  $P(a,b,c,i)$ .

$$p^{(1)} = a\beta^2 + b(\beta - \beta^2) + c\beta^3; p^{(2)} = p^{(1)} + \beta^2; p^{(3)} = p^{(1)} + \beta + \beta^2.$$

Опираясь на описанную выше конструкцию построения разбиений методом сечения трехмерного периодического разбиения  $Til^{3D}$ , а также предлагаемые для них формулы расчета параметров, удастся доказать наличие следующих свойств разбиений  $Til(h)$ .

1) Так как нормаль к плоскости сечения  $n = (0,0,1)$  рационально не выражается через базис решетки трансляций разбиения  $Til^{3D}$ , сечение не может содержать трансляций. Из этого вытекает квазипериодичность разбиений  $Til(h)$ .

2) Разбиения  $Til(h)$  состоят из фигур трех типов  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$ ,  $T^{(3)}$ , причем частоты появления каждого типа фигур определяются высотами соответствующих цилиндров  $h^{(1)}$ ,  $h^{(2)}$ ,  $h^{(3)}$  и составляют  $\Delta^{(1)} = \frac{\zeta^2}{1-\zeta^2}$ ,

$$\Delta^{(2)} = \frac{\zeta - \zeta^2}{1-\zeta^2}, \Delta^{(3)} = \frac{\zeta^3}{1-\zeta^2}.$$

3) При  $h \in \mathbb{Z}[\zeta]$  разбиения  $Til(h)$  совпадает с разбиением Розы  $Til$ . Совпадает с предложенной выше (см. пункт 5.3) и параметризация разбиения.

4) При  $h \notin \mathbb{Z}[\zeta]$  получается разбиение локально не отличимое от разбиения Розы  $Til$ , но не совмещающееся с ним никаким движением.

### 5.10.3. Центросимметричные сечения разбиения $Til^{3D}$

Геометрический анализ показывает, что периодическое разбиение  $Til^{3D}$  центросимметрично. То есть с точки зрения структурной кристаллографии разбиение можно отнести к структурному классу  $P\bar{1}, Z = 3(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1})$ .

Один из центров инверсии находится в координатной плоскости  $xOy$  и имеет координаты  $(\frac{-1+\beta^2}{4}, 0)$ . Именно этим объясняется тот факт, что, если из разбиения Розы исключить ядро, оставшаяся часть  $Til \setminus Nucl$  обладает центром инверсии (поворотной осью 2, перпендикулярной плоскостью), расположенным в точке  $C_0 = \frac{-1+\beta^2}{4}$ .

Каждый из оставшихся 7 трансляционно-независимых центров инверсии порождает квазипериодическое разбиение  $Til(h)$ , обладающее центральной симметрией. Для этого достаточно плоскость сечения провести через любой из этих центров. В таблице 5.7 приведены координаты центров инверсии, через которые проходят сечения, соответствующие им сдвиги плоскости сечения  $h$  и фрагменты семи разбиений  $Til(h)$ , обла-

дающих центром инверсии.

Таблица 5.7. Семь centrosymmetric разбиений  $Til(h)$

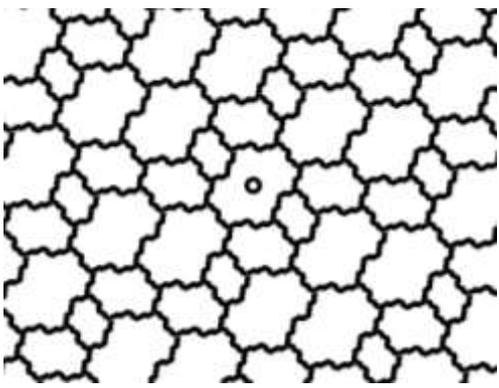
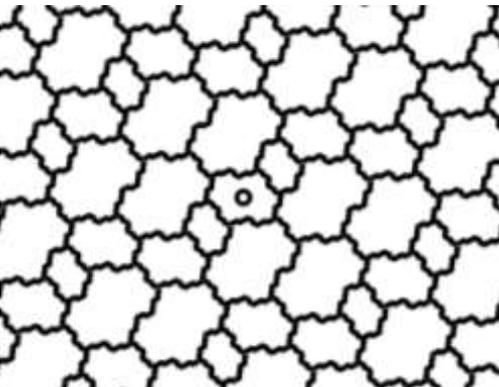
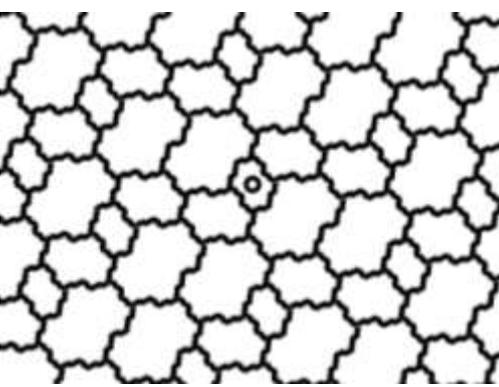
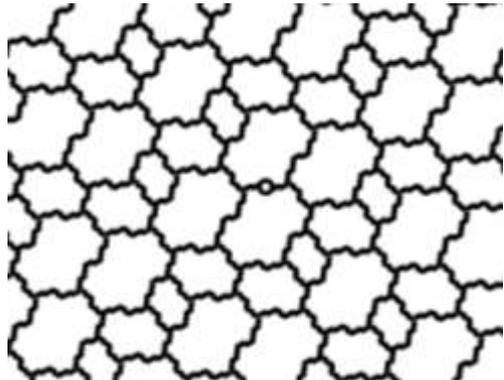
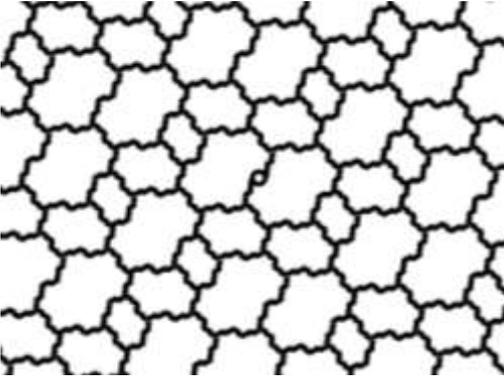
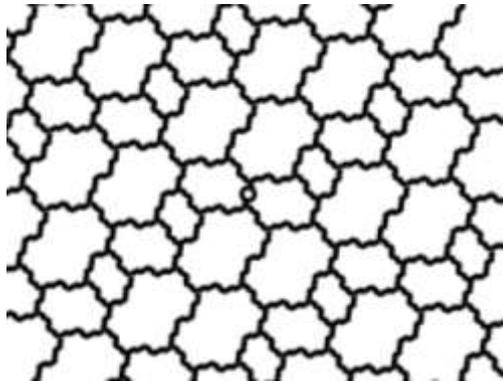
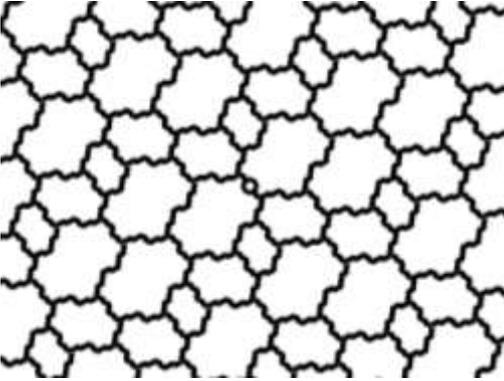
| № | Координаты центра в базисе решетки разбиения $Til^{3D}$ | Сдвиг $h$               | Фрагмент разбиения   |
|---|---|-------------------------|--|
| 1 | 2   | 3                       | 4  |
| 1 | $(-0.5, 0, 0)$  | $\frac{\xi^2}{2}$       |   |
| 2 | $(0, -0.5, 0)$  | $\frac{\xi - \xi^2}{2}$ |  |
| 3 | $(0, 0, -0.5)$  | $\frac{\xi^3}{2}$       |  |

Таблица 5.7. (продолжение)

| 1 | 2                    | 3                    | 4  |
|---|----------------------|----------------------|--|
| 4 | $(-0.5, -0.5, 0)$    | $\frac{\xi}{2}$      |    |
| 5 | $(-0.5, 0, -0.5)$    | $\frac{1-\xi}{2}$    |   |
| 6 | $(0, -0.5, -0.5)$    | $\frac{1-2\xi^2}{2}$ |  |
| 7 | $(-0.5, -0.5, -0.5)$ | $\frac{1-\xi^2}{2}$  |  |

### 5.10.3. Использование разбиения $Til^{3D}$ для оценки сверху формы послойного роста разбиения Розы

В пункте 5.5 рассмотрены особенности послойного роста квазипериодического разбиения Розы. В частности, с использованием компьютерного эксперимента, обнаружен многоугольный характер послойного роста разбиения  $Til$ . В качестве многоугольника роста выступает центросимметричный восьмиугольник  $Pol$ . В пункте 5.5.2 с использованием вершинных геодезических отображений были получены координаты вершин восьмиугольника роста  $Pol$  (см. табл. 5.3.). Как было отмечено выше, с математической точки зрения вершинные геодезические отображения позволяют строго оценить форму роста снизу. Для оценки этой формы сверху удастся использовать трехмерное периодическое разбиение  $Til^{3D}$ .

В главе 4 доказано, что периодические разбиения имеют многогранную форму роста. Там же рассмотрен алгоритм расчета многогранника роста по заданному графу соседства элементов разбиения. Как показано выше разбиение Розы  $Til$  может быть получено как сечение разбиения  $Til^{3D}$  координатной плоскостью  $xOy$ . Очевидно, что многоугольник роста любого двумерного сечения трехмерного разбиения принадлежит сечению многогранника роста этого трехмерного разбиения. Поэтому сечение той же плоскостью  $xOy$  многогранника роста  $Pol^{3D}$  разбиения  $Til^{3D}$  можно рассматривать как верхнюю границу многоугольника роста разбиения Розы  $Til$ .

Для построения многогранника роста  $Pol^{3D}$  необходимо выписать граф соседства цилиндров в разбиении  $Til^{3D}$ . С этой целью можно проанализировать конечное число слоев упаковки поликубов (см. пункт 5.10.1), соответствующей разбиению  $Til^{3D}$ . В таблице 5.8 представлены для каждого из поликубов типы соседних поликубов и индексы их трансляций в базисе упаковочного пространства и в базисе решетки трансляций  $e_1, e_2, e_3$ . Как видно из таблицы в разбиении  $Til^{3D}$  цилиндр  $Cyl^{(1)}$  имеет 20, цилиндр

$Cyl^{(2)}$  - 12, цилиндр  $Cyl^{(3)}$  - 6 соседних цилиндров.

Таблица 5.8. Граф соседства в упаковке поликубов, соответствующей периодическому разбиению  $Til^{3D}$

| №                              | Тип соседнего цилиндра | Индексы трансляций в базисе УП | Индексы трансляций в базисе решетки трансляций | №  | Тип соседнего цилиндра | Индексы трансляций в базисе УП | Индексы трансляций в базисе решетки трансляций |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|--|----|------------------------|--------------------------------|--|
| Соседство цилиндра $Cyl^{(1)}$ |                        |                                |  |    |                        |                                |  |
| 1                              | 1                      | -3, 10, -24                    | 1, 0, 0  | 11 | 2                      | 3, -26, 4                      | -1, 1, 0                                       |
| 2                              | 2                      | 0, -16, -20                    | 0, 1, 0  | 12 | 1                      | 14, 12, 7                      | 0, -1, 1                                       |
| 3                              | 3                      | 14, -4, -13                    | 0, 0, 1  | 13 | 2                      | 17, -14, 11                    | -1, 0, 1                                       |
| 4                              | 2                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 14 | 3                      | 17, -14, 11                    | -1, 0, 1                                       |
| 5                              | 3                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 15 | 1                      | -14, 4, 13                     | 0, 0, -1                                       |
| 6                              | 2                      | 14, -4, -13                    | 0, 0, 1  | 16 | 2                      | -11, -22, 17                   | -1, 1, -1                                      |
| 7                              | 1                      | 14, -4, -13                    | 0, 0, 1  | 17 | 1                      | 0, 16, 20                      | 0, -1, 0                                       |
| 8                              | 1                      | 0, -16, -20                    | 0, 1, 0  | 18 | 1                      | 3, -10, 24                     | -1, 0, 0                                       |
| 9                              | 1                      | -14, -12, -7                   | 0, 1, -1                                       | 19 | 2                      | 3, -10, 24                     | -1, 0, 0                                       |
| 10                             | 2                      | -14, -12, -7                   | 0, 1, -1                                       | 20 | 3                      | 3, -10, 24                     | -1, 0, 0                                       |
| Соседство цилиндра $Cyl^{(2)}$ |                        |                                |  |    |                        |                                |  |
| 1                              | 1                      | -3, 10, -24                    | 1, 0, 0  | 7  | 2                      | 14, -4, -13                    | 0, 0, 1  |
| 2                              | 1                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 8  | 1                      | 14, 12, 7                      | 0, -1, 1                                       |
| 3                              | 3                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 9  | 3                      | 14, 12, 7                      | 0, -1, 1                                       |
| 4                              | 1                      | -17, 14, -11                   | 1, 0, -1                                       | 10 | 1                      | -14, 4, 13                     | 0, 0, -1                                       |
| 5                              | 1                      | -3, 26, -4                     | 1, -1, 0                                       | 11 | 2                      | -14, 4, 13                     | 0, 0, -1                                       |
| 6                              | 1                      | 11, 22, 7                      | 1, -1, 1                                       | 12 | 1                      | 0, 16, 20                      | 0, -1, 0                                       |
| Соседство цилиндра $Cyl^{(3)}$ |                        |                                |  |    |                        |                                |  |
| 1                              | 1                      | -3, 10, -24                    | 1, 0, 0  | 4  | 1                      | -17, 14, -11                   | 1, 0, -1                                       |
| 2                              | 1                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 5  | 2                      | -14, -12, -7                   | 0, 1, -1                                       |
| 3                              | 2                      | 0, 0, 0                        | 0, 0, 0  | 6  | 1                      | -14, 4, 13                     | 0, 0, -1                                       |

Используя полученный граф соседства, рассчитывается многогранник роста  $Pol^{3D}$  по алгоритму, предложенному в пункте 4.2.2. На рис. 5.22а изображена проекция этого многогранника вдоль нормали к плоскости сечения. Пунктиром выделен шестиугольник, являющийся сечением многогранника  $Pol^{3D}$  плоскостью  $xOy$ . На рис. 5.22б на это сечение многогранника наложен восьмиугольник роста  $Pol$  разбиения Розы. Из рисунка видно, что восьмиугольник роста вписан в шестиугольник сечения. Это означает, что для шести из восьми секторов роста ( $i = \pm 1, \pm 2, \pm 4$ ) граница

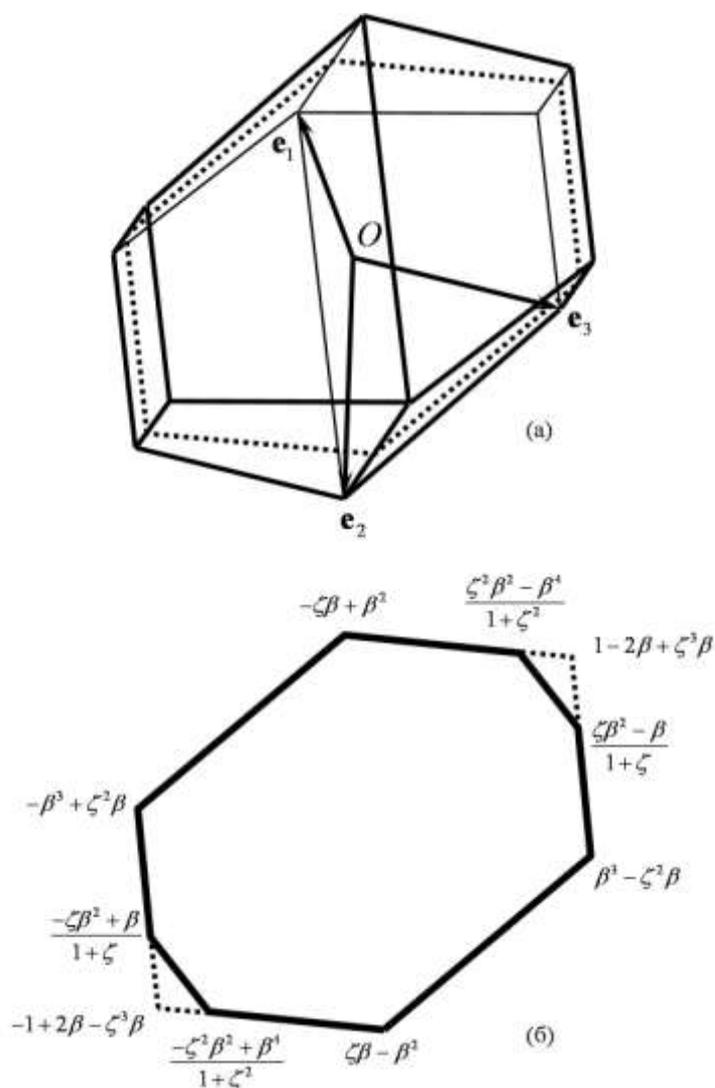


Рис. 5. 22. Сечение многогранника роста  $Pol^{3D}$  периодического разбиения  $Til^{3D}$  (а) и сопоставление этого сечения с многоугольником роста  $Pol$  разбиения Розы (б)

снизу (восьмиугольник роста  $Pol$ , определяемый вершинными геодезическими отображениями) и граница сверху (шестиугольник сечения многогранника роста  $Pol^{3D}$ ) совпали. Таким образом, в этих шести секторах границу роста следует считать математически строго доказанной. Для оставшихся двух секторов ( $i = \pm 3$ ) граница проверена компьютерным экспериментом.

### 5.11. Заключение

Используя слабую и сильную параметризации разбиения Розы, а также комплексное представление точек Розы – особых точек внутри фигур разбиения – удалось исследовать следующие свойства этого разбиения.

Разбиения Розы имеет самоподобный многоугольный рост с ограниченным радиусом окрестности. Вычислены вершины восьмиугольника роста. Шесть из восьми его сторон удалось установить строго математически, две оставшиеся стороны проверены компьютерным экспериментом. Обнаружена и описана квазипериодичность отклонений секторных скоростей роста от своих средних значений.

Сформулирована и доказана теорема, которая позволяет определить все возможные, различные с точностью до параллельного переноса,  $n$ -короны разбиения Розы построением  $n$ -короны ядра разбиения. Установлен квадратичный характер роста функции сложности разбиения Розы. С использованием модели послойного роста исследованы максимальная и средняя глубина форсинга.

При исследовании дифракции на точках Розы доказан точечный, брэгговский характер дифракционной картины и получены строгие формулы для расчета ее спектра и интенсивностей дифракционных максимумов.

Исследован фрактальный характер границ разбиения. Описано множество преобразований подобия, переводящих границы разбиения Розы в себя, которое образует полугруппу. Разработан новый метод построения

разбиения Розы с использованием композиций преобразований подобия.

С использованием метода дискретного моделирования упаковок рассчитано периодическое трехмерное разбиение, одно из двумерных сечений которого совпадает с разбиением Розы. Другие сечения порождают бесконечное семейство квазипериодических разбиений, локально изоморфных разбиению Розы, ровно семь из которых центросимметричны.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Математический аппарат метода дискретного моделирования упаковок обобщен на пространства произвольной размерности. Разработан алгоритм перебора всех возможных вариантов периодической упаковки заданного набора  $n$ -мерных поликубов с заданным коэффициентом упаковки. Использование симметричных свойств упаковочных пространств позволило предложить алгоритм выявления в кристаллических структурах периодических подсистем с симметрией выше симметрии кристалла в целом. Предложена однозначная кодировка периодических упаковок  $n$ -мерных поликубов, на основе которой разработан алгоритм перебора всех возможных периодических разбиений пространства на  $n$ -мерные поликубы с заданным объемом фундаментальной области группы трансляций разбиения.

2. В рамках метода дискретного моделирования упаковок разработаны алгоритмы генерации вариантов кристаллических структур молекулярных кристаллов с молекулами известной геометрии, не требующие априорного задания пространственной группы генерируемой кристаллической структуры. На основе этих алгоритмов создан комплекс компьютерных программ предсказания кристаллических структур. Комплекс включает программы расчета первоначальных моделей кристаллических структур, энергетической оптимизации и геометрического сравнения полученных вариантов и может быть использован как для поиска новых полиморфных модификаций известных соединений, так и для расшифровки рентгendifракционных экспериментов.

3. С использованием метода дискретного моделирования упаковок разработан алгоритм локализации разупорядоченных сольватных молекул при расшифровке рентгendifракционного эксперимента, включающий в себя поиск возможных способов расположения сольватных молекул в пустотах при условии, что основной мотив кристаллической структуры определен.

4. Введена модель послойного роста разбиений, упаковок и графов, которая может быть использована для изучения механизма образования наноразмерных зародышей кристаллов при особо высоких пересыщениях, например, при молекулярно-пучковом росте. Получены результаты по росту кристаллов с учетом полимеризации, т.е. из димеров, тримеров, кластеров, блоков.

5. Строго определено понятие формы послойного роста разбиений, упаковок и графов. Для периодических структур, форма роста которых всегда представляет собой выпуклый центросимметричный многогранник, разработан алгоритм расчета многогранника роста по графу соседства. Введение в двумерную модель послойного роста элементов случайности позволило обнаружить структуры, имеющие самоподобный рост с формой роста, включающей в себя как линейные (кристаллографические), так и эллиптические грани. Форму роста в этом случае удастся строго определить через вероятность случайного фактора.

6. Разработаны слабая и сильная параметризации квазипериодического разбиения Розы, позволяющие предложить удобные для компьютерной реализации алгоритмы построения и исследования этого разбиения. Установлен самоподобный многоугольный послойный рост разбиения Розы с ограниченным радиусом окрестности. Вычислены вершины восьмиугольника роста. Шесть из восьми его сторон удалось установить строго математически, две оставшиеся стороны проверены компьютерным экспериментом. Обнаружена и описана квазипериодичность отклонений секторных скоростей роста от своих средних значений.

7. Сформулирована и доказана теорема, которая позволяет определить все возможные, различные с точностью до параллельного переноса,  $n$ -короны разбиения Розы построением  $n$ -короны ядра разбиения. Установлен квадратичный характер роста функции сложности разбиения Розы.

8. Исследован фрактальный характер границ разбиения. Найдена по-

лугруппа преобразований подобия, переводящих множество всех границ разбиения Розы в себя. Разработан новый метод построения разбиения Розы с использованием композиций преобразований подобия. При исследовании дифракции на точках Розы доказан точечный, брэгговский характер дифракционной картины и получены строгие формулы для расчета ее спектра и интенсивностей дифракционных максимумов.

9. С использованием метода дискретного моделирования упаковок рассчитано периодическое трехмерное разбиение, одно из двумерных сечений которого совпадает с разбиением Розы. Другие сечения порождают бесконечное семейство квазипериодических разбиений, локально изоморфных разбиению Розы, ровно семь из которых центросимметричны.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов. Основные работы. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947, 237 с.
3. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, 424с.
4. Гаюи Р.Ж. Структура кристаллов. Избранные труды. Л.: Изд-во АН СССР, 1962.
5. Делоне Б.Н. Геометрия положительных квадратичных форм. // *УМН*, 1937, № 3, 16-62, №4, 102-164.
6. Вороной Г.Ф. Исследование о примитивных параллелоэдрах. // Собр. Соч. Киев: Изд. АН УССР, 1952, 2, 239-368.
7. Делоне Б.Н. О пустоте сферы. // *Изв. АН СССР, ОМЭН*, 1934, №4, 793-800.
8. Делоне Б.Н. Теория планигонов. // *Изв. АН СССР Сер. мат.*, 1959, 23, 365-386.
9. Rawsthorne D. A. Tiling complexity of small  $n$ -ominoes ( $n < 10$ ). // *Discrete Mathematics*, 1988, 70, 71–75.
10. Rhoads, G. C. Planar Tilings and the Search for an Aperiodic Prototile. PhD dissertation, Rutgers University, 2003.
11. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М., Мир, 2001, 532 с.
12. Болотина Н.Б. Рентгеноструктурный анализ модулированных кристаллов. Обзор. // *Кристаллография*, 2007, 52, 673-685.
13. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. // *Physical Review Letters*, 1984, 53, 1951–1953.
14. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов. М.: Наука, 2007.

15. Воронцов И.И., Потехин К.А., Антипин М.Ю., Волошин Я.З., Сташ А.И., Бельский В.К., Дубовик И.И., Папков В.С. // *Кристаллография*, 2001, **46**, 833-844.
16. Garcia-Garibay M. A., Houk K. N., Keating A. E., Cheer C. J, Leibovitch M., Scheffer J. R., Wu L.-C. Computational Prediction of the Enantioselectivity of a Solid-State Photoreaction. // *Organic Letters*, 1999, **1**, 1279-1281.
17. Ma B.-Q., Coppens P. Symmetry Mismatching as a Tool in the Synthesis of Complex Supramolecular Solids with Multiple Cavities. // *Crystal Growth & Design*, 2004, **4**, 211-213.
18. Price S. L. The computational prediction of pharmaceutical crystal structures and polymorphism. // *Adv Drug Deliver Rev.*, 2004, **56**, 301-319.
19. Dzyabchenko A.V., Pivina T.S., Arnautova E.A. Prediction of structure and density for organic nitramines. // *Journal of Molecular Structure*, 1996, **378**, 67-82.
20. Jayanty S., Radhakrishnan T. P. Modeling Molecule-in-a-Crystal: The Case of Push Pull Quinonoids. // *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 2460-2462.
21. Чернышов В.В. Определение кристаллических структур методами порошковой дифракции. // *Изв. Акад. Наук. Сер. химич.*, 2001, **50**, 2174-2190.
22. Rauzy G. Numbers algebriques et substitutions. // *Bull. Soc. Math. France.*, 1982, **110**, 147-178.
23. Cambridge Structural Database System. Version 5.27. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2006.
24. Журавлев В.Г. Самоподобный рост периодических разбиений и графов. // *Алгебра и анализ*, 2001, **13**, 69-92.
25. Kepler J. *Strena seu de nive sexangula*. 1611.
26. Gauss C.F. Untersuchungen über die Eigenschaften der positiven ternären quadratischen Formen von Ludwig August Seeber, Göttingische gelehrte Anzeigen, 1831 Juli 9. Werke, Bd. II. 1876. 188-196.
27. Thue A. Über die dichteste Zusammenstellung von congruent Kreisen in

- einer Ebene. // *Vidensk-Selsk. Christ.*, 1910, **1**, 1-9.
28. Toth F. L. Uber einen geometrischem Satz. // *Math. Z.*, 1940, **46**, 79-83.
29. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. М.: ГИФМЛ, 1958, 363 с.
30. Weisstein E. W. "Kepler Conjecture." From MathWorld--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/KeplerConjecture.html>
31. Hales T. C. A proof of the Kepler conjecture. // *Annals of Mathematics*, 2005, Second Series, **162**, 1065–1185.
32. Hales T. C., Ferguson S. P. A formulation of the Kepler conjecture. // *Discrete & Computational Geometry. An International Journal of Mathematics and Computer Science*, 2006, **36**, 21–69.
33. Aste T., Weaire D. The pursuit of perfect packing. Taylor & Francis Group, New York, 2008, 195 pp.
34. Zong C. Sphere Packings. Springer-Verlag, New-York, 1999, 242 pp.
35. Szpiro G. G. Kepler's conjecture. Wiley, New Jersey, 1999, 306 pp.
36. Korkin A.N., Zolotarev E.I. Sur les formes qudratiques positives quaternaires. // *Math. Ann.*, 1872, **5**, 66-69.
37. Korkin A.N., Zolotarev E.I. Sur les formes qudratiques positives. // *Math. Ann.*, 1877, **11**, 375-434.
38. Blichfeldt H. F. On the minimum value of positive real quadratic forms in 6 variables. // *Bull. Amer. Math. Soc.*, 1925, **31**, 386.
39. Blichfeldt H. F. The minimum value of positive real quadratic forms in seven variables. // *Bull. Amer. Math. Soc.*, 1926, **32**, 99.
40. Blichfeldt H. F. The minimum values of positive real quadratic forms in six, seven and eight variables. // *Bull. Amer. Math. Soc.*, 1934, **39**, 1-15.
41. Chaundy T.W. The arithmetic minima of positive quadratic forms. // *Quart. J. Math.*, 1946, **17**, 166-192.
42. Barnes E. S. The construction of perfect and extreme forms II. // *Acta Arith.*, 1959, **5**, 205-222.
43. Coxeter H. S., Todd J. A. An extreme duodenary form. // *Canad. J. Math.*,

1951, **5**, 384-392.

44. Роджерс К. *Укладки и покрытия*. Пер. с англ. - М.: Мир, 1968, 134 с.
45. Конвей Дж., Слоэн Н. *Упаковки шаров, решетки и группы*: В 2-х т. Т. I. Пер. с англ. — М.: Мир, 1990, 415 с.
46. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета I. 8-мерное кристаллографическая решетка  $E_8$  и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов. // *Кристаллография*, 2007, **52**, 599-606.
47. V.S. Kraposhin, A.L. Talis, M.I. Samoylovich. Axial (helical) substructures determined by the root lattice  $E_8$  as generating clusters of the condensed phases. // *J. of Non-Cryst. Sol*, 2007, **353**, 3379-3284.
48. M.I. Samoilovich, A.L. Talis Fiber spaces, the  $E_8$  lattice and the screw axes of the ordered 3D structures. // *International congress of mathematicians*, August 22-30, 2006, Madrid, Posters, 177-178.
49. Minkowski H. Dichteste gitterförmige Lagerung kongruenter Körper. // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1904, 311-355.
50. Reinhardt K. Über die dichteste gitterförmige Lagerung kongruenter Bereiche in der Ebene und eine besondere Art konvexer Kurven. // *Abh. math. Sem. hantsische Univ.*, 1934, **10**, 216-230.
51. Mahler K. On minimum determinant and the circumscribed hexagons of convex domain. // *Proc. K. Ned. Akad. Wet. Amsterdam*, 1947, **50**, 692-703.
52. Rogers C.A. The closest packing of convex two-dimensional domains. // *Acta Math.*, 1951, **86**, 309-321.
53. Ennola V. On the latticeconstant of symmetric convex domain. // *J. Lond. Math. Soc.*, 1961, **36**, 135-138.
54. Whitworth J. V. On the densest packing of sections of a cube. // *Ann. Mat. Pura appl.*(4), 1948, **27**, 29-37.
55. Whitworth J. V. The critical lattices of the double cone. // *Proc. Lond. Math.Soc:* (2), 1951, **53**, 422-443.
56. Minkowski H. Diskontinuitätsbereich für arithmetische Aequivalenz. // *J.*

- reine angew. Math.*, 1905, **129**, 220-274.
57. Hlawka E. Zur Geometrie der Zahlen. // *Math. Z.*, 1944, **49**, 285-312.
58. Schmidt W. Mittelwerte über Gitter, II. // *Mh. Math.*, 1958, **62**, 250-258.
59. Schmidt W. The measure of the set of admissible lattices. // *Proc. Amer. Math. Soc.*, 1958, **9**, 390-403.
60. Minkowski H. Geometrie der Zahlen. Leipzig-Berlin, 1896, 2-изд. 1910.
61. Delaunay B. Sur la sphere vide. // *Proc. Internat. Congr. Math.* (Toronto, 1924), Univ. of Toronto Press., 1928, 695-700.
62. Michel L., Ryshkov S.S., Senechal M. An extension of Voronoi's theorem on primitive parallelotopes. // *Europ. J. Combinatorics*, 1995, **16**, 59-63.
63. Delaunay B. Sur la reguliere l'espace a 4 dimensions. // *Изв. АН СССР Отд. физ.-мат. наук*, 1929, № 1, 79-110, № 2, 147-164.
64. Рышков С.С., Барановский Е.П. С-типы  $n$ -мерных решеток и пятимерные параллелоэдры ( с приложением к теории покрытий). // *Труды МИАН СССР*, 1976, **137**, 1-132.
65. Bieberbach L. Ueber die Bewegungsgruppen der Euklidischen Räume II. // *Math. Ann.*, 1912, bf **72**, 400-412.
66. Schönfliess A. Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leiptzig, 1891.
67. Делоне Б.Н., Сандакова Н.Н. Теория Стереоэдров. // *Труды МИАН СССР*, 1961, **61**, 28-51.
68. Тарасов А.С. О сложности выпуклых стереоэдров. // *Матем. заметки*, 1998, **61**, 797-800.
69. Dolbilin N.P., Dress A.W.M., Husion D. Two fitness theorems for periodic tilings of d-dimensional space. // *Discrete and Computational Geometry*, 1998, **20**, 143-153
70. Кривовичев С.В. К теории правильных систем точек и разбиений пространства I. Об  $R$ -свойствах правильных систем точек. // *Кристаллография*, 1999, **44**, 197-202.
71. Кривовичев С.В. К теории правильных систем точек и разбиений пространства II. О верхней границе числа граней стереоэдров. // *Кристал-*

лография, 1999, **44**, 389-395.

72. Bochi D., Santos F. On the number of facets of three-dimensional Dirichlet stereohedra I: groups with reflections. // *Discrete Comput. Geom.*, 2001, **25**, 419-444.

73. Bochi D., Santos F. On the number of facets of three-dimensional Dirichlet stereohedra II: Non-cubic groups. // *Beitrge Algebra Geom.*, 2006, **47**, 89-120.

74. Sabariego P., Santos F. On the number of facets of three-dimensional Dirichlet stereohedra III: Full cubic groups. // *Discrete Comput. Geom.*, 2008, **40**, 159-189.

75. Sabariego P., Santos F. On the number of facets of three-dimensional Dirichlet stereohedra IV: Quarter cubic groups. // Preprint August 2007, arXiv:0708.2114.

76. Engel P. Geometric Crystallography: An Axiomatic introduction to Crystallography. D.Reidel Pub.Co. Dordrecht, 1986

77. Шубников А.В. К вопросу о строении кристаллов. // *Изв. имп. Акад. наук*, 1916, 755-779.

78. Laves F. Tbeneteilung und Koordinatioszahl. // *Z. Kristallogr.*, 1931, **78**, 208-241.

79. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Шторгин М.И. Комбинаторная и метрическая теория планигонов. // *Труды МИАН СССР*, 1978, **148**, 109-140.

80. Шторгин М.И. Правильные разбиения Дирихле-Вороного для второй триклинной группы. // *Труды МИАН СССР*, 1973, **123**, 3-128.

81. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Шторгин М.И., Галиулин Р.В. Локальный критерий правильности системы точек. // *ДАН СССР*, 1976, **227**, 319-322.

82. Dolbilin N.P., Schattschneider D. The local theorem for tilings. / Quasicrystals and discrete geometry. Ed. J. Patera. Providence (RI): Amer. Math. Soc., 1998, 193-200.

83. Долбилин Н.П., Шторгин М.И. Локальный критерий для кристалли-

ческой структуры. // Тезисы докладов IX Всесоюзной геометрической конференции, Кишнев, 1987, 99.

84. Dolbilen N.P. Which clusres can form a crystal? Volume "Voronoi's impact on modern science". Book 2, Kyiv, 1998, 96-104.

85. Schattschneider D., Dolbilen N.P., One Corona is enough for the Euclidean Plane. // Fields Institute Monographs Quasi Crystals and Discrete Geometry, Ad. G.Patera, A.M.S., Rod Island, 1998, 207–246.

86. Коломейкина Е.В. Локальные условия правильности разбиения евклидовой плоскости. // *Чебышевский сборник*, 2004, **5**, 31-51.

87. Dolbilen N.P. The extension theorem // *Discrete Mathematics*, 2000, **221**, 43-60.

88. Frank F., Kasper J.S. Complex alloy structures regarded as sphere packing. I. Definitions and basic principles. // *Acta Crystalsllogr.*, 1958, **11**, 184-190.

89. Hoppe R. Die Koordinationszahl – ein "anorganisches Chamäleon". // *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 7-16.

90. Fischer W., Koch E., Hellner E. Zur Berechnung von Wirkungsbereicheilungen in Structuren fnorganischer Verbindungen. // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1971, 227-237.

91. Fischer W., Koch E. Über geterogene Wirkungsbereicheilungen in Abhängigkeit von zwei Parametern. // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1973, 252-273.

92. Hellner E. Die kubischen Überstructuren des  $\text{ReO}_3$ -, Perowskit- und  $\text{CaF}_2$ -Typs. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1976, 49-69.

93. Fischer W., Koch E. Geometrical packing analysis of molecular compounds. // *Z. Kristallogr.*, 1979, **150**, 245-260.

94. Koch E., Fischer W. Calculation of volume increments for organic compounds by means of Dirichlet domains. // *Z. Kristallogr.*, 1980, **153**, 255 - 263.

95. Панов В.Н., Потехин К.А., Гончаров А.В. // *Кристаллография*, 1997, **44**, 389-.

96. Панов В.Н., Потехин К.А., Гончаров А.В. Сравнение упаковок ре-

альных молекулярных кристаллов методом упаковочных полиэдров Дирихле. // *Кристаллография*, 1998, **43**, 389-397.

97. Панов В.Н., Потехин К.А., Гончаров А.В. Исследование молекулярных упаковок двух производных норадамантана и брексана методом упаковочных полиэдров Дирихле. // *Кристаллография*, 1998, **43**, 1065-1072.

98. Овчинников Ю.Э., Потехин К.А., Панов В.Н., Стручков Ю.Т. Рентгеноструктурное исследование обратимого полиморфного перехода в монокристалле 2,3,7,8-тетраметил-1,4,6,9-тетраселена Spiro[5,5]нона-2,7-диена. // *Доклады АН*, 1995, **340**, 62-66.

99. Панов В.Н., Потехин К.А., Потехин К.А., Стручков Ю.Т., Шишкина И.Н., Демьянович В.М., Зефиоров Н.С. Молекулярная и кристаллическая структура (S,S)-[o-( $\alpha$ -диметиламиноэтил)фенил]фениларилкарбинолов. // *Кристаллография*, 2000, **45**, 662-668.

100. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. TOPOS – комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур. // *Ж. структурной химии*, 1993, **34**, 183-185.

101. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N. TOPOS3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. // *J. Appl. Cryst.*, 2000, **33**, 1193.

102. Блатов В.А., Польшкин В.А., Сережкин В.Н. Полиморфизм простых веществ и принцип равномерности. // *Кристаллография*, 1994, **39**, 457-463.

103. Шевченко А.П., Блатов В.А., Сережкин В.Н. Строение координационных соединений уранила – модель деформируемых сфер. // *Доклады АН*, 1992, **324**, 1199-1201.

104. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. Правило четырнадцати соседей и структура координационных соединений. // *Доклады АН*, 1994, **335**, 742-744.

105. Блатов В.А., Сережкин В.Н. Некоторые особенности топологии аperiодических систем I. Правило пятнадцати соседей для системы "идеальный газ". // *Кристаллография*, 1995, **40**, 197-202.

106. Блатов В.А., Сережкин В.Н. Некоторые особенности топологии аperiodических систем II. Системы с ближним порядком в расположении атомов. // *Кристаллография*, 1995, **40**, 965-972.
107. Иваненко А.А., Блатов В.А., Сережкин В.Н. Использование полиэдров Дирихле для расчета баланса валентностей в кристаллических структурах. // *Кристаллография*, 1992, **37**, 1365-1371.
108. Baburin I.A., Blatov V.A. Sizes of molecules in organic crystals: The Voronoi-Dirichlet approach. // *Acta Crystallographica. Section B*, 2004, **60**, 447-452.
109. Blatov V. A., Shevchenko A. P. Analysis of voids in crystal structures: the methods of 'dual' crystal chemistry. // *Crystallographica. Section A*, 2003, **59**, 34-44.
110. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б., Степанов А.Н. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов II периода. // *Координационная химия*, 2008, **34**, 937-943.
111. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов III периода. // *Координационная химия*, 2008, **34**, 733-738.
112. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов IV периода. // *Координационная химия*, 2007, **33**, 254-263.
113. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов V периода. // *Координационная химия*, 2006, **32**, 906-915.
114. Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов VI периода. // *Координационная химия*, 2006, **32**, 832-843.
115. Сережкин В.Н., Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и подрешетки атомов лантанидов в структуре кристаллов. // *Координационная химия*, 2007, **33**, 754-761.

116. Серезкин В.Н., Веревкин А.Г., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и подрешетки атомов актинидов в структуре кристаллов. // *Координационная химия*, 2008, **34**, 230-237.
117. Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов водорода. // *Журнал физической химии*, 2009, **83**, 1293-1301.
118. Blatov V.A. Voronoi-Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: Theory and applications. // *Crystallography Reviews*, 2004, **10**, 249-318.
119. Golomb S.W. Checkerboards and polyominoes. // *Amer. Math. Monthly*, 1954, **61**, 672-682.
120. Голомб С.В. Полимино. Москва, "Мир", 1975, 207 с.
121. Гарднер М. Математические головоломки и развлечения. 2-е изд. М. "Мир", 1999, 447 с.
122. Гарднер М. Математические досуги. М. "Мир", 1972, 496 с.
123. Гарднер М. Математические новеллы. М. "Мир", 1974, 456 с.
124. Гарднер М. Путешествие во времени. М. "Мир", 1990, 341 с.
125. Klarner D. A Cell growth problems. // *Cand. J. Math.*, 1967, **19**, 851-863.
126. Кларнер Д.А. Моя жизнь среди полимино. / *Математический цветник*. Ред. Д.А. Кларнер // М.: Мир, 1983, 303-328.
127. Varequet G., Moffie M., Ribó A., Rote G. Counting polyominoes on twisted cylinders. // *Integers*, 2006, **6**, A22.
128. Klarner D.A., Rivest R.L. A procedure for improving the upper bound for the number of n-ominoes. // *Canad. J. Math.*, 1973, **25**, 585-602.
129. Conway A.R., Guttmann A.J. On two-dimensional percolation. // *J. Phys A: Math. Gen.*, 1995, **28**, 891-904.
130. Jensen I., Guttmann A.J. Statistics of lattice animals (polyominoes) and polygons. // *J. Phys A: Math. Gen.*, 2000, **33**, L257-263.
131. Jensen I. Counting polyominoes: A parallel implementation for cluster computing. // *Lecture Notes in Computer Science*, 2003, **2659** 203-212.
132. Parisiand G., Sourlas N. Critical behaviour of branched polymers and the

- Lee-Yang edge singularity. // *Phys. Rev. Letts*, 1981, **46**, 871-874.
133. G. E. Andrews. The theory of partitions. / Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Mass.-London-Amsterdam, Encyclopedia of Mathematics and its Applications, **2**, 1976.
134. Yuba T., Hoshi M. Binary search networks: a new method for key searching. *Inform. // Process. Lett.*, 1987, **24**, 59–65.
135. Bousquet-Melou. M. Rapport scientifique d'habilitation. // Report 1154-96, LaBRI, Universite Bordeaux 1, [http://www.labri.fr/perso/lepine/Rapports\\_internes](http://www.labri.fr/perso/lepine/Rapports_internes).
136. Flajolet P., Sedgewick R. Analytic Combinatorics. // Preliminary version available at <http://pauillac.inria.fr/algo/flajolet/Publications/books.html>.
137. Bousquet-Melou M., Brak R. Exactly Solved Models. / In Polygons, Polyominoes and Polycubes., Ed. A. J. Guttmann // *Lecture Notes in Physics*, 2009, Springer, 43-78.
138. Lunnon W.F. Counting hexagonal and triangular polyominoes. // *Graph Theory and Computing*, ed. R. C Read, Academic Press, 1972, 87-100.
139. Jensen I., see [www.ms.unimelb.edu.au/~iwan](http://www.ms.unimelb.edu.au/~iwan).
140. Vöge M., Guttmann A. J. On the Number of Hexagonal Polyominoes. // *Theor. Comp. Science*, 2003, **307**, 433–453.
141. Gardner M. A game in which standard pieces composed of cubes are assembled into larger forms (Soma cubes). // *Scientific American*, 1958, **199**, 182-188.
142. Aleksandrowicz G., Barequet G. Counting d-Dimensional Polycubes and Nonrectangular Planar Polyominoes. // *Lect. Notes Comp. Science*, 2006, **4112**, 418–427.
143. Wijshoff H.A.G., van Leeuwen J. Arbitrary versus Periodic Storage Schemes and Tessellations of the Plane Using One Type of Polyomino. // *Information and control*, 1984, **62**, 1-25.
144. Golomb S.W. Tiling with sets of polyominoes. // *Journal of Combinatorial Theory*, 1970, **9**, 60-71.

145. Gardner M. Unexpected Hanging. Simon & Schuster, 1969.
146. Wang H. Proving theorems by pattern recognition—II. // *Bell System Tech. Journal*, 1961, **40**, 1–41.
147. Ammann R., Grünbaum B., Shephard G. Aperiodic tiles // *Discrete and Computational Geometry*, 1991, **6**, 1-25.
148. Ollinger N. Tiling the Plane with a Fixed Number of Polyominoes. // *Proceedings of the 3rd International Conference on Language and Automata Theory and Applications*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2009, 638-647.
149. Gambini I., Vuillon L. An algorithm for deciding if a polyomino tiles the plane by translations. // *Theoretical Informatica and Applications*, 2007, **41**, 147-155.
150. Beauquier D., Nivat M. On translating one polyomino to tile the plane. // *Discrete and Comput. Geom.*, 1991, **6**, 575-592.
151. Brlek S., Provencal X., Fedou J.-M. On the tiling by translation problem. // *Discrete Applied Mathematics*, 2009, **157**, 464-475.
152. Keating K., Vince A. Isohedral Polyomino Tiling of the Plane. // *Discrete and Computational Geometry*, 1999, **21**, 615–630.
153. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G., Schattschneider D. Enumeration of Polyominoes, Polyiamonds and Polyhexes for Isohedral Tilings with Rotational Symmetry. // H. Ito et al. (Eds.): KyotoCGGT 2007, LNCS 4535, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2008, 68–78.
154. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G., Schattschneider D. A Method to Generate Polyominoes and Polyiamonds for Tilings with Rotational Symmetry. // *Graphs and Combinatorics*, 2007, **23**, 259–267.
155. Myers J. Polyomino, polyhex and polyiamond tiling. <http://www.srcf.ucam.org/~jsm28/tiling/>
156. Grünbaum B., Shephard G. C. Tilings and Patterns. W. H. Freeman and Co., New York 1987., 700 p.
157. Дзябченко А.В. Возникновение симметрии при оптимизации упаковки молекулярного кристалла. // *Кристаллография*, 1989, **34**, 226-229.

158. Бельский В.К., Дзябченко А.В. Сверхсимметрия в структуре 9,9-дифенил-9,9-дигидро-9-силафлуорена и структура 9-фенил-9,9-дигидро-9-силафлуорена. // *Ж. структурной химии*, 1985, **26**, 94-100.
159. Илюшин Г. Д., Блатов В. А. Кластерная самоорганизация кристаллообразующих систем: супраполиэдрические кластеры-предшественники и самосборка икосаэдрической структуры  $ZrZn_{22}$  (сF184). // *Кристаллография*, 2009, **54**, 590-595.
160. Leusen F. J. J. Crystal Structure Prediction of Diastereomeric Salts: A Step toward Rationalization of Racemate Resolutionю. // *Cryst. Growth. Des.*, 2003, **3**, 189-192.
161. Bredikhin A.A., Lazarev S.N., Bredikhina Z.A., Savel'ev D.V., Vandyukova I.I., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Crystallization of chiral compounds: 1. Spectroscopic, thermochemical, and crystallographic investigation of homochiral and racemic glycidyl p-toluenesulfonate. // *Russian Chemical Bulletin.*, 2003, **52**, 846-852.
162. Bredikhin A.A., Savel'ev D.V., Bredikhina Z.A., Gubaidullin A.T., Litvinov I.A. Crystallization of chiral compounds - 2. Propranolol: Free base and hydrochloride. // *Russian Chemical Bulletin.*, 2003, **52**, 853-861.
163. Китайгородский А.И. *Органическая кристаллохимия*. М.: Изд. АН СССР, 1955, 588 с.
164. Китайгородский А.И. // *Изв. АН СССР, ОХН*, 1946, № 6. С.587-600.
165. Зоркий П.М., Порай-Кошиц М.А. // В сборнике "*Современные проблемы физической химии*", М.: Изд-во МГУ, 1968, **1**, 98-171.
166. Pertsin A. J., Kitaigorodsky A. I. The atom-atom potential method. Applications to organic molecular solids. Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1987.
167. Williams D.E. Molecular Packing Analysis. // *Acta Crystallographica. Section A*, 1972, **28**, 629-635.
168. Momany A., Carruthers R.M., McGuire R.F., Scheraga H.A. Intermolecular Potentials from Crystal Data. III. Determination of Empirical Potentials

and Applications to the Packing Configurations and Lattice Energies in Crystals of Hydrocarbons, Carboxylic Acids, Amines, and Amides. // *Journal of Physical Chemistry*, 1974, **78**., 1595-1620.

169. Gavezzotti A., Simonetta M. Molecular Rearrangements in Organic Crystals. I. Potential Energy Calculations for Some Cases of Reorientational Disorder. // *Acta Crystallographica. Section A*, 1975, **31**, 645-653.

170. Gavezzotti A., Simonetta M. Molecular Rearrangements in Organic Crystals. II. The Role of Intermolecular Cooperation and Dipole-Dipole Interactions. // *Acta Crystallographica. Section A*, 1976, **32**, 997-1001.

171. Mirsky K. Interatomic Potential Functions for Hydrocarbons from Crystal Data: Transferability of the Empirical Parameters. // *Acta Crystallographica. Section A*, 1976, **32**, 199-207.

172. Derissen J.L., Smit P.H. Could acetic acid crystallize as dimers? // *Acta Crystallographica. Section A*, 1977, **33**, 230-232.

173. Hagler A.T., Huler E., Lifson S. Energy Functions for Peptides and Proteins. I. Derivation of a Consistent Force Field Including the Hydrogen Bond from Amide Crystals. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5319-5327.

174. Hagler A.T., Leiserowitz L. On the Amide Hydrogen Bond and the Anomalous Packing of Adipamide. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 5879-5887.

175. Lifson S., Hagler A.T., Dauber P. Consistent Force Field Studies of Intermolecular Forces in Hydrogen-Bonded Crystals. 1. Carboxylic Acids, Amides, and the C=O...H-Hydrogen Bonds. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 5111-5121.

176. Dzyabchenko A.V., Zavodnik V. E., Belsky V.K. 6,13-Pentacenequinone: Molecular Packing Analysis. // *Acta Crystallographica. Section B*, 1979, 2250-2253.

177. Дзябченко А.В., Заводник В.Е., Бельский В.К. Анализ молекулярной упаковки и определение кристаллической и молекулярной структуры N-метилакридона. // *Кристаллография*, 1980, **25**, 72-79.

178. Дзябченко А.В., Бельский В.К., Зоркий П.М. Расчет оптимальных

- упаковок молекул в органических кристаллах в атом-атомном приближении. Алгоритм и программа для ЭВМ. // *Кристаллография*, 1979, **24**, 221-226.
179. Williams D.E. Improved intermolecular force field for crystalline hydrocarbons containing four- or three-coordinated carbon. // *J. Molecul. Struct.*, 1999, **486**, 321-347.
180. Williams D.E. Improved Intermolecular Force Field for Crystalline Oxo-hydrocarbons Including O—H...O Hydrogen Bonding. // *J. Computational Chem.*, 2001, **22**, 1-20.
181. Williams D.E. Improved Intermolecular Force Field for Molecules Containing H, C, N, and O Atoms, with Application to Nucleoside and Peptide Crystals. // *J. Computational Chem.*, 2001, **22**, 1154-1166.
182. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAO·MO Molecular Wave Functions. // *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833-1840.
183. Scrocco E., Tomasi J. Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials. // *Adv. Quant. Chem.*, 1978, **11**, 115-193.
184. Momany F.A. Determination of Partial Atomic Charges from Ab Initio Molecular Electrostatic Potentials. Applications to Formamide, Methanol, and Formic Acid. // *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 592-601.
185. Cox S.R., Williams D.E. Representation of the Molecular Electrostatic Potential by a Net Atomic Charge Model. // *J. Comp. Chem.*, 1981, **2**, 304-323.
186. Wiberg K. B., Rablen P. R. Comparison of atomic charges derived via different procedures. // *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1504–1518.
187. Williams D.E., Weller R.R. Lone-Pair Electronic Effects on the Calculated ab Initio SCF-MO Electric Potential and the Crystal Structures of Azabenzene. // *J. Americ. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4143-4148.
188. Mahoney M.W., Jorgensen W.L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. // *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8910-8922.

189. Williams D.E., Abraha A. Site Charge Models for Molecular Electrostatic Potentials of Cycloalkanes and Tetrahedrane // *J. Comp. Chem.*, 1999, **20**, 579-585.
190. Karamertzanis P.G., Pantelides C.C. Optimal Site Charge Models for Molecular Electrostatic Potentials // *Mol. Simulations*, 2004, **30**, 413-.
191. Stone A.J., Alderton M. Distributed multipole analysis - methods and applications. // *Mol. Phys.*, 1985, **56**, 1047-1064.
192. Stone A.J. Distributed Multipole Analysis: Stability for Large Basis Sets. // *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 1128-1132.
193. Williams D.E. Representation of the Molecular Electrostatic Potential by Atomic Multipole and Bond Dipole Models. // *J. Comp. Chem.* 1988, **9**, 745-763.
194. Дзябченко А.В. Мультипольная аппроксимация электростатического потенциала молекул. // *Ж. физической химии*, 2008, **82**, 875-884.
195. Williams D. E. In: *Reviews in Computational Chemistry*. Eds. K.B.Lipkowitz, D.B.Boyd, New York: Wiley VCH, 1991, 219–271.
196. Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М. Расчетно-теоретическое определение пространственного расположения молекул в кристаллах // *Успехи химии*, 1980, **49**, 996-997.
197. Price S. L., Price L.S. Modelling Intermolecular Forces for Organic Crystal Structure Prediction. // *Struc. Bond.*, 2005, **115**, 81–123.
198. Дзябченко А.В. Теоретические структуры кристаллического бензола: поиск глобального минимума энергии решетки в четырех пространственных группах. // *Ж. структурной химии*, 1984, **25**, 85-89.
199. Дзябченко А.В. Теоретические структуры кристаллического бензола. II. Проверка атом-атомных потенциалов. // *Ж. структурной химии*, 1984, **25**, 57-62.
200. Дзябченко А.В. Теоретические структуры кристаллического бензола. V. Статическое равновесие при отрицательных давлениях. // *Ж. структурной химии*, 1986, **27**, 83-90.

201. Дзябченко А.В. Теоретические структуры кристаллического бензола. VI. Глобальный поиск в бисистемном структурном классе. // *Ж. структурной химии*, 1987, **28**, 59-65.
202. Дзябченко А.В., Базилевский М.В. Теоретические структуры кристаллического бензола. III. Эффект гидростатического давления. // *Ж. структурной химии*, 1985, **26**, 72-77.
203. Дзябченко А.В., Базилевский М.В. Теоретические структуры кристаллического бензола. IV. Расчет переходных состояний. // *Ж. структурной химии*, 1985, **26**, 78-84.
204. Gavezotti A. Generation of possible crystal structures from the molecular structure for low-polarity organic compounds. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4622-4629.
205. Verwer P., Leusen F.J.J. Computer Simulation to Predict Possible Crystal Polymorphs. / Rev. in Computational Chemistry. K.B.Lipkowitz and D.B.Boyd, Eds., Wiley-VCH: New York, 1998, **12**, 327-365.
206. Karamertzanis P. Prediction of Crystal Structure of Molecular Solids. Ph.D. thesis, University of London, 2004.
207. Price S. L. Computational prediction of organic crystal structures and polymorphism. // *Intern. Rev. in Phys. Chem.*, 2008, **27**, 541 – 568.
208. Williams D. E. Calculated energy and conformation of clusters of benzene molecules and their relationship to crystalline benzene. // *Acta Cryst. Section A*, 1980, **36**, 715-723.
209. Oikawa S., Tsuda M., Kato H., Urabe T. Growth mechanism of benzene clusters and crystalline benzene. // *Acta Cryst., Section B*, 1985, **41**, 437-445.
210. Gavezzotti A. Promet (5.3) A program for the generation of possible crystal structures from the molecular structure of organic compounds. 1999, Milano, Italy.
211. Hofmann D. W. M., Lengauer T. A discrete algorithm for crystal structure prediction of organic molecules. // *Acta Cryst., Section A*, 1997, **53**, 225-235.
212. Hofmann D. W. M., Lengauer T. Crystal structure prediction based on

- statistical potentials. // *J. Mol. Model.*, 1998, **4**, 132-144.
213. Hofmann D. W. M., Lengauer T. Prediction of crystal structures of organic molecules. // *J. Mol. Struct.*, 1999, **474**, 13-23.
214. Hofmann D. W. M., Apostolakis J. Crystal structure prediction by data mining. // *J. Mol. Struct.*, 2003, **647**, 17-39.
215. Hofmann D. W. M., Kuleshova L. New similarity index for crystal structure determination from X-ray powder diagrams. // *J. Appl. Cryst.*, 2005, **38**, 861-866.
216. Duda R., Hart P. Pattern classification and scene analysis. New York: John Wiley&Sons, 1973.
217. Perlstein J. Molecular self-assemblies: Monte Carlo prediction for the structure of one-dimensional translation aggregate. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1955-1963.
218. Perlstein, J. Molecular self-assemblies. 2. A computational method for the prediction of the structure of one-dimensional screw, glide, and inversion molecular aggregates and implications for the packing of molecules in monolayers and crystals. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 455-470.
219. Perlstein, J. Molecular self-assemblies. 3. Quantitative predictions for the packing geometry of perylenedicarboximide translation aggregates and the effects of flexible end-groups - implications for monolayers and 3-dimensional crystal-structure predictions. // *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 319-326.
220. Perlstein J. Molecular self-assemblies. 4. Using kitaigorodskii's aufbau principle for quantitatively predicting the packing geometry of semiflexible organic molecules in translation monolayer aggregates. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11420-11432.
221. Perlstein J., Steppe K., Vaday S., Ndip E. M. N. Molecular self-assemblies. 5. Analysis of the vector properties of hydrogen bonding in crystal engineering. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 8433-8443.
222. Дзябченко А.В. От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов. // *Ж. физич. химии*, 2008, **82**, 1861-1870.

223. Dzyabchenko A.V. PMC, Version 2005. Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, 2006.
224. Zorkii P.M., Razumaeva A.E., Belsky V.K. The Systematization of Molecular Crystal Structures. // *Acta Crystallogr. Section A*, 1977, **33**, 1001-1004.
225. Belsky V.K., Zorkii P.M. Distribution of Organic Homomolecular Crystals by Chiral Types and Structural Classes. // *Acta Crystallogr. Section A*, 1977, **33**, 1004-1006.
226. Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M. Structural Classes and Space Groups of Organic Homomolecular Crystals: New Statistical Data // *Acta Crystallogr. Section A*, 1995, **51**, 473-481.
227. Dzyabchenko A.V. Symmetry of the Lattice-Energy Functional of a Molecular Crystal. // *Acta crystallogr. Section A*, 1983, **39**, 941-946.
228. Dzyabchenko A.V. Method of Crystal-Structure Similarity Searching. // *Acta crystallogr. Section B*, 1994, **50**, 414-425.
229. Dzyabchenko A., Scheraga H.A. Model for the crystal packing and conformational changes of biphenyl in incommensurate phase transitions. // *Acta crystallogr. Section B*, 2004, **60**, 228-237.
230. van Eijck B. P., Kroon J. UPACK program package for crystal structure prediction: force fields and crystal structure generation for small carbohydrate molecules. // *J. Computational Chem.*, 1999, **20**, 799-812.
231. Mooij W. T. M., van Eijck B. P., Kroon J. Transferable ab initio intermolecular potentials. 2. Validation and application to crystal structure prediction. // *J. Phys. Chem. Section A*, 1999, **103**, 9883-9890.
232. van Eijck B. P. Ab initio crystal structure predictions for flexible hydrogen-bonded molecules. Part III. Effect of lattice vibrations. // *J. Computational Chem.*, 2001, **22**, 816-826.
233. van Eijck B. P. Crystal structure predictions using five space groups with two independent molecules. The case of small organic acids. // *J. Computational Chem.*, 2002, **23**, 456-462.
234. van Eijck B. P., Kroon J. Structure predictions allowing more than one

- molecule in the asymmetric unit. // *Acta crystallogr. Section B*, 2000, **56**, 535-542.
235. van Eijck B. P., Kroon J. Fast clustering of equivalent structures in crystal structure prediction. // *J. Computational Chem.*, 1997, **18**, 1036-1042.
236. Gdanitz R. J. Prediction of molecular crystal structures by Monte-Carlo simulated annealing without reference to diffraction data. // *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 391-396.
237. Karfunkel, H. R., Gdanitz R. J. Ab initio prediction of possible crystal structures for general organic molecules. // *J. Comput. Chem.*, 1992, **13**, 1171-1183.
238. Holden J. R., Du Z. Y., Ammon H. L. Prediction of possible crystal structures for C-, H-, N-, O- and F-containing organic-compounds. // *J. Comp. Chem.*, 1993, **14**, 422-437.
239. Busing W. R. WMIN a computer program to model molecules and crystals in terms of potential energy functions. // Report ORNL-5747, 1981, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge.
240. Willock D. J., Price S. L., Leslie M., Catlow C. R., The relaxation of molecular crystal structures using a distributed multipole electrostatic model. // *J. Comput. Chem.*, 1995, **16**, 628-647.
241. Hirano T., Tsuzuki S., Tanabe K., Tajima N. Totally ab initio prediction of the structures of CO<sub>2</sub> molecular crystal. // *Chemistry Letters*, 1995, **24**, 1073-1074.
242. Arikawa T., Tajima N., Tsuzuki S., Tanabe K., Hirano T. A possible crystal structure of 1,2-dimethoxyethane: prediction based on a lattice variable molecular dynamics. // *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1995, **339**, 115-124.
243. Tajima, N., S. Tsuzuki, K. Tanabe, K. Aoki, and T. Hirano, \First principles prediction of crystal structures of CO<sub>2</sub>. // *Electron. J. Theor. Chem.*, 1997, **2**, 139-148.
244. Karamertzanis P. G., Pantelides C. C. Optimal Site Charge Models for

- Molecular Electrostatic Potentials. // *Mol. Simulation*, 2004, **30**, 413–436.
245. Karamertzanis P. G., Pantelides C. C. Ab Initio Crystal Structure Prediction - I. Rigid Molecules. // *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 304–324.
246. Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. // *Acta Crystallogr* 2002, B58, 380-388.
247. Sobol' I. M. The distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals. // *USSR Comput. Math. and Math. Phys.*, 1967, **7**, 86-112.
248. Schmidt M. U., Englert U. Prediction of crystal structures. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, **10**, 2077-2082.
249. Schmidt M. U., Kalkhof H. CRYSCA, 1997, Frankfurt, Clariant GmbH.
250. Williams D. E. Ab initio molecular packing analysis. // *Acta Crystallogr. Section A*, 1996, **52**, 326-328.
251. Gao D., Williams D. E. Molecular packing groups and ab initio crystal structure prediction. // *Acta Crystallogr. Section A*, 1999, **55**, 621-627.
252. Pillardy J., Arnautova Y. A., Czaplewski C., Gibson K. D., Scheraga H. A. Conformation-family monte-carlo: a new method for crystal structure prediction. // *Proc. Natl. Acad. USA*, 2001, **98**, 12351-12356.
253. Pillardy, J., C. Czaplewski, W. J. Wedemeyer, and H. A. Scheraga. Conformation-family Monte Carlo (CFMC): an efficient computational method for identifying the low energy states of a macromolecule. // *Helv. Chim. Acta*, 2000, **83**, 2214-2230.
254. Neumann M.A. Tailor-Made Force Fields for Crystal-Structure Prediction. // *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9810–9829.
255. Neumann M. A., Perrin M.-A. Energy Ranking of Molecular Crystals Using Density Functional Theory Calculations and an Empirical van der Waals Correction. // *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 15531-15541.
256. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. // *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758-1775.
257. GRACE (the Generation, Ranking, and Characterization Engine) software

package is a product of Avant-garde Materials Simulation SARL, 30 bis, rue du vieil Abreuvoir, F-78100 St-Germain-en-Laye, France, info@avmatsim.eu.

258. Lommerse J. P. M., Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Dunitz J. D., Gavezzotti A., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Mooij W. T. M., Price S. L., Schweizer B., Schmidt M. U., van Eijck B. P., Verwer P., Williams D. E. A test of crystal structure prediction of small organic molecules. // *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2000, **56**, 697–714.

259. Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Dunitz, J. D., Dzyabchenko A., Erk, P., Gavezzotti A., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Lommerse J. P. M., Mooij W. T. M., Price S. L., Scheraga H., Schweizer B., Schmidt, M. U., van Eijck B. P., Verwer P., Williams D. E. Crystal structure prediction of small organic molecules: a second blind test. // *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2002, **58**, 647–661.

260. Day G. M., Motherwell W. D. S., Ammon H. L., Boerrigter S. X. M., Della Valle R. G., Venuti E., Dzyabchenko A., Dunitz J. D., Schweizer B., van Eijck B. P., Erk P., Facelli J. C., Bazterra V. E., Ferraro M. B., Hofmann D. W. M., Leusen F. J. J., Liang C., Pantelides C. C., Karamertzanis P. G., Price S. L., Lewis T. C., Nowell H., Torrisi A., Scheraga H. A., Arnautova Y. A., Schmidt M. U., Verwer P. A third blind test of crystal structure prediction. // *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2005, **61**, 511–527.

261. Day G. M., Cooper T. G., Cruz-Cabeza A. J., Hejczyk K. E., Ammon H. L., Boerrigter S. X. M., Tan J. S., Della Valle R. G., Venuti E., Jose J., Gadre S. R., Desiraju G. R., Thakur T. S., van Eijck B. P., Facelli J. C., Bazterra V. E., Ferraro M. B., Hofmann D. W. M., Neumann M. A., Leusen F. J. J., Kendrick J., Price S. L., Misquitta A. J., Karamertzanis P. G., Welch G. W. A., Scheraga H. A., Arnautova Y. A., Schmidt M. U., van de Streek J., Wolf A. K., Schweizer B. Significant progress in predicting the crystal structures of small organic molecules – a report on the fourth blind test. // *Acta Crystallogr., Sect. B*, 2009, **65**, 107–125.

262. Chisholm J. A., Motherwell S. COMPACK: a program for identifying

- crystal structure similarity using distances. // *J. Appl. Cryst.*, 2005, **38**, 228–231.
263. Gavezzotti A., Filippini G. Polymorphic Forms of Organic Crystals at Room Conditions: Thermodynamic and Structural Implications // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 12299-12305.
264. Neumann M. A., Leusen F. J. J., Kendrick J. A Major Advance in Crystal Structure Prediction. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 2427 –2430.
265. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. Ред. А.А. Чернов, М.: Наука, 1980. 408 с.
266. Gibbs I.W. On the equilibrium of heterogeneous substances. Leipzig, 1892.
267. Curie P. Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leur differentes faces. // *Bull. Soc. mineral. France*, 1885, **18**, 145.
268. Вульф Г.В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней. / Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии., М.: Изд. АН СССР, 1952.
269. Bravais A. Etudes Crystall-ographiques. Academie des Sciences, Paris, 1913.
270. Donnay J. D. H., Harker D. A new law of crystal morphology, extending the law of Bravais. // *Am. Mineral.*, **22**, 446-467.
271. Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstums. // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 1927, **206**, 135-143.
272. Stranski I. N. Zur Theorie des Kristallwachstums. // *Z. Phys. Chem.*, 1928, **136**, 259-278.
273. Volmer M. Zur Problem des Kristallwachstums. // *Z. phys. Chem.*, 1922, **102**, 267-275.
274. Volmer M., Adhikari G. Nachweis und Messung der Diffusion von adsorbierten Moleculen und Oberflächen fester Körper. // *Z. phys. Chem.*, 1926, **119**, 46-52.
275. Френкель Я.И. О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней. // *ЖЭТФ*, 1946, **16**, 39-

44.

276. Бартон В., Кабрера Н. Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии. Сб. 1. Рост кристаллов. / Ред. Г.Б.Бокий, М.: Иностран. лит., 1950.

277. Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Элементарные процессы роста кристаллов. / Ред. Г.Г.Лемлейн, А.А.Чернов., М.: Иностран. лит., 1959.

278. Hartman P. Structure and morphology. In Crystal Growth: an introduction. / Ed. P. Hartman, Amsterdam, London: North Holland., 1973, 367-402.

279. Bennema P. Handbook of Crystal Growth. Ed. D. T. J. Hurle, Amsterdam: Elsevier, 1993, **1A**, 477-581.

280. Рашкович Л.Н., Гвоздев Н.В. Яминский И.В. Механизм движения ступеней при кристаллизации лизоцима. // *Кристаллография*, 1998, **41**, 745-750.

281. Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А., Чернов А.А. *In situ* атомно-силовая микроскопия послойного роста кристаллов и ключевые концепции роста. // *Кристаллография*, 2006, **51**, 1240-1252.

282. Chernov A. A. Formation of crystals in solutions. // *Contemp. Phys.*, 1989, **30**, 251-276.

283. Chernov A. A. Present-day understanding of crystal growth from aqueous solutions. // *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1993, **26**, 121-151.

284. Chernov A.A. Crystal growth science between the centuries. // *J. Mater. Sci: Mater. in Electronics.*, 2001, **12**, 437-449.

285. Cuppen H.M., Meekes H., van Enckevort W.J.P., Vissers G.W.M., Vlieg E. Kinetic roughening of Kossel and non-Kossel steps. // *Surf. Sci.*, 2004. **569**, 33-46.

286. Cuppen H.M., Meekes H., van Enckevort W.J.P., Vlieg E. Kink incorporation and step propagation in a non-Kossel model. // *Surf. Sci.*, 2004, **571**, 41-62.

287. Eden M. A probabilistic model for morphogenesis. // *Symposium on Information Theory in Biology*, New York: Pergamon Press, 1958, 359-370.

288. Eden. M. A two-dimensional growth process. In Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematics, Statistics, and Probability. / Eds. F. Neyman. // University of California Press, Berkeley, CA, 1961, 223-239.
289. Richardson D. Random growth in a tessellation. // *Proc. Cambridge Philosophical Society*, 1973, **74**, 515-528.
290. Freche P., Stauffer D., Stanley H.E. Surface structure and anisotropy of Eden clusters. // *Journal of Physics, Section A*, 1985, **18**, L1163-L1168.
291. Hermann H.J. Geometrical cluster growth models and kinetic gelation. // *Physics Reports*, 1986, **136**, 153-227.
292. Williams T., Bjercknes R. Stochastic model for abnormal clone spread through epithelial basal layer. // *Nature*, 1972, **236**, 19-21.
293. Wolfram S. Cellular automata as models of complexity. // *Nature*, 1984, **311**, 419-424.
294. Durrett R. On the growth of one-dimensional contact processes. *The Annals of Probability*, 1980, **8**, 890-907.
295. Griffeath D. The basic contact process. // *Stochastic Processes and their Applications*, 1981, **11**, 151-185.
296. Bezuidenhout C., Grimmett G. The critical contact process dies out. // *The Annals of Probability*, 1990, **18**, 1462-1482.
297. Vicsek T. Fractal Growth Phenomena. World Scientific, Singapore, 1992.
298. Grimmett G. Percolation. Springer-Verlag, New York, 1989.
299. Wolfram S. Theory and Applications of Cellular Automata. World Scientific, Singapore, 1986.
300. Schrandt R.G., Ulam S. On recursively defined geometrical objects and patterns of growth. Technical Report LA-3762, Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, 1967. Reprinted in A.R. Bednarek and F. Ulam, editors, *Analogies between Analogies. The Mathematical Reports of S.M. Ulam and his Los Alamos Collaborators*, Chapter 12, University of California Press, Berkeley, CA, 1990.
301. Conway J. Winning Ways for Mathematical Plays. Academic Press, Lon-

don, 1985.

302. Serra J. *Image Analysis and Mathematical Morphology*. Academic Press, London, 1982.

303. Prusinkiewicz P., Hanan J. *Lindenmayer Systems, Fractals, and Plants*. Springer-Verlag, New York, 1989.

304. Prusinkiewicz P., Lindenmayer A. *The Algorithmic Beauty of Plants*. Springer-Verlag, New York, 1990.

305. Ortega J.M., Poole W.G. Jr. *Numerical Methods for Differential Equations*. Pitman, Marshfield, MA, 1981.

306. Thompson S.F. *Growth models for shapes*. University of Maryland, College Park, 1994, MD 20742-3275.

307. Hammersley J. M., Welsh J. A. First passage percolation, subadditive processes, stochastic networks, and generalized renewal theory. In *Bernoulli-Bayes-Laplace Anniversary Volume.*, Eds. J. Neyman and L. Le Cam, Springer, Berlin. 1965.

308. Cox J.T., Durrett R. Same limit theorems for percolation processes with necessary and sufficient conditions. // *The Annals of Probability*, 1981, **9**, 583-603.

309. Kesten H. Aspects of first-passage percolation. In *Exole d'Eté de probabilités de Sait-Flour XIV.* // *Lecture Notes in Math.*, Springer, New York, 1986, **1180**, 125-264.

310. Bovin D. First passage percolation: the stationary case. // *Probab. Theory Related Filds*, 1990, **86**, 491-499.

311. Häggström O., Meester R. Asymptotic shapes for stationary first passage percolation. // *The Annals of Probability*, 1995, **23**, 1511-1522.

312. Kesten H. Aspects of first-passage percolation. // *Lecture Notes in Math.*, Springer, Berlin., 1986, **1180**, 125-264.

313. Durrett R., Liggett T. The shape of the limit set in Richsrdson's growth model. // *The Annals of Probability*, 1981, **9**, 186-193.

314. Seppäläinen T. Exact limiting shape for a simplified model of first-

- passage percolation on the plane. // *The Annals of Probability*, 1998, **26**, 1232–1250.
315. Gravner J., Griffeath D. Threshold growth dynamics. // *Trans. Amer. Math. Soc.*, 1993, **340**, 837–870.
316. Gravner J., Griffeath D. First passage times for discrete threshold growth dynamics. // *The Annals of Probability*, 1996, **24**, 1752-1778.
317. Gravner J., Griffeath D. Multitype threshold voter model and convergence to Poisson–Voronoi tessellation. // *Ann. Appl. Probab.*, 1997, **7**, 615-647.
318. Gravner J., Griffeath D. Random growth models with polygonal shapes. // *The Annals of Probability*, 2006, **34**, 181-218.
319. Brunner G.O., Laves F. Zum Problem der Koordinationszahl. // *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden*, 1971, **20**, 387-390.
320. Ibragimov B.T., Talipov S.A., Zorky P.M. Inclusion Complexes of the Natural Product Gossypol. // *Supramolecular Chemistry*, 1994, **3**, 147-165.
321. Meier W.M., Möck H. J. The Topology of Three-Dimensional 4-Connected Nets: Classification of Zeolite Framework Types Using Coordination Sequences. // *J. Solid State Chem.*, 1979, **27**, 349-355.
322. Atlas of Zeolite Structure Types. 4th ed., Eds. W.M.Meier, D.H.Olson, C. Baerlocher. Amsterdam: Elsevier, 1996.
323. Fischer W. Existenzbedingungen homogener Kugelpackungen zu kubischen Gitterkomplexen mit weniger als drei Freiheitsgraden. // *Z. Kristallogr.*, 1973, **138**, 129-146.
324. Fischer W. Existenzbedingungen homogener Kugelpackungen zu kubischen Gitterkomplexen mit drei Freiheitsgraden. // *Z. Kristallogr.*, 1974, **140**, 50-74.
325. Conway J.H., Sloane N.J.A. What are all the best sphere packings in low dimensions? // *Discret. Comput. Geom.*, 1995, **13**, 383-403.
326. Conway J.H., Sloane N.J.A. Low-Dimensional Lattices VII: Coordination Sequences. // *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, 1996, In the press.
327. Akporiaye D.E., Price G.D. Relative stability of zeolite frameworks from

- calculated energetics of known and theoretical structures. // *Zeolites*, 1989, **9**, 321-328.
328. Herrero C.P. Framework dependence of atom ordering in tectosilicates. A lattice gas model. // *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**, 587-590.
329. Barthomeuf D. Topology and Maximum Content of Isolated Species (Al, Ga, Fe, B, Si, ) in a Zeolitic Framework. An Approach to Acid Catalysis. // *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10092-10096.
330. Brunner G.O. The Properties of Coordination Sequences and Conclusions Regarding the Lowest Possible Density of Zeolites. // *J. Solid State Chem.*, 1979, **29**, 41-45.
331. Herrero C.P. Coordination Sequences of Zeolites Revisited: Asymptotic Behaviour for Large Distances. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 2597-2599.
332. Schumacher S. Periodische Graphen und Beiträge zu ihren Wachstumsfolgen. Dissertation, Universität Karlsruhe, Germany, 1994.
333. O'Keeffe M. Dense and rare four-connected nets. // *Z. Kristallogr.*, 1991, **196**, 21-37.
334. Grosse-Kunstleve R. W., Brunner G.O., Sloane N.J.A. Algebraic Description of Coordination Sequences and Exact Topological Densities for Zeolites. // *Acta Cryst. Section A*, 1996, **52**, 879-889.
335. Sloane N.J.A., Plouffe S. The Encyclopedia of Integer Sequences. New York: Academic Press, 1995.
336. Conway J. H., Sloane N. J. A. Low-Dimensional Lattices VII: Coordination Sequences. // *Proc. Royal Soc. London, Series A*, 1997, **453**, 2369-2389.
337. Bacher R., De la Harpe P., Venkov B. Series de croissance et polynomes d'Ehrhart associees aux reseaux de raciness. // *Ann. Inst. Fourier*, 1999, **49**, 727-762.
338. Eon J.-G. Algebraic determination of generating functions for coordination sequences in crystal structures. // *Acta Cryst. Section A*, 2002, **58**, 47-53.
339. O'Keeffe, M. N-Dimensional Diamond, Sodalite and Rare Sphere Pack-

- ings, *Acta Cryst. Section A*, 1991, **47**, 748-753.
340. Baake M., Grimm U. Coordination sequences for root lattices and related graphs. // *Z. Kristallogr.*, 1997, **212**, 253-256.
341. Baake M., Grimm U., Repetowicz P., Joseph D. Coordination sequences and critical points. Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, Eds. S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific, Singapore (1998) pp. 124-127.
342. Шутов А.В. Число слов заданной длины в плоских кристаллографических группах. // *Зап. научн. сем. ПОМИ.*, С.-П., 2004, **302**, 188-197.
343. Janot C. Quasicrystals: A primer, 2nd ed., Monographs on the Physics and Chemistry of Materials, Oxford University Press, Oxford, 1994.
344. Hilbert D. Mathematische probleme. // *Göttinger Nachrichten*, 1900, 253–297.
345. Berger R. The undecidability of the domino problem. // *Mem. Amer. Math. Soc.*, 1966, **66**, 1-72.
346. Grünbaum B., Shephard G. C. Tilings and Patterns. New York: W. H. Freeman, 1987.
347. Robinson R. Undecidability and nonperiodicity for tilings of the plane. // *Inv. Math.*, 1971, **12**, 177-209.
348. Penrose R. The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. // *Bull. Inst. Math. and its Appl.*, 1974, **10**, 266–271.
349. Penrose R. Pentaplexity. // *Math. Intelligencer*, 1979, 32-37.
350. Gardner M. Extraordinary nonperiodic tiling that enriches the theory of tiles. // *Scientific American*, 1977, January, 110-121.
351. de Bruijn N.G. Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings. // *Nederl. Akad. Wetensch. Proc. Ser. A*, 1981, **84**, 39-66.
352. Ле Ты Коук Тханг, Пиунихин С.А., Садов В.А. Геометрия квазикристаллов. // *Усп. мат. наук*, 1993, **48**, 41-102.
353. Katz A. Theory of matching rules for 3-dimensional Penrose tilings. // *Commun. Math. Phys.*, 1988, **118**, 263-288.

354. Thurston W. P. Groups, tilings and finite state automata. AMS Colloquium Lectures, 1989.
355. Kenyon R. The construction of self-similar tilings. // *Geom. Funct. Anal.*, 1996, **6**, 471–488.
356. de Bruijn N.G. Sequences of zeros and ones generated by special production Rules. // *Nederl. Akad. Wetensch. Indag. Math.*, 1981, **43**, 27–37.
357. Baake M., Schlottmann M., Jarvis P.D., Quasiperiodic tilings with tenfold symmetry and equivalence with respect to local derivability. // *J. Phys. Ser. A*, 1991, **24**, 4637–4654.
358. Radin C. The pinwheel tilings of the plane. // *Annals of Mathematics*, Second Series, 1994, **139**, 661–702.
359. Goodman-Strauss C. Matching rules and substitution tilings. // *Annals of Mathematics*, Second Series, 1998, **147**, 181–223.
360. Arnoux P., Ito S. Pisot substitutions and Rauzy fractals. // *Bull. Belg. Math. Soc.*, 2001, **8**, 181–207.
361. Sirvent V.F., Wang Y. Self-affine tiling via substitution dynamical system and Rauzy fractals. // *Pacific J. Math.*, 2002, **206**, 465–485.
362. Журавлев В.Г. Разбиения Розы и множества ограниченного остатка. // *Зап. науч. сем. ПОМИ*, 2005, **322**, 83–106.
363. Akiyama S. Self-affine tiling and Pisot numeration system. In *Number Theory and its Applications*. / Eds. Györy K, Kanemitsu S. Pordrecht: Kluwer, 1999, 7–17.
364. Vince A. Digit tiling of Euclidian space // *Directions in Mathematical Quasicrystals*. Eds. M. Baake, R. Moody, Providence: AMS, 2000, 329–370
365. Ito S., Ohtsuki M. Jacobi-Perron algorithm and generating Markov partitions for special hyperbolic toral automorphisms. // *Tokyo J. Math.*, 1993, **16**, 441–470.
366. Akiyama S., Borbely T., Brunotte H., Pethö A., Thasweldner J.M. Generalised radix representations and dynamical systems. // *Acta Math. Hungar.*, 2005, **108**, 207–238.

367. Hutchinson J.E. Fractals and self-similarity. // *Indiana U. Math.*, 1981, **30**, 713-747.
368. Pavlovitch A., Kleman M. Generalised 2D Penrose tilings: structural properties. // *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1987, **20**, 687-702.
369. Niizeki K. A self-similar dodecagonal quasiperiodic tiling of the plane in terms of squares, regular hexagons and thin rhombi. // *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1988, **21**, 2167-2175.
370. Niizeki K. A classification of two-dimensional quasi-periodic tilings obtained with the grid method. // *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1988, **21**, 3333-3345.
371. Arnol'd V.I. Remarks on quasicrystallic symmetries. // *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 1988, 21-25.
372. Ito S., Ohtsuki M. Parallelogram Tilings and Jacobi-Perron Algorithm. // *Tokyo J. Math.*, 1994, **17**, 33-58.
373. Destainville N., Widom M., Mosseri R. F., Bailly F. Two-dimensional random tilings of large codimension: new progress. // *Mat. Sci. Eng. A*, 2000, **294**, 409-412.
374. Vidal J., Mosseri R. Generalized quasiperiodic Rauzy tilings. // *J.Phys. A:Mat.Gen.*, 2001, **34**, 3927-3938.
375. Duneau M., Katz A. Quasiperiodic Patterns. // *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **54**, 2688-2691.
376. Meyer Y. Algebraic numbers and harmonic analysis. North Holland, Amsterdam, 1972.
377. Meyer Y. Quasicrystals, Diophantine approximation, and algebraic numbers. In: Quasicrystals and Beyond, Eds. F.Axel, D.Gratias, Les Editions de Physique, Springer-Verlag, 1995.
378. Kramer P. Non-periodic central space filling with icosahedral symmetry using copies of seven elementary cells. // *Acta Cryst. Section A*, 1982, **38**, 257-264.
379. Moody R.V. Model sets: A Survey. In: From Quasicrystals to More Complex Systems. Eds. F.Axel, F.D'enoyer and J.P.Gazeau, EDP Sciences, Les Ulis,

Springer, Berlin, 2000, pp. 145–166.

380. Moody R.V. Meyer sets and their duals. In: *The Mathematics of Long-Range Aperiodic Order*. Ed. R.V.Moody, NATO ASI Series C 489, Kluwer, Dordrecht, 1997, 403-441.

381. Schlottmann M. Cut-and-project sets in locally compact Abelian groups. In: *Quasicrystals and, Discrete Geometry*. Ed. J. Patera, Fields Institute Monographs, 1998, **10**, Amer. Math. Soc, Providence, RI , 247-264.

382. Senechal M. *Quasicrystals and geometry*. Cambridge U. Press, 1995.

383. Baake M., Kramer P., Schlottmann M., Zeidler D. Planar patterns with five-fold symmetry as sections of periodic structures in 4-space. // *Int. J. Mod. Phys. B*, 1990, **4**, 2217-2268.

384. Rokhsar D.S., Wright D.C., Mermin N.D. Scale equivalence of quasicrystallographic space groups. // *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 8145-8149.

385. Chen L., Moody R.V., Patera J. Non-crystallographic root systems. In *Quasicrystals and Discrete Geometry*. Ed. J.Patera, Fields Institute Monographs, **10**, AMS, Rhode Island, 1998.

386. Ferenczi S. Complexity of sequences and dynamical systems. // *Discrete Math.*, 1999, **206**, 145-154.

387. Hedlund G.A, Morse M. Symbolic dynamics II. Sturmian trajectories. // *Amer. J. Math.*, 1940, **62**, 1-42.

388. Pleasants, P.A. B. *Directions in Mathematical Quasicrystals*. Eds. M. Baake, R. Moody, Providence: AMS, 2000, 93–138.

389. Berthe V., Vuillon L. Tilings and rotations on the torus: a two-dimensional generalization of Sturmian sequences. // *Discrete Mathematics*, 2000, **223**, 27-53.

390. Hansen C.W., *Dynamics of multidimensional substitutions*, PhD, The George Washington University, 2000.

391. Robinson E.A.Jr. Symbolic dynamics and tilings of  $\mathbb{R}^d$  // *Proceedings of Symposia in Applied Mathematics*, AMS, 2004, **60**, 81-120.

392. Шутов А.В. Последовательности Штурма: графы Розы и форсинг. //

- Чебышевский сборник, 2007, **8**, вып.2, 128-139.
393. Minnik L. Generalized forcing in aperiodic tilings. PhD, Massachusetts, 1998.
394. de Bruijn N.G. Symmetry and quasisymmetry. In: *Symmetrie in Geistes- und Natur- wissenschaft*. Herausg. R. Wille. Springer Verlag 1988, 215-233.
395. Артамонов В.А., Словохотов Ю.Л. Группы и их приложения в физике, химии, кристаллографии. М.: Издательский центр «Академия», 2005, 512 с.
396. Артамонов В.А., Санчес С. О группах симметрий квазикристаллов. // *Математические заметки*, 2010, **87**, 323-329.
397. Hermisson J., Richard Ch., Baake M. A guide to the symmetry structure of quasiperiodic tiling classes. // *J. Physique I*, 1997, **7**, 1003–1018.
398. Barache D., Champagne B., Gazeau J.-P. Pisot-cyclotomic quasilattices and their symmetry semigroups // *Fields Institute Monographs*, 1998, **10**, 15-66.
399. Fisher B.N., Rabson D.A. Applications of group cohomology to the classification of quasicrystal symmetries. // *J. Phys. A*, 2003, **36**, 10195–10214.
400. Hof A. Diffraction by aperiodic structures. // *Commun. Math. Phys.* A, 1995, **169**, 25-43.
401. Hof A. Diffraction by aperiodic structures at high temperatures. // *J. Phys.* A, 1995, **28**, 57-62.
402. Lagarias J.C. Mathematical Quasicrystals and the Problem of Diffraction. In: *Directions in Mathematical Quasicrystals*. Eds. M. Baake and R.V. Moody, CRM Monograph Series, 2000, **13**, Amer. Math. Soc, Providence, RI, 61-93.
403. Schlottmann M. Generalized, model sets and, dynamical systems. In: *Directions in Mathematical Quasicrystals*. Eds. M. Baake and R.V. Moody, CRM Monograph Series, 2000, **13**, Amer. Math. Soc, Providence, RI, 143-149.
404. Bohr H. *Almost Periodic Functions*. Chelsea, New York, 1947.
405. Besicovitch A. S. *Almost Periodic Functions*. Cambridge Univ. Press., Cambridge, 1932.
406. Малеев А.В. Кристаллические структуры каркасных соединений и

производных циклододекана. Метод дискретного моделирования упаковок в молекулярных кристаллах. / Дисс. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, Кишинев, 1989.

407. Малеев А.В., Рау В.Г., Потехин К.А., Пархомов Л.Г., Рау Т.Ф., Степанов С.В., Стручков Ю.Т. Метод дискретного моделирования упаковок в молекулярных кристаллах. // *Доклады АН СССР*, 1990, **315**, 1382-1385.

408. Потехин К.А., Малеев А.В., Стручков Ю.Т. Молекулярные ячейки в органических кристаллах. // *Доклады АН СССР*, 1991, **318**, 1170-1173.

409. Соболев С.Л. Введение в теорию кубатурных формул. М.: Наука, 1974. 808 с.

410. Касселс Дж. В. С. Введение в геометрию чисел. М.: Мир, 1965. 422с.

411. Малеев А.В.  $n$ -Мерные упаковочные пространства. // *Кристаллография*, 1995, **40**, 394-396.

412. Делоне Б.Н., Фаддеев Д.И. Теория иррациональностей третьей степени. М.: Изд. АН СССР, М.-П. Труды МИАН, 1940, **11**, 340 с.

413. Малеев А.В., Лысов А.Е., Потехин К.А. Симметрия  $n$ -мерные упаковочные пространства. // *Кристаллография*, 1998, **43**, 775-781.

414. Галиулин Р.В. Лекции по геометрическим основам кристаллографии. Урал.гос.ун-т, Челяб.гос.ун-т., Челябинск, 1989, 81с.

415. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. Ординарная органическая кристаллохимия. // *Ж. структ. хим.*, 1998, **39**, 126-151.

416. Zorky P.M. Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. // *J. Molecular Structure*, 1996, **374**, 9-28.

417. Ломтев Л.А., Лысов А.Е., Рау В.Г., Малеев А.В., Чупрунов Е.В. Псевдосимметрия и периодические высокосимметричные подсистемы кристаллических структур в методе дискретного моделирования. // *Вестник ННГУ, сер. Физика твердого тела*, 2006, вып. **1(9)**, 62-69.

418. Малеев А.В. Алгоритм и программа перебора разбиений плоскости на полимино. // *Кристаллография*, 1998, **43**, 775-781.

419. Буркерт У., Эллиенджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986,

364 с.

420. Laikov D.N. Fast evaluation of density exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. // *Chem. Phys. Letters*, 1997, **281**, 151-156.

421. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. // *Известия РАН, сер. хим.*, 2005, **54**, 804-810.

422. Малеев А.В., Чеснова А.В., Потехин К.А. Математическое моделирование и рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры (R)-[(R)-o-(1-n,n-диметиламиноэтил)фенил]-2,5-диметоксифенил(фенил)метанола. // *Кристаллография*, 2006, **51**, 461-466.

423. Малеев А.В., Житков И.К., Потехин К.А. Математическое моделирование и Рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры 1-фенил-1-третбутил-3-метил-1,3-дигидроизобензофурана. // *Кристаллография*, 2008, **53**, 650-655.

424. Гращенко Е.А., Малеев А.В., Потехин К.А. Моделирование и рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры 1,1-дифенил-3-метил-6,7-диметокси-1,3-дигидроизобензофурана. // *Кристаллография*, 2008, **53**, 1051-1053.

425. Малеев А.В. Генерация молекулярных структур Бравэ методом дискретного моделирования упаковок. // *Кристаллография*, 2001, **46**, 19-24.

426. Малеев А.В. Генерация структур молекулярных кристаллов с двумя молекулами, связанными центром инверсии, в примитивной элементарной ячейке. // *Кристаллография*, 2002, **47**, 797-801.

427. Малеев А.В. Генерация структур молекулярных кристаллов с двумя молекулами в примитивной элементарной ячейке, связанными осью второго порядка или плоскостью симметрии. // *Кристаллография*, 2006, **51**, 600-604.

428. Малеев А.В., Житков И.К., Рау В.Г. Генерация кристаллических

структур гетеромолекулярных соединений методом дискретного моделирования упаковок. // *Кристаллография*, 2005, **50**, 788-796.

429. Житков И.К., Малеев А.В., Рау В.Г. Генерация кристаллических структур двухорбитных гетеромолекулярных соединений с тремя и четырьмя молекулами в элементарной ячейке. // *Вестник ННГУ, сер. Физика твердого тела*, 2006, вып. **1(9)**, 62-69.

430. Малеев А.В., Рау В.Г., Житков И.К. Алгоритмы генерации структур молекулярных кристаллов методом дискретного моделирования упаковок. // *Журнал структурной химии*, 2009, **50**, S5-S11.

431. Современная кристаллография. Т. 1. Симметрия кристаллов и методы структурной кристаллографии. Ред. Б.К. Вайнштейн, М.: Наука, 1980. 384 с.

432. Brockway L.O., Robertson J.M. The crystal structure of hexamethylbenzene and the length of the methyl group bond to aromatic carbon atoms. // *J. Chem. Soc.*, 1939, 1324-1332.

433. Le Magueres P., Lindeman S.V., Kochi J.K. // *Organometallics*, 2001, **20**, 115-.

434. Hubig S.M., Lindeman S.V., Kochi J.K. Charge-transfer bonding in metal-arene coordination. // *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **200**, 831-873.

435. Santarsiero B.D., Bronikowski M.J., Samson S.O. // *ACA Abstr. Papers (Winter)*, 1985, **13**, 55-.

436. Zefirova O.N., Nurieva E.V., Nuriev V.N., Potekhin K.A., Maleev A.V., Zyk N.V. and Zefirov N. S. Crystal structure of the tritylated product of 3-hydroxymethyl-bicyclo[3.3.1]nonane-2-on-7-ol ethylene acetal cyclization. // *Mendeleev Communications*, 2007, **17**, 332-334.

437. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. Особенности строения органических кристаллов с молекулами, расположенными на кристаллографических осях второго порядка. Структурный класс  $C_2$ ,  $Z=2(2)$ . // *Ж. структ. хим.*, 2000, **41**, 1053-1065.

438. Малеев А.В., Седов Б.Б., Житков И.К., Рау В.Г. Исследование устой-

- чивочти молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах. // *Ж. структ. хим.*, 2007, **48**, 124-128.
439. Рау В.Г., Журавлев В.Г., Рау Т.Ф., Малеев А.В. Морфогенезис кристаллических структур в методе дискретного моделирования упаковок. // *Кристаллография*, 2002, **47**, 793-796.
440. Gallacher A.C., Pinkerton A.A. A redetermination of monoclinic  $\gamma$ -sulfur. // *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1993, **49**, 125-126.
441. Rettig S.J., Trotter J. Refinement of the structure of orthorhombic sulfur,  $\alpha$ -S<sub>8</sub>. // *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1987, **43**, 2260-2262.
442. Wales D.J., Hodges M.P. Global Minima of Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>,  $n \leq 21$ , Described by an Empirical Potential. // *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 65-72.
443. Зоркий П.М., Соколова Е.В., Маленкова Г.Г., Ланшина Л.В. Компьютерное моделирование больших кластеров и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы. // *Ж. физ. химии*, 2000, **74**, 1951-1956.
444. Ekdawi-Sever N.C., Conrad P.B., de Pablo J.J. Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature. // *J. Phys. Chem. A.*, 2001, **105**, 734-742.
445. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Белик А.В. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах. // *Ж. структурной химии*, 2002, **43**, 1120-1125.
446. Зоркий П.М., Зоркая О.Н. Строение органических кристаллов с молекулами, расположенными на кристаллографических осях второго порядка. Структурный класс P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, Z=2(2). // *Ж. структ. хим.*, 2001, **42**, 3-9.
447. Малеев А.В., Седов Б.Б., Житков И.К., Рау В.Г. Исследование устойчивости молекулярных агломератов в молекулярных кристаллах. // *Журнал структурной химии*, 2007, **48**, 124-128.
448. Разумаева А.Е., Зоркий П.М. Количественное сравнение геометрии органических молекул. // *Вестник МГУ, сер. химия*, 1980, **21**, 77-82.

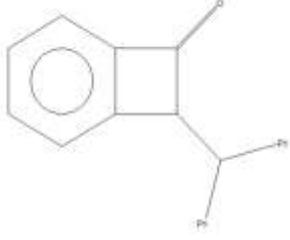
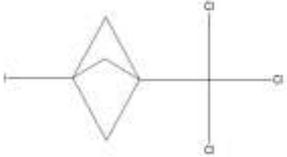
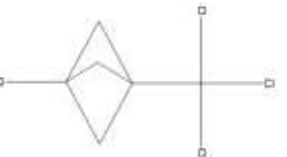
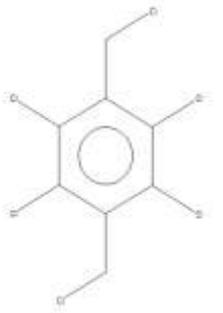
449. Sedov B.B., Rau V.G., Potekhin K.A., Struchkov Yu.T., Koz'min A.S., Kirin, Zefirov N.S. 4(*RS*),9(*RS*)-dichloro-5,6-dimethoxycarbonyl-tetracyclo [5.3.0.0<sup>2,10</sup>. 0<sup>3,8</sup>]dec-5-ene, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. // *Cryst. Struct. Commun.*, 1980, **9**, 1033–1037.
450. Rau T.F., Rau V.G., Potekhin K.A., Struchkov Yu.T., Zhdankin V.V., Koz'min A.S., Kirin, Zefirov N.S. 9(*RS*)-iod-6(*SR*)-perchloryloxy-3(*RS*), 4(*RS*)-dimethoxy-carbonyl-tetracyclo[6.1.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>5,10</sup>]decane, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClIO<sub>8</sub>. // *Cryst. Struct. Commun.*, 1982, **11**, 207–210.
451. Levina O.I., Potekhin K.A., Kurkutova E.N., Struchkov Yu.T., Palulin V.A., Zefirov N.S. 3,7-dibenzyl-1,5-diphenyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-9-one, C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O. // *Cryst. Struct. Commun.*, 1982, **11**, 1909–1913.
452. Rau V.G., Pugaev A.A., Rau T.F., Maleev A.V. Geometrical Aspect of Solving the Problem of Real Structure Growth on the Model of Alkali Metal Halides of the NaCl Type. // *Crystallography Reports*, 2009, **54**, N7, 1128–1134.
453. Яловега Г.Э., Солдатов А.В., Новак К., Ридлер М., Лефкен О., Колмаков А., Меллер Т. Локальная геометрия и электронная структура свободных кластеров NaCl. // *Физика твердого тела*, 2000, **42**, 1889-1892.
454. Вилков Л.В. Газовая электронография и структурная химия. // *Соросовский образовательный журнал*, 2001, №7, 53-59.
455. Журавлев В.Г., Малеев А.В., Рау В.Г., Шутов А.В. Рост случайных графов и упаковок. // *Кристаллография*, 2002, **47**, 976-981.
456. Ширяев А.И. Вероятность. М.: Наука, 1980, 576 с.
457. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Послойный рост квазипериодического разбиения Рози. // *Кристаллография*, 2007, **52**, 204-210.
458. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Симметрия подобия двумерного квазипериодического разбиения Рози. // *Кристаллография*, 2009, **54**, 400-409.
459. Shutov A.V., Maleev A.V. Quasiperiodic plane tilings based on stepped surfaces. // *Acta Crystallogr., Section A*, 2008, **64**, 376-382.
460. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Дифракция на двумерном квазипериодическом разбиении Рози. // *Кристаллография*, 2008, **53**, 978-986.

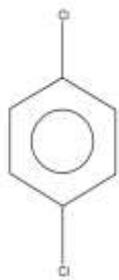
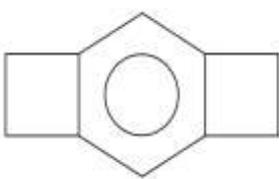
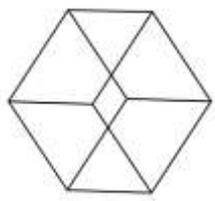
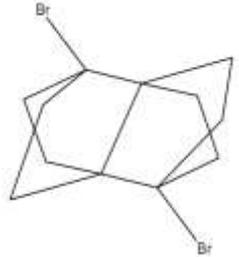
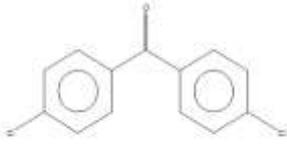
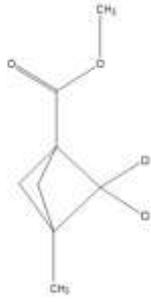
461. Shutov A.V., Maleev A.V., Zhuravlev V.G. Complex quasiperiodic self-similar tilings: their parameterization, boundaries, complexity, growth and symmetry // *Acta Crystallogr., Section A*, 2010, **66**, 427-437.
462. Hecke E. Über analytische Funktionen und die Verteilung von Zahlen mod. eins. // *Math. Sem. Hamburg Univ.*, 1921, Bd. 1, 54-76.
463. Kesten H. On a conjecture of Erdős and Szüsz related to uniform distribution. // *Acta Arith.*, 1973, **14**, 26-38.
464. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Квазипериоды послонного роста разбиения Рози. // *Кристаллография*, 2008, **53**, 5-12.
465. Cassaigne J., Ferenczi S., Zambony L. Imbalances in Arnoux-Rauzy sequences. // *Annu. Inst. Fourier. Grenoble*, 2000, **50**, 1265-1276.
466. Frenczi S., Mauduit C. Transcendence of numbers with a low complexity expansion. // *J. Number Theory*, 1997, **67**, 146-161.
467. Kamae T., Zambony L. Maximal pattern complexity for discrete systems. // *Ergod. Th. Dyn. Sys.*, 2002, **22**, 1201-1214.
468. Vuillon L. Combinatoire des motifs d'une suite sturmienne bidimensionnelle. // *Theor. Comp. Sci.*, 1998, **209**, 261-285.
469. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Функция сложности и форсинг в двумерном квазипериодическом разбиении Рози. // *Кристаллография*, 2007, **52**, 610-616.
470. Thuswaldner J.M. Unimodular Pisot substitutions and their associated tiles. // *J. Theor. Nombres Bordeaux*, 2006, **18**, 487-536.
471. Cotfas N. G-model sets and their self-similarities. // *J. Phys. A.: Math. Gen.*, 1999, **32**, 8079-8093.
472. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Построение двумерного квазипериодического разбиения Рози с помощью преобразований подобия. // *Кристаллография*, 2009, **54**, 389-399.
473. Pytheas Fogg N. Substitutions in Dynamics, Arithmetics and Combinatorics. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 402 p.
474. Малеев А.В., Шутов А.В., Журавлев В.Г. Двумерное квазипериоди-

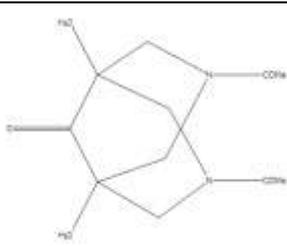
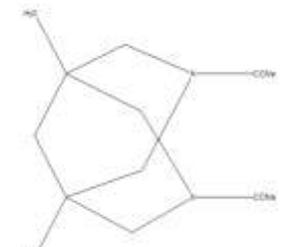
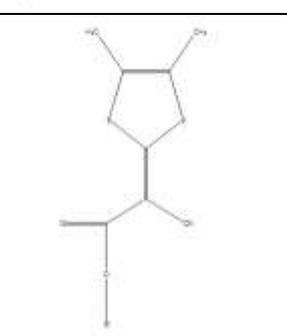
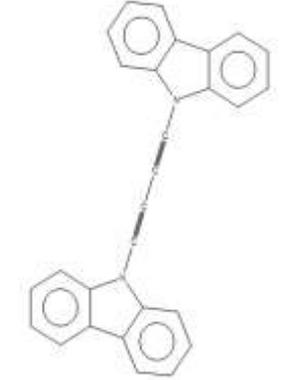
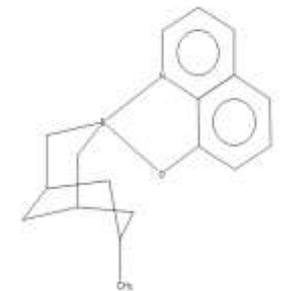
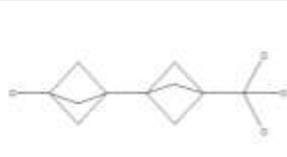
ческое разбиения Розы как сечение трехмерного периодического разбиения. // *Кристаллография*, 2010, **55**, 773-783.

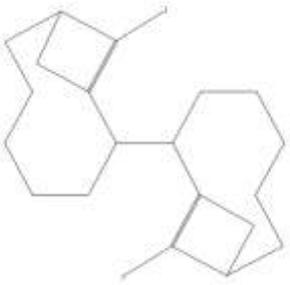
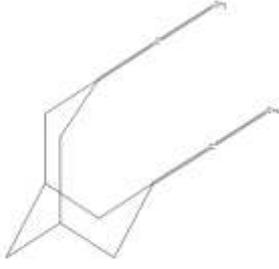
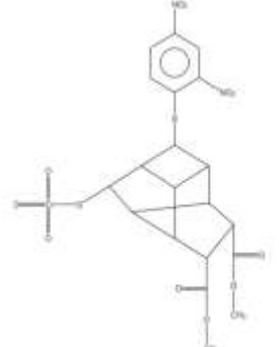
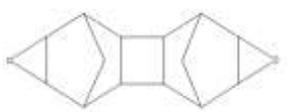
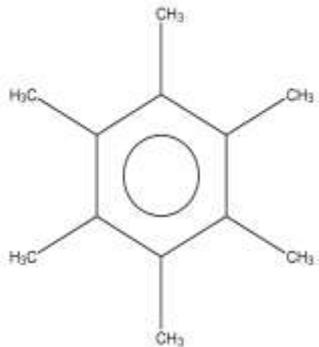
## **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таблица 1. Сведения о структурах, которые использовались для апробации алгоритмов генерации

| № п.п. | Структурная формула   | Брутто-формула  | Рефкод, структурный класс, $Z'$                    | Номер класса моделей PCA среди лучших по энергии |
|--------|---|-----------------|--|--|
| 1      | 2   | 3               | 4  | 5  |
| 1      |    | $C_{21}H_{16}O$ | ZAVZAX,<br>$P1, Z = 1(1),$<br>$Z' = 1$             | 1  |
| 2      |   | $C_6H_6Cl_3I$   | SEGWEG,<br>$Cm, Z = 2(m)$<br>$Z' = 1$              | 1  |
| 3      |  | $C_6H_6Cl_4$    | SEGWIK,<br>$R3m, Z = 1(3m),$<br>$Z' = 1$           | 2  |
| 4      |  | $C_8H_4Cl_6$    | JUZCUC,<br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$ | 4  |
| 5      |  | $C_6H_{14}$     | HEXANE,<br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$ | 1  |

| 1  | 2   | 3                    | 4  | 5  |
|----|---|----------------------|--|----|
| 6  |    | $C_6H_4Cl_2$         | DCLBEN05,<br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$ | 2  |
|    |   |                      | DCLBEN01,<br>$P2_1/a, Z = 2(\bar{1}),$<br>$Z' = 2$   | 23 |
|    |   |                      | DCLBEN03,<br>$P2_1/c, Z = 2(\bar{1}),$<br>$Z' = 2$   | 27 |
| 7  |    | $C_{10}H_{10}$       | BCYBUE01,<br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$ | 3  |
| 8  |   | $C_8H_8$             | CUBANE<br>$R\bar{3}, Z = 1(\bar{3})$<br>$Z' = 1$     | 1  |
| 9  |  | $C_{12}H_{16}Br_2$   | BAHZEP,<br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$   | 1  |
| 10 |  | $C_{13}H_8Cl_2O$     | CBENPH01,<br>$C2/c, Z = 4(2),$<br>$Z' = 2$           | 14 |
|    |   |                      | CBENPH02,<br>$I2/c, Z = 4(2),$<br>$Z' = 2$           | 16 |
| 11 |  | $C_8H_{10}C_{12}O_2$ | KAGXIZ,<br>$P\bar{1}, Z = 2(1),$<br>$Z' = 2$         | 3  |

| 1  | 2   | 3                        | 4  | 5  |
|----|---|--------------------------|--|----|
| 12 |    | $C_{13}H_{20}N_2O_3$     | XEPTIV<br>$C2/c, Z = 4(2),$<br>$Z' = 2$      | 3  |
| 13 |    | $C_{13}H_{22}N_2O_2$     | XEPTOB,<br>$C2/c, Z = 4(2),$<br>$Z' = 2$     | 1  |
| 14 |   | $C_{10}H_{11}N_1O_2 S_2$ | SESHUT11<br>$P1, Z = 1(1)$<br>$Z' = 1$       | 1  |
|    |   |                          | SESHUT10<br>$P\bar{1}, Z = 2(1)$<br>$Z' = 2$ | 17 |
| 15 |  | $C_{28}H_{16}N_2$        | CBBUDY,<br>$P2_12_12, Z = 2(2),$<br>$Z' = 2$ | 1  |
| 16 |  | $C_{18}H_{22}BNO$        | FIVPOP,<br>$P2_1/m, Z = 2(m),$<br>$Z' = 2$   | 9  |
| 17 |  | $C_{11}H_{12}Cl_4$       | KIMCIS,<br>$P2_1, Z = 2(1),$<br>$Z' = 2$     | 4  |

| 1  | 2   | 3                          | 4   | 5 |
|----|---|----------------------------|---|---|
| 18 |    | $C_{20}H_{28}I_2$          | <b>XEPPAJ,</b><br>$P2_1/c, Z = 2(\bar{1}),$<br>$Z' = 2$     | 1 |
| 19 |    | $C_{13}H_{16}$             | <b>VOHCIE,</b><br>$P2_1nm, Z = 2(m),$<br>$Z' = 2$           | 5 |
| 20 |   | $C_{20}H_{19}ClN_2O_{12}S$ | <b>BUHBEL,</b><br>$Cc, Z = 4(1),$<br>$Z' = 2$               | 1 |
| 21 |  | $C_{14}H_{16}O_2$          | <b>ZOSJUM,</b><br>$P2_1/n, Z = 2(\bar{1}),$<br>$Z' = 2$     | 2 |
| 22 |  | $C_{12}H_{18}$             | <b>HMBENZ04,</b><br>$P\bar{1}, Z = 1(\bar{1}),$<br>$Z' = 1$ | 2 |
|    |   |                            | <b>HMBENZ03,</b><br>$R\bar{3}, Z = 1(\bar{3}),$<br>$Z' = 1$ | 5 |