

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Поволжский государственный университет  
телекоммуникаций и информатики «ПГУТИ»

На правах рукописи

Смольков Михаил Игоревич

**Методы вычислительной геометрии и топологии в  
задачах моделирования новых материалов и  
прогнозирования их свойств**

Специальность 1.2.2 —

«Математическое моделирование, численные методы и комплексы  
программ»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
Крутов Александр Фёдорович

Самара — 2025

## Содержание

	Стр.
Введение . . . . .	5
1 Обзор современных методов моделирования материалов и их свойств . . . . .	13
1.1 Кристаллохимические методы . . . . .	13
1.1.1 Топологический отбор . . . . .	14
1.1.2 Анализ симметрии . . . . .	15
1.1.3 Автоматическое полуэмпирическое моделирование . .	16
1.1.4 Моделирование на основе физических принципов . .	17
1.2 Комплекс программ тополого-геометрического анализа структуры материалов ToposPro . . . . .	24
1.3 Методы машинного обучения . . . . .	29
2 Комбинирование методов вычислительной геометрии и машинного обучения для предсказания степени окисления металлов . . . . .	31
2.1 Расчет геометрических дескрипторов для создания обучающего набора данных . . . . .	33
2.2 Выбор классификационной модели. Результаты компьютерного эксперимента . . . . .	38
2.3 Алгоритмы оптимизации выбранной классификационной модели . . . . .	48
2.4 Описание разработанного алгоритма для определения степени окисления металлов . . . . .	52
2.5 Результаты работы веб-сервиса для определения степени окисления металлов . . . . .	53

3	Методы вычислительной геометрии и топологии в проблеме построения минимальных трёх-периодических поверхностей . . . . .	58
3.1	Минимальные поверхности . . . . .	63
3.2	Генерация трёх-периодических поверхностей методом натурального тайлинга . . . . .	66
3.3	Получение трёх-периодических поверхностей на основе цеолитов . . . . .	69
3.4	Анализ полученного набора трёх-периодических поверхностей	72
3.5	3D печать трёх-периодических поверхностей . . . . .	74
4	Разработка программного комплекса для создания пористых материалов на основе трёх-периодических поверхностей . . . . .	79
4.1	Алгоритм триангуляции поверхностей . . . . .	81
4.2	Алгоритм трансляции элементарной ячейки поверхности . . . . .	82
4.3	Алгоритм наращивания толщины поверхности . . . . .	84
4.4	Алгоритм сглаживания . . . . .	86
4.4.1	Алгоритм расчета средней кривизны . . . . .	88
4.4.2	Результаты работы алгоритма сглаживания. Сравнение с существующими решениями . . . . .	91
4.5	Описание программного комплекса для создания пористых материалов и веб-сервиса . . . . .	92
4.6	База данных новых пористых материалов . . . . .	107
4.7	Примеры расчета механических свойств новых пористых материалов . . . . .	112
	Заключение . . . . .	123
	Список литературы . . . . .	125
	Публикации автора по теме диссертации . . . . .	140

	Стр.
Список рисунков . . . . .	144
Список таблиц . . . . .	150
Приложение А	
Дополнительные материалы к главе 2.	
Программная реализация обучения	
классификационных моделей. Матрицы взаимных	
корреляций дескрипторов для предсказания	
степени окисления . . . . .	152
Приложение Б	
Дополнительные материалы к главе 3. Таблица	
дескрипторов трижды периодических поверхностей	159
Приложение В	
Дополнительные материалы к главе 4.	
Программный код алгоритмов триангуляции,	
трансляции, наращивания толщины и сглаживания.	
Графики компонентов модулей относительного	
сжатия, относительного сдвига, коэффициентов	
Пуассона и энергии упругой деформации пористых	
образцов . . . . .	164

## Введение

Математическое моделирование новых материалов на различных пространственных масштабах и прогнозирование их физических свойств является основным направлением развития современного материаловедения, которое играет ключевую роль для развития прорывных технологий и устройств нового поколения. Выделяют три основных масштаба моделирования: атомный, микро- и макромасштабы. При моделировании материалов на атомных масштабах используются два класса моделей. Один класс составляют физические модели, опирающиеся на модельные потенциалы взаимодействия в атомной и электронных подсистемах, а законы движения предполагаются либо классическими (т.н. молекулярная динамика - МД), либо квантовыми (т.н. теория функционала электронной плотности - ТФП). Большой вклад в развитие методов МД и ТФП внесли такие ученые как W. Kohn, J. Pople, M. Karplus, M. Levitt, R. Car, M. Parrinello, G. Kresse, а также А. В. Сергеев и Н. Н. Боголюбов. Они создали фундаментальные основы подходов, которые сегодня широко используются в вычислительной химии, физике и биологии. На основе таких моделей удастся рассчитать макроскопические свойства материалов. Несмотря на достигнутые в последние годы результаты, этот класс моделей сталкивается с большими затратами вычислительных и временных ресурсов, с сильными ограничениями, связанными с условиями применимости таких моделей, а также с неопределенностями в задании потенциалов взаимодействия, в частности, их обменно-корреляционной части.

Другим классом моделей, получившим в последние годы большое развитие, стали подходы, связанные с анализом геометрической и топологической структуры атомных сеток, которые позволяют установить корреляции между тополого-геометрической структурой и макроскопическими свойствами материалов. Например, метод топологического анализа, исследующий атомные, молекулярные или же макроскопические струк-

туры на наличие и расположение полостей, отверстий, пор и других структурных особенностей. Этот класс моделей доказал свою эффективность и продемонстрировал высокое качество предсказаний физических свойств материалов. Это подтверждается многочисленными работами отечественных и зарубежных ученых, посвященных моделированию новых материалов: В. А. Блатов, А. М. Оганов, Е. В. Александров, D. Proserpio, M. O’Keffe, O. M. Yaghi, S.-M. Chen и др. Таким образом, **актуальна** проблема моделирования новых материалов и прогнозирования их свойств, комбинирующих вычислительную геометрию и топологию.

Особое место в топологическом анализе структуры веществ занимает комплекс программ ToposPro, разработанный сотрудниками Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению при Самарском государственном техническом университете. ToposPro основан на аппарате ретикулярной химии и теории графов. Структуры и вещества описываются совокупностью некоторых строительных единиц и периодическим графом, который определяет их способ связывания. Методы, реализованные в ToposPro, используются в данной диссертационной работе.

За последние 10 лет большое распространение получили методы машинного обучения, применяемые для анализа больших объемов данных о материалах и их свойствах, что помогает выявить неочевидные закономерности, которые невозможно установить без применения специальных компьютерных методов, помогающих предсказывать поведение тех или иных новых веществ. Наибольшее влияние на развитие методов машинного обучения оказали Y. LeCun, A. Ng, Y. Bengio, D. Hassabis и P. P. Салахудинов.

В настоящее время одним из перспективных направлений материаловедения является создание новых композиционных материалов на основе трех-периодических структур. Отдельно следует сказать о создании трёх-периодических структур на основе трёх-периодических, в том числе

минимальных поверхностей (ТПП/ТПМП), общий метод создания которых является классической и до сих пор нерешенной задачей математики. Эти вопросы привлекают внимание множество исследователей по всему миру, среди которых можно вспомнить R. K. Abu Al-Rub, М. Ю. Арсентьев, Е. И. Сысоев, М. F. Ashby, J. Pérez, W. Fisher, E. Koch и др.

В диссертационной работе предложен новый подход, объединяющий методы тополого-геометрического анализа, машинного обучения и вычислительной геометрии, который был использован для предсказания степени окисления металлов в координационных соединениях с кислородным, водородным, и т.п. окружением; для генерации новых трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей, полученных на основе топологического представления кристаллических структур; для моделирования новых макроскопических пористых материалов на их основе; выявления связи их механических свойств с топологией.

Все решенные развитыми в диссертации методами задачи являются **актуальными**. Так, степень окисления широко используется при классификации химических веществ, составлении формул соединений и при изучении окислительно-восстановительных реакций в химии. Генерация новых трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей, представляет собой классическую математическую задачу, решение которой в общем виде до сих пор не получено, поэтому любое продвижение в этой области является чрезвычайно важным. Построенные на основе трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей пористые структуры получили в последнее время широкое распространение при решении различных инженерных задач. Например, пористые структуры могут быть основой для получения новых композитных материалов с заданными свойствами, а также метаматериалов.

**Целью** данной диссертационной работы является разработка нового метода моделирования свойств материалов на различных пространствен-

ных масштабах, объединяющего тополого-геометрические модели, методы вычислительной геометрии и машинного обучения, а также применения развитого подхода для предсказания степени окисления металлов, компьютерного моделирования новых пористых материалов на основе трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей, полученных из природных кристаллов, создание комплекса программ для описание их физических свойств на основе развитых методов.

**Объектами исследования** являются координационные *Me*-содержащие соединения в *O*-, *H*-, *B*-, *C*-, *N*-, *F*-, *Me*-окружениях; атомные сетки природных кристаллов - цеолитов; трёх-периодические поверхности; новые макроскопические пористые материалы на их основе. Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Выбрать и реализовать в виде веб-сервиса метод машинного обучения для предсказания степени окисления металлов в *O*-, *H*-, *B*-, *C*-, *N*-, *F*-, *Me*-окружениях на основе топологического анализа данных из кристаллографических баз ICSD и CSD.
2. Построить трёх-периодические поверхности (ТПП) посредством реализованных в программном комплексе ToposPro процедур и провести тополого-геометрический анализ полученных поверхностей, образованных сшитыми полиэдрами.
3. Разработать и реализовать в виде программного комплекса метод построения гладких ТПП, полученных из атомных сеток кристаллов, включающий процедуру сглаживания с минимизацией средней кривизны поверхности.
4. Разработать и реализовать в виде программного комплекса метод построения макроскопических пористых структур на основе ТПП, допускающий их использование в аддитивном производстве и стандартных комплексах программ по расчету физических свойств материалов и конструкций.

5. Рассчитать и провести сравнительный анализ механических характеристик полученных в диссертации макроскопических пористых структур, имеющих различные топологические признаки.
6. Провести экспериментальную верификацию вычислительных моделей для расчетов механических характеристик пористых структур.

#### **Научная новизна:**

1. На основе модифицированной математической модели атомной сетки с помощью полиэдров Вороного-Дирихле, предложен оригинальный комбинированный подход и соответствующий веб-сервис для расчета степени окисления металлов, объединяющий методы машинного обучения и тополого-геометрического анализа структуры кристаллов.
2. Впервые сформулирован и реализован в виде программного комплекса оригинальный алгоритм генерации гладких трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей (ТПП/ТПМП), основанный на моделировании пустот и каналов в атомных сетках кристаллов, т.е. на их топологическом представлении.
3. Впервые предложен и реализован в виде программного комплекса и базы данных в сети Интернет метод построения макроскопических пористых структур на основе ТПП.
4. Открыты четыре ранее неизвестных ТПМП на основе сформулированных необходимых условий минимальности.
5. Впервые проведено сравнение механических характеристик пористых структур на основе ТПП/ТПМП с различными топологическими признаками.

**Практическая значимость.** Разработанный автором метод прогнозирования степени окисления металлов позволяет с высокой точностью предсказать значение данного химического свойства без затратных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований. Созданный в диссертации метод позволяет сгенерировать практически бесконечное число трёх-периодических поверхностей, в том числе минимальных ,

что является существенным вкладом в развитие математической теории трёх-периодических поверхностей. Предложенный в диссертации метод моделирования пористых структур на основе трёх-периодических поверхностей позволяет существенно расширить список используемых в современных инженерных решениях материалов. Созданные автором программный комплекс, веб-сервис и база данных активно используются исследователями из различных стран мира.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Сформулированный и реализованный в виде веб-сервиса подход, основанный на проведенном тополого-геометрическом анализе структуры кристаллов и методе машинного обучения, позволяет предсказывать степени окисления металлов в различных окружениях.
2. Созданный и реализованный в виде программного комплекса алгоритм генерации трёх-периодических, в том числе минимальных, поверхностей (ТПП/ТПМП), основанный на топологическом представлении атомных сеток природных кристаллов, дает возможность получения неограниченного числа ТПП и позволил найти четыре ранее неизвестные ТПМП.
3. Созданный и реализованный в виде программного комплекса метод построения макроскопических пористых структур на основе ТПП позволяет использовать их в аддитивном производстве и стандартных комплексах программ для расчета физических свойств материалов.
4. Рассчитанные и размещенные в базе данных сети Интернет значения механических характеристик полученных в диссертации новых пористых структур позволяют выбрать материалы с оптимальными для инженерных приложений свойствами.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается использованием апробированных математических и вычислительных методов и компьютерных программ, таких как ToposPro, ANSYS, Surface Evolver. Результаты диссертации в частных случаях совпадают с результатами, полученными другими авторами. Достоверность подтверждается также

интенсивным использованием разработанных в диссертации методов мировым научным сообществом.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская конференция с международным участием «X Национальная кристаллохимическая конференция» (Черноголовка, 2021), XV Всероссийская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2021), XLIX Самарская областная студенческая научная конференция (Самара, 2023), IV Международная научная конференция «Современные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (Нальчик, 2023), XXXI Российская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы информатики, радиотехники и связи» (Самара, 2024), XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2023). Автор также принимал участие во всероссийском конкурсе «XII Молодежная премия в области науки и инноваций НИТУ "МИСИС"» (Санкт-Петербург, 2021) с проектом Porous 3D, в выставках научных достижений технопарка ПГУТИ (Самара, 2022-2024), в программе «Навигатор Инноватора» для грантополучателей программы «УМНИК» (Тольятти, 2021).

Часть диссертационной работы выполнена в рамках проектов Российского научного фонда «Разработка новых пористых материалов на основе трёх-периодических поверхностей, теоретическое и экспериментальное исследование их термомеханических свойств» (проект № 22-23-00300) и «Методы топологического дизайна координационных полимеров» (проект №18-73-10116). Автор является также грантополучателем ФОНД-М по программе УМНИК с проектом «Разработка программного комплекса для моделирования, тестирования и печати пористых структур» (№792ГУЦЭС8-D3/63788).

**Личный вклад.** Результаты настоящей диссертационной работы получены и интерпретированы самим соискателем. Автором предложен метод моделирования свойств материалов, объединяющий топологические подходы и машинное обучение. Автором разработаны оригинальные алгоритмы создания трёх-периодических поверхностей на основе топологического моделирования атомных сеток кристаллов, методы трансляции поверхностной ячейки трехмерной периодической поверхности, алгоритм сглаживания, включающий оптимизацию средней кривизны; метод построения моделей пористых материалов на основе трёх-периодических поверхностей, допускающий использование в 3D печати и в стандартных комплексах программ по расчету физических свойств материалов. Автором создана база моделей макроскопических пористых материалов на основе трёх-периодических поверхностей; открыто четыре новых минимальных поверхности; создана программная часть веб-сервиса для прогнозирования степени окисления металлов. Автор также осуществлял планирование, подготовку, обсуждение и интерпретацию результатов натуральных экспериментов; докладывал результаты диссертации на конференциях и готовил тексты статей к публикациям в научных журналах.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 печатных изданиях, 1 — в издании, рекомендованном ВАК РФ, 4 являются реферируемыми в базе данных WoS и Scopus, 5 — в тезисах докладов, 3 в прочих изданиях. Получено 3 свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и 4 приложений. Полный объём диссертации составляет 172 страницы, включая 71 рисунок и 19 таблиц. Список литературы содержит 147 наименований.

# 1 Обзор современных методов моделирования материалов и их свойств

## 1.1 Кристаллохимические методы

В начале XX века с момента появления кристаллохимии как отдельной науки, постоянно создаются и совершенствуются методы и приемы предсказания и анализа кристаллических структур. Для изучения связи между химическим составом вещества и его структурой за последние 100 лет было разработано множество методов, которые можно представить в виде следующего списка [1]:



Рис. 1.1 — Список методов кристаллохимического анализа

Различные методы теоретического выбора и выяснения структуры и характеристик кристалла, описанные на рис. 1.1, работают автономно, но предназначены для последовательного применения, поскольку переход к каждому последующему этапу этого аналитического процесса значительно сужает поиск оптимальной структуры и характеристик кристаллов. Подробнее об этих методах рассказывается далее.

### 1.1.1 Топологический отбор

Топологический отбор в кристаллохимических методах включает широкий спектр стратегий, направленных на понимание, прогнозирование и проектирование структур кристаллических материалов с учетом их топологических особенностей. Высокопроизводительный компьютерный скрининг кристаллохимических баз данных и топологический анализ дают возможность выбирать соединения с необходимыми химическими свойствами для их последующего исследования или использования. Топологический отбор, как первый шаг в анализе кристаллических структур, позволяет выбирать необходимые соединения. В автоматизации данной процедуры преуспели в работе [2], где авторами предложен бесплатный веб-сервис, позволяющий пользователям с помощью файла кристаллографической структуры автоматически анализировать топологические особенности структуры. Интеграция с всемирными базами данных, таких как Cambridge Structural Database (CSD) [3], Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [4], Crystallography Open Database (COD) [5] и Pearson's Crystal Data (PCD) [6] позволяет автоматически сравнивать новые кристаллические структуры с существующими, упрощая их идентификацию и классификацию на основе общих топологических признаков. Этот процесс помогает понять, как разные структуры связаны друг с другом, и обнаружить новые закономерности или взаимосвязи, которые на первый взгляд могут быть не очевидны.

Так, например, в работе [7] помощью топологического отбора были проклассифицированы 1464 кристаллические структуры неорганических силицидов металлов, что позволило создать новые гипотетические соединения. А в работе [8] совокупность кристаллохимических методов и топологического отбора позволила обнаружить 16 новых перспективных ионных проводников среди 1500 соединений.

### 1.1.2 Анализ симметрии

Первичный топологический отбор ограничивает возможные комбинации фундаментальных структурных кристаллографических элементов (т.н. координационных многогранников), повторяющихся в разных кристаллических структурах. Еще в 1980 году почти одновременно русским математиком Фёдоровым и немецким математиком Шёнфлисом было обнаружено 230 уникальных пространственных групп, описывающих различные способы расположения атомов в кристаллах [9]. Изучая простые формы кристаллов, мы можем получить представление о более сложном расположении атомов, устраняя разрыв между макроскопическими формами кристаллов и микроскопическими атомными конфигурациями. Поэтому полезно учитывать ограничения симметрии, когда различные соединения предпочитают некоторые группы пространственной симметрии по сравнению с другими. Важно признать влияние этих ограничений на понимание организации и расположения атомов в кристаллических решетках.

Например, в работе [10] обнаружили корреляцию между содержанием растворителя и симметрией кристаллов, что указывает на то, что белки, кристаллизующиеся в системах с более низкой симметрией, обычно имеют меньшее содержание растворителя, что свидетельствует о сложной взаимосвязи между симметрией кристаллов и физическими свойствами кристаллов. Работа [11] обсуждает связь между внутренней симметрией кристаллов и внешними формами кристаллов, тем самым подчеркивая предсказательную силу правил локальной симметрии. В работе [12] использовался анализ симметрии относительно фактор-групп и анализ позиционной симметрии для изучения вибрационных режимов в кристаллах кальцита, показав тем самым, как анализ симметрии можно применять для понимания свойств материалов на молекулярном уровне.

### 1.1.3 Автоматическое полуэмпирическое моделирование

Автоматическое полуэмпирическое моделирование — это метод моделирования, который объединяет эмпирические данные о структурах с теоретическими знаниями. Этот метод позволяет исследователям использовать имеющиеся данные для разработки моделей, а также использовать фундаментальные принципы или законы, которые могут улучшить или ограничить информацию, предоставляемую базы данных. Комбинируя эмпирические данные с теоретическими знаниями, автоматическое полуэмпирическое моделирование предлагает комплексный подход, учитывающий как практические наблюдения, так и теоретические основы, лежащие в основе процесса создания модели. Данный подход имеет высокую популярность в различных научных и инженерных дисциплинах, предлагая баланс между вычислительной эффективностью и точностью эмпирических данных, как это было продемонстрировано во многих приложениях. В области химических реакций Фаррар и Грейсон представили метод, сочетающий полуэмпирические модели с машинным обучением для высокоточного прогнозирования реакционных барьеров, что свидетельствует о возможности быстрого скрининга при исследовании реакций [13]. Аналогичным образом при оптимизации полупроводниковых устройств Джайсвал и др. использовали данный метод для калибровки фотоэлектрических устройств, продемонстрировав эффективность полуэмпирических моделей в снижении потребности в обширных экспериментальных данных [14]. Калибровка моделей изменений в землепользовании, как обсуждали Ньюленд и др., использует полуавтоматический метод, который объединяет эмпирический анализ с дискурсивными знаниями, подчеркивая эффективность полуэмпирических подходов в экологических исследованиях [15]. В работе [16] применили полуэмпирические модели для моделирования формирования галактик, иллюстрируя полезность этих моделей в астрофизике и обеспечивая объективное сравнение теоретических прогнозов с данными

наблюдений. В автомобильной промышленности Гаджар и др. разработали полуэмпирическую модель для оценки скорости поступления воздуха в двигателях внутреннего сгорания, которая превзошла традиционные модели с точки зрения точности и вычислительной эффективности [17]. Сантос и др. представили полуавтоматический подход к распознаванию зданий из цифровых моделей поверхности земли, что свидетельствует о потенциале полуэмпирических методов в геопространственных приложениях [18]. Эти примеры в совокупности иллюстрируют универсальность и эффективность автоматизированного полуэмпирического моделирования в широком спектре областей, от химии и физики до инженерных наук и наук об окружающей среде, подчеркивая его способность значительно ускорить процессы обнаружения и оптимизации при сохранении высокой точности и снижении вычислительных требований. Одними из наиболее популярных полуэмпирических методов являются методы молекулярной динамики.

#### 1.1.4 Моделирование на основе физических принципов

Методы молекулярной динамики — это вычислительные методы, которые используются для моделирования динамики атомов и молекул в системе и их эволюции с течением времени [19]. Классическая механика служит основой для описания и объяснения сложных движений атомов или частиц в данном подходе. При построении моделей действующие сложные межатомные силы обычно описываются введением классических потенциальных сил, которые, вычисляются как градиенты потенциальной энергии исследуемой системы. Множество наборов конфигураций, образующихся в результате молекулярно-динамических вычислений, систематически распределяются в соответствии с определенной статистической функцией распределения, которая определяется условиями наложенными на систему. Например, микроканоническим распределением, каноническим распределением Гиббса и т.д. Необходимо подчеркнуть тот факт, что исчер-

пывающее и точное описание траекторий, движущихся частиц системы в течение длительного периода времени, не является обязательной для получения макроскопических или термодинамических характеристик. Это подчеркивает ключевую роль классической механики в понимании основной динамики и поведения атомных и молекулярных систем, несмотря на внутренние ограничения, связанные с точным отслеживанием траекторий частиц в течение длительных интервалов времени. Кроме того, использование классической механики для выяснения поведения атомов и частиц подчеркивает ее важность в создании прочной и надежной основы для анализа и интерпретации фундаментальных взаимодействий и явлений в различных физических системах [20].

Моделирование молекулярной динамики стало краеугольным камнем для понимания временной эволюции и динамики молекулярных систем, чему в значительной степени способствовали рост вычислительной мощности и переход на инфраструктуру графических процессоров, что позволило проводить моделирование в беспрецедентных масштабах [21]. В этих симуляциях используются законы Ньютона для оценки движений внутри системы, от небольших молекул до сложных систем, таких как целые вирусы, и тем самым воспроизводится поведение биологической среды с поразительной детализацией [22]. Моделирование методом молекулярной динамики, например, в медицине особенно эффективно для изучения взаимосвязей между структурой и функцией белков и позволяет получить информацию, необходимую для разработки лекарств и проектирования лекарств путем анализа взаимодействий белок-лиганд и белок-белок [23]. Кроме того, компьютерное моделирование облегчает количественную оценку динамики белков, фиксирует тепловые конформационные изменения и позволяет исследовать динамику белков на многомерной поверхности потенциальной энергии [24]. Также методы молекулярной динамики стали неотъемлемой частью разработки лекарственных препаратов [25].

Метод парных потенциалов — это метод в теории молекулярных взаимодействий, который используется для описания взаимодействия между атомами или молекулами. В основе этого метода лежит идея того, что взаимодействие между двумя частицами можно описать с помощью потенциальной энергии, зависящей только от расстояния между ними. Парный потенциал — одно из приближений, позволяющее перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной — расстояния между атомами. Существует несколько популярных парных потенциалов, описанных далее по тексту.

Потенциал Леннарда-Джонсона [26; 27]:

$$V(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}, \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  — силовая постоянная атома;

$r$  — расстояние между центрами частиц,  $n, m > 4$  [28].

Наиболее распространена, т.н. (12 – 6) форма данного потенциала [26]:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2)$$

где  $\varepsilon$  — глубина потенциальной ямы;

$\sigma$  — значение  $r$ , при котором  $V(r) = 0$  (рис. 1.2).

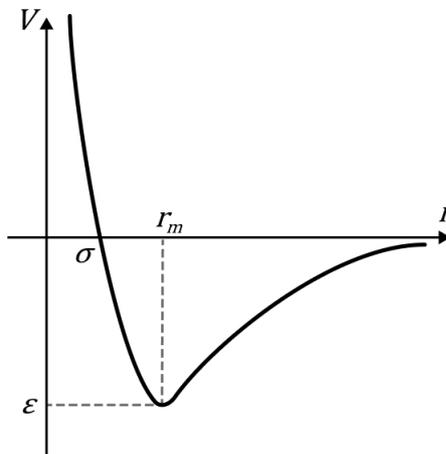


Рис. 1.2 — Потенциал Леннарда-Джонсона (12 – 6)

Потенциал (1.2) точно определяет характеристики различных веществ, в частности кристаллических инертных газов, и дает точное представление о силах взаимодействия Ван-дер-Ваальса, преобладающих в твердых материалах. Потенциал Леннарда-Джонса обеспечивает заметное преимущество в простоте вычислений и устраняет необходимость в сложных вычислениях функций. Следовательно, этот потенциал находит широкое применение в качестве инструмента моделирования, особенно в исследованиях, направленных на изучение фундаментальных физических явлений, а не на получение точных числовых данных. Его полезность заключается в способности фиксировать общие тенденции и поведение в рассматриваемых материалах [29].

Потенциал Букингема [26; 30]:

$$V(r) = Ae^{-Br} - \frac{\lambda}{r^6} - \frac{\lambda'}{r^6}, \quad (1.3)$$

где  $A, B$  - постоянные.

По сравнению с потенциалом Леннарда-Джонса (1.3) представляет большую сложность для математического анализа, в первую очередь из-за сложного взаимодействия экспоненциальных и степенных зависимостей. В то же время она обеспечивает повышенный уровень физического реализма.

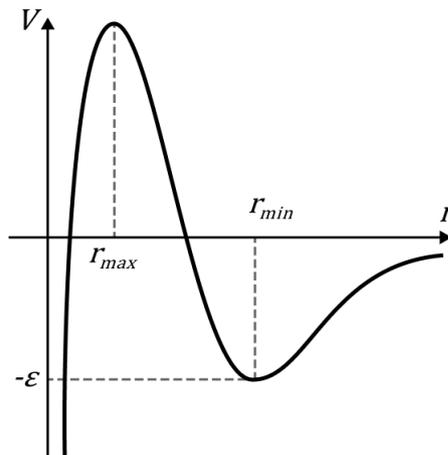


Рис. 1.3 — Потенциал Букингема ( $\exp - 6$ )

Потенциал Букингема служит фундаментальным инструментом анализа газовой динамики и играет решающую роль в понимании различных

физических и химических явлений на атомном уровне. Вместо (1.3) более широкое распространение получил модифицированный потенциал Букингема, т.н.  $(\exp -6)$ , для расчета межатомных сил в газах на основе теории столкновений Чепмена и Коулинга [31], а также в методе атом-атомных потенциалов [32–34]:

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1.4)$$

где  $\varepsilon$  - глубина потенциальной ямы;

$r_m$  - значение координаты в минимуме,  $\alpha$  характеризует крутизну экспоненциального отталкивания.

Недостаток потенциала Букингема заключается в его неверном поведении при малых  $r$ : потенциал имеет ложный максимум и при  $r \rightarrow 0$  обращается в отрицательную бесконечность (рис. 1.3).

Потенциал Морзе [26; 35]:

$$V(r) = D \{ \exp [-2\alpha(r - r_m)] - 2 \exp [-\alpha(r - r_m)] \}, \quad (1.5)$$

где  $D$  - глубина ямы (электронная энергия);

$r_m$  - положение минимума, при  $r = 0$  потенциал конечен (рис. 1.4);

$\alpha$  - параметр.

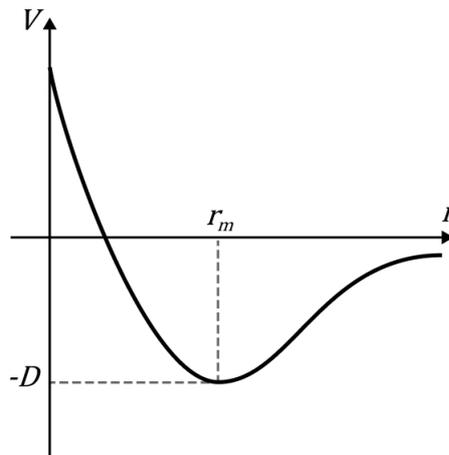


Рис. 1.4 — Потенциал Морзе

Потенциал Морзе используется для расчета колебательных энергетических уровней двухатомных молекул. Используя спектроскопические

данные, Морзе подобрал параметры  $D, r_m, \alpha$  для большого числа различных молекул. Потенциал (1.5) применяется не только в области молекулярной спектроскопии, но и при расчете кинетических свойств среды и, в частности, в исследованиях различных кристаллических характеристик [36; 37]. В первую очередь это связано с чувствительностью исследуемых кристаллических свойств к областям расстояний, где потенциал Морзе адекватно отражает фактический потенциал.

Парные потенциалы используются, например, для создания алгоритма оптимизации для определения эффективных парных потенциалов, подтверждающих гипотезу о том, что классические равновесные ансамбли могут выполнять любую реализуемую функцию парной корреляции, тем самым улучшая понимание неравновесных и сложных состояний равновесия [38]. Бьёрн Стенквист и Микаэль Лунд исследовали усеченные парные потенциалы малого радиуса действия для электростатических взаимодействий на больших расстояниях, предложив новый обобщенный парный потенциал, основанный на подавлении электрических мультипольных моментов, подчеркнув проблемы и необходимость точного электростатического моделирования [39]. В работе [40] авторы представили новый подход с использованием графических моделей для генерации молекулярных энергетических функций, направленный на повышение точности и физической значимости статистических потенциалов. Линг Тао и др. распространили метод парных потенциалов на задачи динамики твердых тел, показав его применимость и точность в многочастичных системах [41]. В совокупности эти исследования подчеркивают разнообразие применений и непрерывное развитие метода парного потенциала в решении сложных задач молекулярной динамики.

Квантово-химическое моделирование — это быстро развивающаяся область, использующая принципы квантовой механики для моделирования и прогнозирования поведения химических систем с высокой точностью. Этот подход нашел применение в различных областях: от разработки суррогатных моделей в химической и фармацевтической промышленности до детального изучения образования частиц в атмосфере и деградации топлива. Новаторский и революционный прорыв был инициирован в текущем столетии выпускником кафедры кристаллографии геологического факультета МГУ А.Р. Огановым в 1997 году. Оганов представил эволюционный подход к прогнозированию кристаллических структур, который был интегрирован в программный инструмент USPEX. Это программное обеспечение позволяет использовать как квантово-химические, так и полуэмпирические методы для определения минимальных уровней энергии в кристаллических структурах [42]. Привлекательность этого подхода обусловлена отсутствием каких-либо предварительных предположений относительно структуры анализируемого соединения. Кроме того, процесс минимизации энергии включает в себя форму «обучения», при которой расчеты сосредоточены на областях поискового пространства, где энергетически выгодные структуры уже идентифицированы. Последующие поколения структур создаются на основе наиболее перспективных структур предыдущего поколения с помощью специальных операций, таких как «мутации» и «наследники», что позволяет сохранить ценные структурные данные от успешных кандидатов. По сути, этот алгоритм отражает естественную эволюцию, наблюдаемую в живых организмах, когда наиболее благоприятным структурам предоставляется возможность сохраняться и воспроизводиться.

Начиная с 1980-х гг. был предложен ряд методов описания межатомных взаимодействий, в основе которых, по сути, лежит теория функционала электронной плотности. Изначально эти методы были мотивированы различными физическими соображениями, но все они приводят

к похожим выражениям для энергии твердого тела. Это следующие методы: метод погруженного (или внедренного) атома МПА (Embedded atom method, EAM), метод эффективной среды (Effective medium theory, EMT), потенциал Финниса-Синклера, клеевая модель Эрколесси и т.д. В случае многочастичных потенциалов расчет силы становится более сложным. При таком расчете всегда надо учитывать главное: любое изменение полной потенциальной энергии, которое происходит при смещении атома, дает вклад в силу, действующую на этот атом. За последние десятилетия квантово-химическое моделирование с помощью теории функционала плотности (ТФП) стало популярным благодаря высокой точности прогноза как структур, так и их свойств [43].

## **1.2 Комплекс программ тополого-геометрического анализа структуры материалов ToposPro**

За последние три десятилетия область применения топологии в области химии значительно расширилась. Использование топологических методов в химии со временем значительно изменилось. Первоначально, в XX веке эти методы в основном использовались для описания органических молекул, представляющих собой конечные объекты. Однако, в XXI веке, в химии появилась совершенно новая область топологических приложений, ориентированная на расширенные архитектуры. Исследование бесконечных периодических мотивов, также известных как атомные сетки, с использованием теории графов началось еще в 1954 году, когда А. Ф. Уэллс написал новаторскую работу [44]. Последующие достижения в этой области заложили важные основополагающие принципы. Несмотря на эти разработки, практическое применение топологических инструментов оставалось спорадическим до 1990-х годов. Кроме того, эти ранние приложения касались в основном простых неорганических структур, и примечательные результаты были сведены в известном учебнике Уэллса [45].

В середине 1990-х годов интерес к периодическим сетям резко возрос в связи с растущей популярностью координационных полимеров. В настоящее время наиболее обширная область применения инновационных топологических методов в химии связана с координационными полимерами, в частности подклассом металлоорганических каркасов (MOF). Сложное структурное разнообразие и, как следствие, изменение физических свойств этих соединений в значительной степени зависят от способа соединения структурных единиц, таких как атомы металлов, лиганды и сложные группы, что в значительной степени определяется топологией сети. Кроме того, координационные полимеры предлагают множество потенциальных топологий для данного набора структурных единиц, которые можно систематически перечислять и визуализировать с помощью сетевого подхода, что упрощает разработку стратегий проектирования кристаллов. Современные экспериментальные исследования по анализу кристаллической структуры координационных полимеров часто включают тщательное изучение топологии сети на этапе структурной классификации.

Топологические методологии также играют важную роль в изучении взаимосвязей между составом, структурой и свойствами, планировании синтеза и прогнозировании свойств координационных полимеров и MOF. Теоретические основы этих методов значительно усовершенствовались с 1990-х годов, что привело к разработке строгих алгоритмов и их интеграции в специализированные программные пакеты. Были созданы базы данных для хранения топологической информации, извлеченной из кристаллографических хранилищ, таких как ICSD [4] и CSD [5], а также данных, полученных в результате моделирования. Учитывая сложность и разнообразие свойств координационных полимеров, они идеально подходят для применения, валидации и совершенствования инструментов искусственного интеллекта в области химии, где топологические данные потенциально могут играть ключевую роль.

Все основные топологические методы и ресурсы, используемые в области координационной химии, были объединены в специальную вычислительную структуру, включающую комплексный программный пакет ToposPro, разработанный сотрудниками Международного научно-исследовательского центра по теоретическому материаловедению при Самарском техническом университете [46; 47]. ToposPro основан на теории ретикулярной химии и теории графов, т.е. вещества, исследуемые в данной программе, описаны совокупностью некоторых строительных единиц и периодическим графом, который определяет их способ связывания [48]. Если рёбра и узлы рассматриваемого периодического графа отвечают химическим связям и атомам некоторого кристаллографического соединения, то подобный граф называется атомной сеткой. Метод представления структур в виде отдельных строительных единиц, связанных между собой определенными мотивами, позволяет выявлять закономерности в их строении и облегчает их классификацию по топологическим характеристикам, как структуры в целом, так и ее отдельных блоков [49–53]. Кроме того, полученная информация о структуре может использоваться для целенаправленной разработки новых кристаллических структур. Следовательно, использование данного подхода не только помогает изучить структурные закономерности, но и способствует созданию передовых материалов с желаемыми свойствами и функциональными возможностями [54–56]. Данный программный пакет включает в себя такие инструменты как: работа с базами данных, т.е. создание, экспортирование, импортирование баз данных из .cif, SHELX или Systre форматов; модуль AutoCN позволяет рассчитывать и редактировать матрицы смежности различных структур и искусственных сеток; модуль ADS содержит алгоритмы упрощения и расчета топологии структур, а также построения реберных и кольцевых сеток, кольцевых сеток Хопфа; поиск и анализ запутанностей, взаимопроникновения сеток; расчет натурального тайлинга, его главных параметров. Огромный набор коллекций различных соединений, внедрен-

ных в ToposPro, например TTD - база данных топологических типов и TTT - база данных топологических типов тайлов, позволяет проводить идентификацию топологических сеток.

Данный программный комплекс использовался во многих научных и исследовательских работах благодаря своему широкому функционалу. Например, в работе [57] программный комплекс использовался для разработки новых структурных дескрипторов, которые, по сути, представляют собой понятия или величины, описывающие молекулярные кристаллы. Среди этих дескрипторов геометрические характеристики являются самыми простыми и очевидными, и они продолжают играть решающую роль, несмотря на развитие высокопроизводительных методов компьютерного моделирования. Изучение этих дескрипторов может привести к более глубокому пониманию организации молекулярных кристаллов и глубже понять основные принципы их образования, а также их роли в реализации моделей машинного обучения, предсказывающих свойства соединений. В диссертационной работе использовались следующие определения ретикулярной химии и дескрипторы, рассчитанные в программном комплексе ToposPro:

- Атомная сетка - ретикулярный граф химического соединения. Точки графа - атомы структуры, а ребра - связи между атомами.
- Тайлинг – периодическое разбиение пространства на многогранники (тайлы).
- Кольца - набор уникальных тайлов, составляющих натуральный тайлинг поверхности, вида  $Ka, Lb, Ja, Jc$ , где  $K, L, J$  - количество вершин кольца;  $a, b, c$  - буквенные идентификаторы для различия колец с одинаковым количеством вершин.
- Дуальная сетка - сетка, построенная на центрах смежных тайлов.
- Топология сетки Хопфа - топология сетки, вершины которой совпадают с геометрическими центрами колец лабиринтовых сеток, а ребра соединяют центры связанных колец [58]. Записывается в символике точечной симметрии.

- TS - символ общего количества точек для сетки, суммирует все символы точек для неэквивалентных узлов с указанием их отношения/веса.
- Node - количество узлов ретикулярного графа.
- CS - координационная последовательность  $\{N_k\}, k = 1 - n$ , представляет собой последовательность чисел  $N_1, N_2, N_3, \dots$ , подсчитывающих атомы в 1-й, 2-й, 3-й и т.д. координационных оболочках любого данного атома в сетке.
- ES - расширенный символ точки, содержащий список всех цепей для каждого угла (ребра, исходящего из данной точки) для любого неэквивалентного атома.
- Цепь - самый короткий замкнутый путь из некоторой вершины в эту же вершину ретикулярного графа по всем исходящим из нее ребрам.
- VS - символ вершины, который содержит информацию аналогичную ES, но только для колец.
- Род поверхности (genus) - топологическая характеристика поверхности - число классов замкнутых непересекающихся кривых на поверхности неготомотопных друг к другу. Род поверхности рассчитывается по формуле  $g = e - v + 1$ , где  $v$  и  $e$  - число вершин и граней в трансляционно независимой части атомной сетки [59].
- Пространственная группа сетки - пространственная группа атомной сетки, на которой был построен натуральный тайлинг, записанная в символах Германа-Могена [60]. Например,  $P - 3m1$ , где  $P$  - символ решетки Браве, описывающий тип центровки пространственной группы, в данном случае - примитивная;  $-3m1$  - инверсированная ось симметрии 3-го порядка и 1 плоскость симметрии, проходящая вдоль нее.
- Топология сетки Хопфа - топология сетки, вершины которой совпадают с геометрическими центрами колец лабиринтовых сеток,

а ребра соединяют центры связанных колец [58]. Записывается в символике точечной симметрии.

- Топология лабиринтовых сеток - топологическая характеристика сеток, описывающих каналы ТПП.
- Баланс или свойство баланса. ТПП считается сбалансированной (B), если ее лабиринтовые сетки  $A$  и  $B$  эквивалентны (самодуальны)  $A \simeq B$ . ТПП является несбалансированной (NB), если лабиринтовые сетки являются неэквивалентными, но являются взаимнодуальными друг другу, т.е. существуют некоторые отображения  $f_1 : A \rightarrow B$  и  $f_2 : B \rightarrow A$ .
- Элементарная ячейка - минимальная ячейка (объем), отвечающая единичной решеточной точке структуры с трансляционной симметрией в двухмерной, трехмерной или других размерностях. В диссертационной работе под элементарной ячейкой понимается ее примитивная версия, которая обладает теми же элементами симметрии, что и конечный объем структуры.

### 1.3 Методы машинного обучения

Методы машинного обучения революционизируют моделирование материалов, предлагая эффективные решения сложных проблем, повышая точность прогнозов и сокращая циклы исследований и разработок. Применение машинного обучения направлено на повышение точности численного моделирования в материаловедении. Такие методы, как искусственные нейронные сети были использованы для повышения точности конструктивных моделей, особенно в отношении пластичности металлов, что свидетельствует о способности машинного обучения преодолевать ограничения, присущие традиционным математическим формулам [61]. Кроме того, межатомные потенциалы на основе машинного обучения стали играть решающую роль в моделировании в атомном масштабе, поскольку они уна-

следовали точность прогнозирования, полученную в результате расчетов электронной структуры, и облегчили изучение термодинамики и функциональных свойств материалов [62].

Универсальность методов машинного обучения очевидна в их применении в различных областях от физической химии до химии материалов, где они позволяют прогнозировать свойства функциональных материалов и определять форму межатомных потенциалов [63]. В информатике полимеров интеграция машинного обучения с системами молекулярного моделирования открывает новые возможности для изучения высокомолекулярных систем и подчеркивает неиспользованный потенциал машинного обучения в материаловедении [64]. Кроме того, новые модели машинного обучения, такие как адаптивная нейронная сеть свертки графов, успешно фиксируют критическую трехмерную геометрическую информацию о материалах, существенно опережая традиционные модели в прогнозировании свойств материалов [65].

Интерпретируемость моделей машинного обучения остается во многом нерешенной проблемой, однако для получения более подробной информации о наборах данных материалов были развиты подходы, предполагающие создание моделей, поддающихся прямой интерпретации, или использование методов интерпретируемости с использованием решений типа «черный ящик» [66]. Наконец, фреймворки на основе искусственного интеллекта, такие как графовые нейронные сети, оказались перспективными в изучении сложного механического поведения материалов, что свидетельствует о наметившемся переходе к моделированию материалов на основе искусственного интеллекта [67]. В совокупности эти достижения подчеркивают большое влияние методов машинного обучения на решение задач моделирования материалов.

## 2 Комбинирование методов вычислительной геометрии и машинного обучения для предсказания степени окисления металлов

Извлечение новых знаний из экспериментальных данных является важной и фундаментальной задачей в развитии научного понимания природных процессов. По мере того как объем данных, собранных в определенной области науки, достигает некоторого критического порога, разработка моделей, концепций и теорий приобретает все большее значение для обеспечения возможностей классификации информации и прогнозирования в этой области. Кристаллохимия в этом отношении не исключение: фундаментальные принципы кристаллохимии, такие как правила Полинга и правила Хьюма-Ротери, были установлены в 1920-х годах, когда было известно всего несколько десятков кристаллических структур. В настоящее время всемирными усилиями исследователей международные базы данных насчитывают более 1 миллиона записей. Накопление кристаллографической информации таких объемов в электронных базах данных с необходимостью привело к разработке новых алгоритмов машинного обучения и методов искусственного интеллекта, которые в настоящее время используются для эффективного решения задач анализа и интерпретации кристаллографических данных. Примером задачи такого рода является анализ существующих баз данных для предсказания такой важной химической характеристики атомов металлов в соединениях, как степень окисления. Степень окисления равна числу электронов, которые следует присоединить к положительному иону металла, чтобы восстановить его до нейтрального атома, или отнять от отрицательного иона, чтобы окислить его до нейтрального атома. Степень окисления используется при классификации химических веществ, составлении формул соединений и при изучении окислительно-восстановительных реакций. В диссертации [136; 143–145] предложена комплексная схема, направленная на определение

единственного химического дескриптора, относящегося к степени окисления отдельного атома структуры. Степень окисления атомов металлов [68] является важным свойством структуры для интерпретации экспериментальных данных, однако его расчетом часто пренебрегают. Стабильность твердого ионного вещества, его взаимодействие с другими веществами, его каталитическое поведение, а также различные оптические, адсорбционные и многие другие характеристики зависят от степени окисления атомов, образующих его кристаллическую решетку. Несмотря на то, что определение степени окисления в некоторых случаях не составляет труда, для многих соединений оно представляет собой сложную задачу. Один из способов ее решения был предложен Ривзом в работе [69], с помощью теории валентных связей и специализированной методики им был проведен комплексный анализ переходных металлов в координационных соединениях в Кембриджской структурной базе данных [5], что позволило определить их степени окисления, а также получить ценную информацию об электронной структуре и координационных окружениях этих металлических комплексов. Идея предсказания степени окисления металлов уже высказывалась ранее, например, в работе [70], где авторами была разработана система предсказания степени окисления металлов, но только для металл-органических каркасов. В качестве дескрипторов, описывающих атомную структуру, авторы использовали номер атома в периодической таблице Менделеева, электроотрицательность атома, конфигурацию координационного многогранника атома и распределение электронов между s, p, d и f орбиталями атомов. Точность предложенной ими предсказательной модели составила 98% для металл-органических каркасов с атомами меди.

Для решения задачи предсказания степени окисления металлов, а также для изучения возможности комбинации методов тополого-геометрического анализа и машинного обучения в диссертации построена предсказательная модель, которая определяет степени окисления атомов металлов в кислородном окружении на основе ранее полученных в ра-

боте [71] данных об известных и точно определенных кристаллических структурах координационных соединений, содержащих атомы металлов, образующих комплексы с оксолигандами, состоящими исключительно из атомов углерода, водорода и/или кислорода. Данная задача решалась в несколько шагов, описанных ниже.

## 2.1 Расчет геометрических дескрипторов для создания обучающего набора данных

Для моделирования атомов металлов и их окружения была использована модифицированная модель Вороного-Дирихле. Данная модель характеризуется параметрами представленными в таблице 2.1. Расчеты численных значений дескрипторов проводились с помощью программного комплекса ToposPro [46; 47].

Главные отличия от существующих моделей атома заключается, во-первых, в расчете второго момента инерции полиэдра Вороного, характеризующий степень сферичности полиэдра:

$$G_3 = \rho \int_V r^2 dV \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – средняя плотность полиэдра,  $r$  – расстояние до геометрического центра полиэдра,  $V$  – объем полиэдра.

Во-вторых, в использовании нормированной сумма телесных углов граней полиэдра Вороного, соответствующих контактам атома металла с атомами его окружения, расположенными в диапазоне от 0 до 1:

$$\Sigma\Omega(X) = \frac{\sum_i^M \Omega_i^X}{\sum_j^N \Omega_j} \quad (2.2)$$

где  $\Omega_i^X$  – телесный угол  $i$ -ой грани многогранника Вороного, соответствующий валентному контакту с атомом  $X$ ,  $\Omega_j$  – телесный угол  $i$ -ой грани многогранника Вороного, соответствующий валентному контакту со всеми атомами окружения,  $M = \dim\{\Omega_i^X\}$ ,  $N = \dim\{\Omega_j\}$ , где  $\{\Omega_i^X\}$  и  $\{\Omega_j\}$  –

наборы телесных углов граней соответствующих валентному контакту с атомом  $X$  и со всеми атомами окружения, соответственно.

Оставшиеся параметры модели представляют собой либо табличные данные, либо ранее использованные в задаче предсказания степени окисления признаки. Связность атомов в кристаллических структурах была определена с помощью метода *Domains*, реализованного в программе AutoCN [72] комплекса ToposPro на основе построения известных полиэдров Вороного. Рассматривались только валентные связи, которые определяют значение дескрипторов  $CN$  и  $V_{CP}$  (табл. 2.1). Если координационный полиэдр, описывающий окружение атома, вырождается в плоскую фигуру или отрезок, то  $V_{CP}$  присваивается значение равное нулю. Взвешенное координационное число  $NZ$  рассчитывалось следующим образом:

$$NZ = \frac{\sum_{i=1}^{CN} \Omega_i}{\max(\Omega)}, \quad (2.3)$$

где  $\Omega_i$  - телесный угол  $i$ -ой грани многогранника Вороного, соответствующий валентному контакту;  $\max(\Omega)$  - максимальный телесный угол в наборе  $\{\Omega_i\}$ .

$NZ = CN$ , если все значения в наборе  $\{\Omega_i\}$  имеют одно и то же значение.  $R_{sd}$ ,  $V_{VP}$  являются взаимосвязанными дескрипторами:

$$R_{sd} = \frac{3V_{VP}^{1/3}}{4\pi}. \quad (2.4)$$

Дескриптор *Mult* описывает кратность кристаллографических позиции, т.е. число позиций атома в элементарной ячейке, связанных преобразованиями группы симметрии структуры.

Сформулированная модель была применена для анализа соединений из электронных баз данных ICSD [4] и CSD [5]. Предложенный в диссертации метод [136; 143–145] охватывает все соединения металлов в кристаллах

Таблица 2.1

Список дескрипторов, моделирующих атом металла и его окружение и используемых в прогнозировании его степени окисления

$N$	Дескриптор	Описание
0	$OxSt$	степень окисления
1	$N_{At}$	порядковый номер атома металла в периодической таблице
2	$N_{Group}$	номер группы атома металла в периодической таблице
3	$Mult$	кратность кристаллографических позиций
4	$CN$	координационное число
5	$NZ$	координационное число, взвешенное по телесными углами граней полиэдра Вороного
6	$R_{sd}$	радиус сферы с объемом полиэдра Вороного ( $\text{\AA}$ )
7	$V_{VP}$	объем полиэдра Вороного ( $\text{\AA}^3$ )
8	$S_{VP}$	площадь поверхности полиэдра Вороного ( $\text{\AA}^2$ )
9	$G_3$	второй момент инерции полиэдра Вороного
10	$V_{CP}$	объем координационного полиэдра ( $\text{\AA}^3$ )
11	$\Delta_{CM}$	смещение атома из геометрического центра его полиэдра Вороного ( $\text{\AA}$ )
12	$\Sigma\Omega(X)$	нормированная сумма телесных углов граней полиэдра Вороного, соответствующих валентным связям атома металла с атомами кислорода, расположенными в диапазоне от 0 до 1

ионных и координационных соединений в кислородном окружении, со степенями окисления от 1 до 7. Из указанных баз данных были отобраны более 35 тысяч структур, в которых находилось свыше 90 тысяч атомов металлов. Выбор степеней окисления от 1 до 7 обусловлен распространенностью данных значений в природе, а также выборкой данных, основанной на результатах работы [71].

Для использования полученных данных в процессе машинного обучения в диссертационной работе были составлены две обучающих и две тестирующих выборки (табл. 2.2). Для улучшения предсказательной способности, все данные были предварительно изучены и очищены от ошибок. Распределение значений степени окисления в обучающих и тестовых выборках представлено на рисунке 2.1.

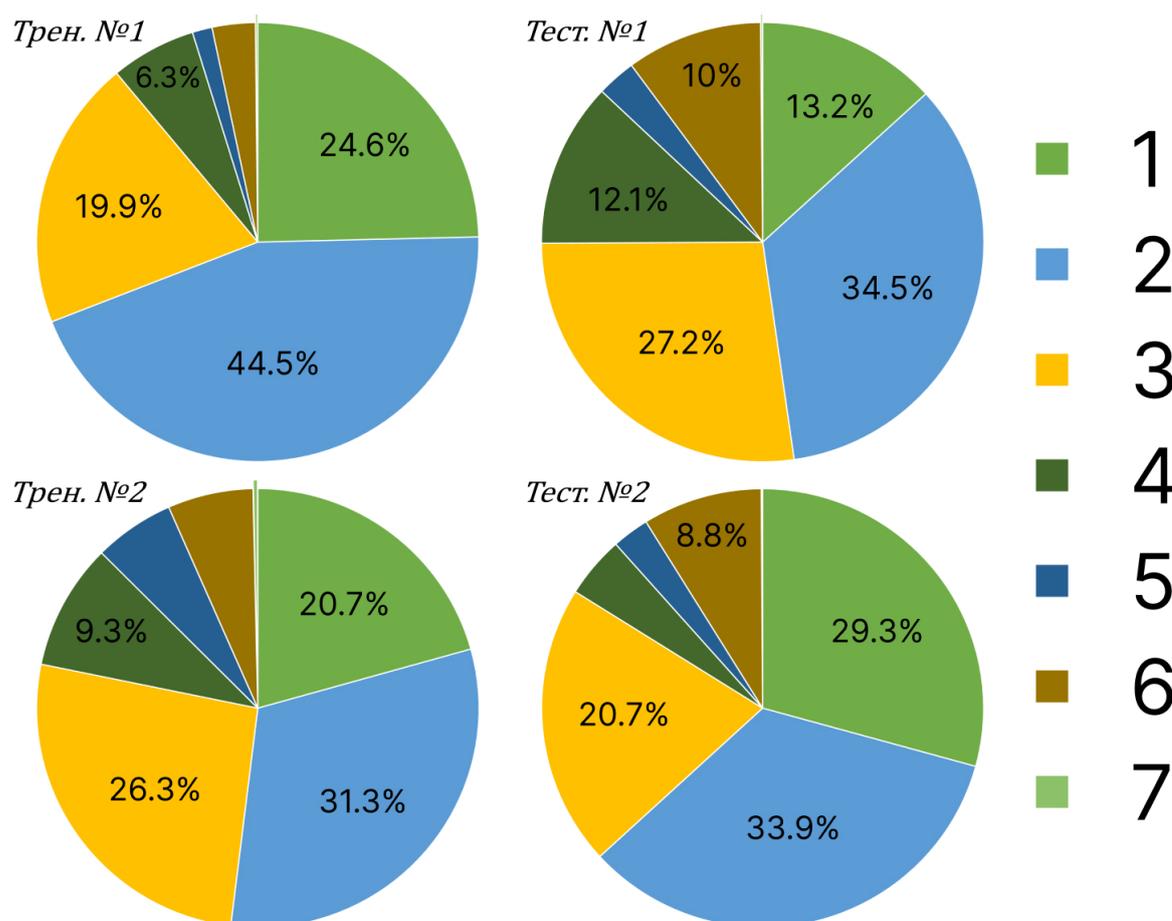


Рис. 2.1 — Распределение атомов по степеням окисления в обучающих и тестирующих выборках

Таблица 2.2

Распределение атомов по степеням окисления в обучающих и тестирующих выборках

Степень окисления	Трен. выборка №1 <sup>а</sup>	Трен. выборка №2 <sup>б</sup>	Тест. выборка №1	Тест. выборка №2
1	3293	17641	589	291
2	5946	26716	1540	337
3	2660	22416	1213	206
4	836	7936	541	45
5	194	5032	127	27
6	422	5336	444	87
7	22	297	7	1
кол-во атомов	13373	85374	4461	994
кол-во структур	7646	33253	2359	532

<sup>а</sup> Данные из [71] содержат 6659 структур из CSD и 987 из ICSD, соответственно. <sup>б</sup> Тренировочный набор №2 включает в себя тренировочный набор №1, а также 25607 структур из ICSD.

Для тренировочного набора №1 были отобраны только высококачественные кристаллографические данные, подчиняющиеся следующим критериям:

- положительные и отрицательные заряды сбалансированы;
- структура полностью определена;
- в структуре отсутствуют неупорядоченные атомы;
- атомы металла валентно связаны только с атомами кислорода.

Для тренировочной выборки №2 данные отбирались без изменений. Тестирующие наборы данных №1 и №2, состоящие из 2359 и 532 структур соответственно, отбирались случайным образом.

## 2.2 Выбор классификационной модели. Результаты компьютерного эксперимента

Выбор классификационной модели машинного обучения был осуществлен с помощью компьютерного эксперимента, реализованного на языке программирования Python [73] с использованием пакета Scikit-learn [74]. Для оценки качества предсказания использовались следующие метрики качества [75; 76]: достоверность (Accuracy (2.5)), точность (Precision (2.6)), полнота (Recall (2.7)) и F1-мера (F1-score (2.8)).

$$\text{Accuracy} = A(y, \hat{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \mathbf{1}(\hat{y}_i = y_i) = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN}, \quad (2.5)$$

$$\text{Precision} = P(y, \hat{y}) = \frac{TP}{TP + FP}, \quad (2.6)$$

$$\text{Recall} = R(y, \hat{y}) = \frac{TP}{TP + FN}, \quad (2.7)$$

$$\text{F1-score} = F1(y, \hat{y}) = \frac{2(P(y, \hat{y})R(y, \hat{y}))}{(P(y, \hat{y}) + R(y, \hat{y}))}, \quad (2.8)$$

где  $\hat{y}$  - прогнозируемое значение  $i$ -го образца;

$y$  - истинное значение  $i$ -го образца;

$n$  - количество образцов;

$TP$  - количество истинно положительных предсказаний;

$TN$  - количество истинно отрицательных предсказаний;

$FP$  - количество ложно положительных предсказаний;

$FN$  - количество ложно отрицательных предсказаний;

$\mathbf{1}$  - индикаторная функция равна 1, если  $\hat{y}_i = y_i$ , и 0, если  $\hat{y}_i \neq y_i$ .

Полнота (2.7) – это интуитивно понятная способность классификатора находить все истинно положительные образцы. F1-мера может быть интерпретирована как среднее гармоническое значение точности (2.6) и

полноты (2.7). F1-мера достигает своего наилучшего значения при 1 и наихудшего значения при 0. Относительные вклады точности и полноты в оценку F1 являются одинаковыми. Поскольку искомая величина *OxSt* может принимать 7 значений, то каждое значение есть отдельный класс для предсказания, таким образом, задача является мультиклассовой. В связи с этим необходимо усреднить оценку *F1* одним из следующих вариантов:

- Взвешенная F1-мера. Вычисляется для каждого класса  $l \in L$  независимо, но при суммировании, используется вес, который зависит от *TP* каждого класса, следовательно, предпочтение отдается классу большинства:

$$F1_{weighted}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{\sum_{l \in L} |y_l|} \sum_{l \in L} |y_l| F1(y_l, \hat{y}_l), \quad (2.9)$$

где  $|y_l|$  - мощность подмножества  $l \in L$ .

- Макро F1-мера. Вычисляется для каждого класса  $l \in L$  независимо, но без использования веса для агрегирования, что приводит к большему штрафу, если модель плохо работает с классами, содержащими меньшее количество образцов:

$$F1_{macro}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{|L|} \sum_{l \in L} F1(y_l, \hat{y}_l), \quad (2.10)$$

где  $|L|$  - мощность множества  $L$ .

- Микро F1-мера. Вычисляется с использованием глобальных значений *TP*, *FN*, *FP*, и определяет F1-меру напрямую, не отдавая предпочтения какому-либо конкретному классу.

Усредненные оценки точности и полноты рассчитываются аналогично:

$$P_{weighted}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{\sum_{l \in L} |y_l|} \sum_{l \in L} |y_l| P(y_l, \hat{y}_l), \quad (2.11)$$

$$P_{macro}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{|L|} \sum_{l \in L} P(y_l, \hat{y}_l), \quad (2.12)$$

$$R_{weighted}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{\sum_{l \in L} |y_l|} \sum_{l \in L} |y_l| R(y_l, \hat{y}_l), \quad (2.13)$$

$$R_{macro}(y_l, \hat{y}_l) = \frac{1}{|L|} \sum_{l \in L} R(y_l, \hat{y}_l). \quad (2.14)$$

В качестве модели машинного обучения были использованы три варианта т.н. классификаторов: метод опорных векторов, метод k-ближайших соседей, метод случайного леса.

1. Метод опорных векторов (Support Vector Machine, SVM) [76—78].

В методе опорных векторов создается гиперплоскость или набор гиперплоскостей в многомерном или бесконечномерном пространстве дескрипторов, которые могут быть использованы для классификации, регрессии или других задач. Интуитивно понятно, что хорошее разделение достигается с помощью гиперплоскости, которая имеет наибольшее расстояние до ближайших точек обучающих данных любого класса (т.н. функциональный запас), поскольку, как правило, чем больше запас, тем меньше ошибка обобщения классификатора. В общем случае, когда классы не удастся уверенно разделить набором гиперплоскостей, в качестве опорных векторов выбираются векторы, лежащие в окрестности разделяющей границы, образованной гиперплоскостями. В качестве примера рассмотрим задачу классификации методом опорных векторов для двух классов.

Пусть задано  $n$  векторов обучающих дескрипторов  $x_i \in \mathbb{R}^p$  для двух классов, обозначенных 1 и  $-1$ , и целевой вектор  $y$  размерности  $n$ , компоненты которого принимаются значения 1 и  $-1$ ,  $y \in \{1, -1\}^n$ . Необходимо найти параметры предсказательной функции

$$\text{sign}(w^T \varphi(x) + b) \quad (2.15)$$

где  $\varphi(x)$  - функция, задающая гиперплоскость;  $w \in \mathbb{R}^p$  и  $b \in \mathbb{R}$  параметр такие, что предсказание верно для наибольшего количества образцов  $x_i$ .

SVM решает следующие задачи (2.16) и (2.17):

$$\begin{aligned}
\min_{w,b,\zeta} \frac{1}{2} w^T w + C \sum_{i=1}^n \zeta_i, \\
y_i \cdot (w^T \varphi(x_i) + b) \geq 1 - \zeta_i, \\
\zeta_i \geq 0, i = 1, \dots, n,
\end{aligned} \tag{2.16}$$

где  $C$  - обратный параметр регуляризации,  $\zeta_i$  - это расстояние от границы отступа.

С помощью (2.16) мы пытаемся максимизировать отступ (путем минимизации  $\|w\|^2 = w^T w$ ), при этом налагая штрафные санкции, если образец неправильно классифицирован или находится в пределах допустимого отступа. В идеальном случае  $y_i \cdot (w^T \varphi(x_i) + b) \geq 1$  для всех образцов, что означало бы идеальное предсказание. Однако, зачастую невозможно разделить классы гиперплоскостью идеальным образом, поэтому мы разрешаем образцам находится на некотором расстоянии  $\zeta_i$  от границы отступа. Параметр  $C$  определяет величину штрафа и, как следствие, действует как обратный параметр регуляризации - мера степени наказания за неверную классификацию.

Сформулируем вторую задачу (2.17). Построим отображение пространства дескрипторов на некоторое пространство, описываемое некоторой положительной полуопределенной квадратной матрицей.

$$\begin{aligned}
\min_{\alpha} \frac{1}{2} \alpha^T Q \alpha - e^T \alpha, \\
y^T \alpha = 0, \\
\alpha_i \geq 0, \alpha_i \geq C, i = 1, \dots, n,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

где  $e$  - единичный вектор размерности  $n$ ,  $Q$  - положительная полуопределенная квадратная матрица размерности  $n$ ,  $Q_{ij} = y_i y_j K(x_i, x_j)$ , где  $K(x_i, x_j) = \varphi(x_i)^T \varphi(x_j)$  - функциональное ядро [78],  $\alpha_i$  - двойственные коэффициенты, ограниченные сверху значением  $C$ .

Данное представление отражает тот факт, что обучающие векторы неявно отображаются в пространство более высокой (возможно, бесконечной) размерности с помощью функции  $\varphi$ .

Учитывая (2.16) и (2.17), решающая функция SVM для образца  $x_i$  принимает вид:

$$\sum_{i \in SV} y_i \alpha_i K(x_i, x) + b, \quad (2.18)$$

где  $SV$  - набор опорных векторов. Знак значения (2.18) будет соответствовать предсказанному классу.

Пример реализации SVM представлен в приложении А.1. К недостаткам метода опорных векторов можно отнести возможность переобучения, если количество дескрипторов больше количества образцов обучающей выборки. Еще одним недостатком является неспособность SVM дать прямые оценки вероятностей принадлежности образца к классу, поэтому для вычисления вероятностей необходимо использовать метод перекрестной проверки [79], требующий больших вычислительных ресурсов.

Главным же преимуществом метода SVM является его универсальность, так как для решающей функции (2.18) могут быть использованы различные функциональные ядра, позволяющие управлять формой гиперплоскости для лучшего разделения пространства признаков. Еще одним из преимуществ SVM является его эффективность в пространствах высокой размерности.

Для численного эксперимента был выбран SVM классификатор с функциональным ядром в виде радиальной базисной функции (РБФ) [80; 81]. Ядро РБФ (2.19) является самым популярным ядром, так как является универсальным аппроксиматором. Выберем функциональное ядро в виде:

$$K(x, y) = \exp(-\gamma \|x - y\|^2), \quad (2.19)$$

где  $\gamma$  - параметр, который определяет насколько распространяется влияние одного образца обучающего набора данных.

Низкие значения  $\gamma$  означают далекое влияние, высокие - близкое. Другими словами  $\gamma$  - величина, обратная радиусу влияния выборок, используемых моделью в качестве опорных векторов. Расчет оценивающих метрик (2.5) — (2.8) для SVM с РБФ со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) представлен в табл. 2.3. 10% данных из тренировочной выборки №1 (табл. 2.2) были отобраны в качестве тестирующей выборки.

Таблица 2.3

Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора SVM с ядром РБФ со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2)

Классификатор	Достоверность	Точность	Полнота	F1-мера
SVM РБФ	0.936(8)	0.783(40)	0.758(73)	0.748(55)

## 2. Метод k-ближайших соседей (K-Nearest Neighbors, KNN) [76]:

Данная классификация, по-другому, форма обучения на основе экземпляров или не обобщающего обучения исключает построение комплексной внутренней модели и вместо этого сосредоточена на хранении экземпляров из обучающего набора данных. Процесс классификации включает определение класса образца простым большинством голосов среди его ближайших соседей - других образцов. В частности, при оценке образца ему присваивается класс, наиболее распространенный среди его ближайших соседей. Метод k-ближайших соседей работает, принимая во внимание информацию о ближайших соседях каждого образца, при этом количество соседей представляет собой целочисленное значение, указанное пользователем. KNN является наиболее широко используемым на практике подходом. Выбор оптимального значения  $k$  играет решающую роль и сильно зависит от характеристик рассматриваемого набора данных. Как правило, выбор большего значения может помочь снизить влияние шума, однако это также может привести к менее четким границам классификации. Выбор метрики для определения ближайшего соседа также сильно влияет на результаты классификации. Существует множество метрик расстояний, но мы остановимся на используемой по умолчанию в пакете [76] метрике Минковского ((2.20), рис. 2.2).

Расстояние Минковского порядка  $p$  между двумя точками  $x, y \in \mathbb{R}^n$  определяется так [82] :

$$\rho(x, y) = \left( \sum_n^i |x_i - y_i|^p \right)^{\frac{1}{p}}, \quad (2.20)$$

Данная параметрическая метрика является обобщением евклидова расстояния и т.н. расстояния городских кварталов. В зависимости от значения  $p$  (2.20) может интерпретироваться следующим образом:

- $p < 1$  - не является метрикой, поскольку нарушается неравенство треугольника.

- $p \geq 1$  - является метрикой вследствие неравенства Минковского.
- $p = 1$  - метрика обращается в расстояние городских кварталов или т.н. метрика Манхэттена (рис. 2.2б).
- $p = 2$  - метрика обращается в евклидово расстояние (рис. 2.2а).
- $p = \infty$  - метрика обращается в расстояние Чебышева (рис. 2.2в), которое также называют метрикой шахматной доски. Это означает, что расстояние равно минимальному количеству ходов короля, чтобы перейти из одной клетки в другую.

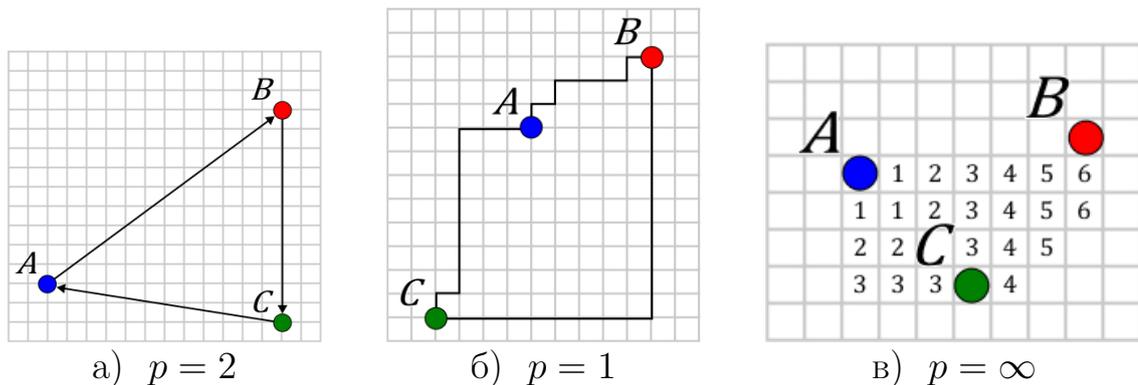


Рис. 2.2 — Схематичное изображение метрики Минковского при различных  $p$ : а) Евклидово расстояние; б) расстояние Манхэттена; в) расстояние Чебышева

Расчет оценивающих метрик (2.5) — (2.8) для KNN с метрикой Минковского ( $p = 2$ ) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) представлен в табл. 2.4. 10% данных из тренировочной выборки №1 были отобраны в качестве тестирующей выборки.

Таблица 2.4

Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора KNN со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2)

Классификатор	Достоверность	Точность	Полнота	F1-мера
SVM РБФ	0.975(8)	0.910(35)	0.927(32)	0.910(32)

Пример реализации KNN представлен в приложении А.2.

3. Метод случайного леса (Random Forest, RF) [76; 83].

Введем совокупность классификаторов:

$$RF = \{h(x, \Theta_k), k = 1, \dots\}, \quad (2.21)$$

(2.21) является фактически ансамблевым классификатором, представляющим собой совокупность классификаторов  $h(x, \Theta_k) = h_k(x)$  древовидных графов, в которых результат предсказания каждого отдельного дерева (классификатора) зависит от значений случайно выбранного вектора  $\Theta_k$ . Этот вектор выбирается независимо для каждого дерева и имеет одинаковое распределение для всех деревьев в лесу (в ансамбле). На точность классификации этого метода влияет эффективность предсказания отдельных деревьев в лесу и уровень корреляции между ними. При использовании случайного набора признаков для ветвления деревьев частота ошибок значительно выше, чем у известного классификатора AdaBoost [84], однако метод случайного леса демонстрирует более высокий уровень устойчивости к шуму.

Пусть  $h_1(x), h_2(x), \dots, h_k(x)$  ансамбль классификаторов с обучающим набором, составленным случайным образом на основе распределения случайных векторов  $X, Y$ , тогда функция расчета отступа  $mg(X, Y)$  будет иметь вид:

$$mg(X, Y) = av_k \mathbf{1}(h_k(X) = Y) - \max_{j \neq Y} av_k \mathbf{1}(h_k(X) = j), \quad (2.22)$$

где  $\mathbf{1}$  - индикаторная функция;  $av_k$  - это функция усреднения по ансамблю классификаторов.

Данная функция измеряет степень, в которой среднее число голосов за определенный класс превышает среднее число голосов за любой другой класс. Таким образом, чем больше  $mg(X, Y)$ , тем более достоверна классификация.

Одним из решающих преимуществ данного классификатора является невозможность его переобучения - явления, когда построенная модель хорошо объясняет примеры из обучающей выборки, но относительно плохо работает на примерах, не участвовавших в обучении.

Это объясняется тем, что ошибка обобщения (2.23) для данного классификатора сходится по мере роста числа деревьев в лесу (2.24).

$$PE = P_{X,Y} (mg(X, Y) < 0), \quad (2.23)$$

где  $P_{X,Y}$  - вероятность того, что функция расчета отступа дает неверное решение для  $X, Y$ .

С ростом числа деревьев для всех  $\Theta_k$  значение  $PE$  сходится к величине:

$$P_{X,Y} \left( P_{\Theta} (h(X, \Theta) = Y) - \max_{j \neq Y} P_{\Theta} (h(X, \Theta) = j) < 0 \right). \quad (2.24)$$

Результаты расчета оценивающих метрик (2.5) — (2.8) для RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) представлены в табл. 2.5. 10% данных из тренировочной выборки №1 были отобраны в качестве тестирующей выборки.

Таблица 2.5

Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2)

Классификатор	Достоверность	Точность	Полнота	F1-мера
RF	0.977(3)	0.917(44)	0.893(39)	0.881(44)

Пример реализации RF представлен в приложении А.3.

Из расчетов проведенных в диссертации следует, что из всех классификаторов для нашего набора данных лучший результат дает метод случайного леса, поэтому мы будем использовать его в дальнейшем. Для улучшения качества классификации необходимо оптимизировать его гиперпараметры и выбрать дескрипторы, которые вносят наибольший вклад в его решающую способность.

### **2.3 Алгоритмы оптимизации выбранной классификационной модели**

Для отбора максимально значимых дескрипторов для предсказания степени окисления были рассчитаны меры Пирсона (табл. А.1) и Спирмана (табл. А.2). Первая устанавливает линейную зависимость между дескриптором и степенью окисления, в то время как вторая - более гибкая и оценивает общие соответствия, не обязательно линейные, между ними. В приложении А представлены матрицы парных корреляций дескрипторов. Мы выделили корреляции различной силы в соответствии с диапазоном коэффициента корреляции  $r$ :

- очень сильная  $|r| > 0.9$ ,
- сильная  $0.7 < |r| \leq 0.9$ ,
- умеренная  $0.4 < |r| \leq 0.7$ ,
- слабая  $0.2 < |r| \leq 0.4$ ,
- очень слабая  $|r| \leq 0.2$ .

Процедура выбора дескрипторов (табл. 2.1), которые должны быть надежными для правильного прогнозирования степени окисления, включала следующие два этапа: а) выбор признаков, которые должны быть значительно коррелированы с OxSt, б) анализ взаимосвязей между значимыми признаками и идентификация коррелированных или детерминистически связанных признаков. Мы рассчитали показатели качества для всех 4095 комбинаций из 12 дескрипторов. Выбранные нами признаки после проведенного анализа и расчета оценочных метрик качества классифика-

тора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) представлены в табл. 2.6. 10% данного набора данных использовалось в качестве тестирующей выборки.

Таблица 2.6

Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2)

Выбранные признаки	$A(y, \hat{y})$	$P(y, \hat{y})$	$R(y, \hat{y})$	$F1(y, \hat{y})$
$N_{At}, Group, CN, G_3, R_{Sd}, \Sigma(O)$	0.985(27)	0.938(32)	0.941(25)	0.955(26)

Далее, с помощью 10-кратной перекрестной проверки (прил. А.5) и функции GridSearchCV библиотеки Scikit-Learn [74] были рассчитаны оптимальные гиперпараметры классификатора RF (табл. 2.7). Листинг кода, для оптимизации гиперпараметров представлен в приложении А.4.

Используя оптимизированные гиперпараметры выбранного нами классификатора, обучим его на тренировочном наборе №1 и №2 (табл. 2.2) и протестируем его работоспособность на наших тестирующих выборках №1 и №2 (табл. 2.2), соответственно. Оценки метрик качества представлены в табл. 2.8. Кривые обучения, описывающие точность классификации тестового набора №1 в зависимости от величины набора обучающих данных представлены на рис. 2.3. Матрицы спутанности, показывающие точность предсказания каждого класса тестового набора №1 для тренировочных выборок №1 и №2, представлены на рис. 2.4.

В диссертации [137] область предсказания степеней окисления металлов была расширена до соединений в  $O$ -,  $H$ -,  $B$ -,  $C$ -,  $N$ -,  $F$ -,  $Me$ -окружениях. На основе созданных моделей был разработан алгоритм описанный ниже в разделе 2.5.

Таблица 2.7

Значения оценочных метрик качества классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2)

Гиперпараметр / Объяснение	Значение
<b>n_estimators</b> Число классификаторов в ансамбле	<b>100</b>
<b>criterion</b> Функция для измерения качества разделения узла древесного графа	<b>gini</b>
<b>max_depth</b> Функция для измерения качества разделения узла древесного графа	<b>none</b>
<b>max_features</b> Число дескрипторов, учитываемое для поиска лучшего разделения узла древесного графа	<b>sqrt(n_features)</b>
<b>min_samples_split</b> Минимальное число разделений узла древесного графа	<b>4</b>

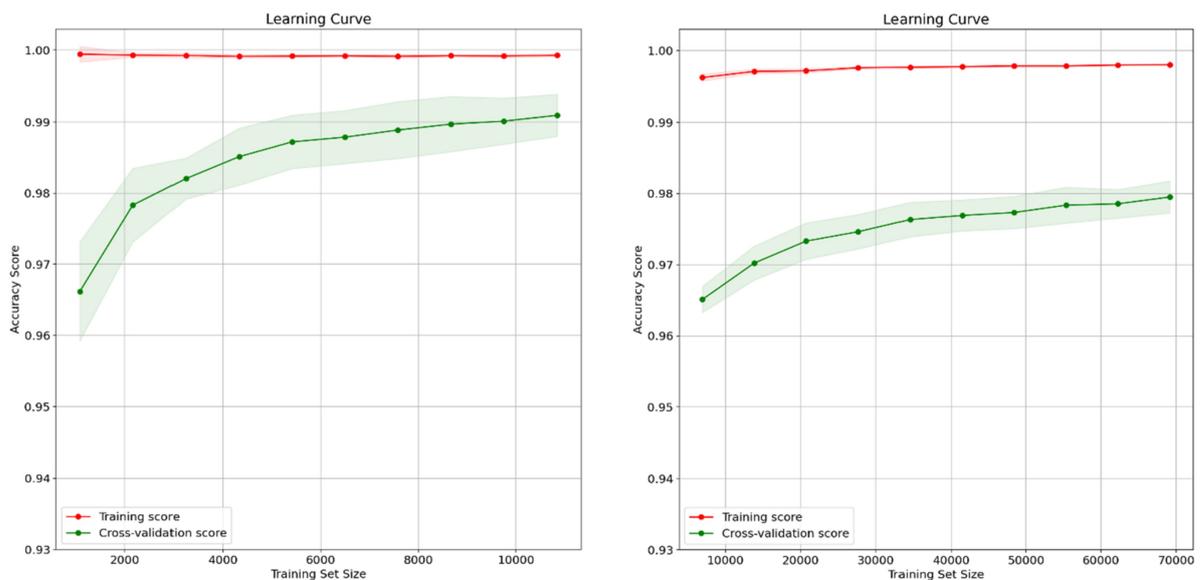


Рис. 2.3 — Кривые обучения для классификаторов, обученных на тренировочном наборе №1 (слева) и №2 (справа). Наборы №1 и №2 описаны в таблице 2.2

Таблица 2.8

Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) с оптимизированными гиперпараметрами для разных наборов данных (табл. 2.2)

Набор данных	$A(y, \hat{y})$	$P(y, \hat{y})$	$R(y, \hat{y})$	$F1(y, \hat{y})$
Тренировочный набор №1	0.991(3)	0.972(27)	0.949(30)	0.956(28)
Тренировочный набор №2	0.980(2)	0.962(11)	0.962(9)	0.963(8)
Тестирующий набор №1 (обучен на тренировочном наборе №1)	0.987	0.984	0.964	0.973
Тестирующий набор №1 (обучен на тренировочном наборе №2)	0.959	0.918	0.891	0.903
Тестирующий набор №2 (обучен на тренировочном наборе №1)	0.990	0.985	0.991	0.988
Тестирующий набор №2 (обучен на тренировочном наборе №2)	0.981	0.949	0.952	0.950

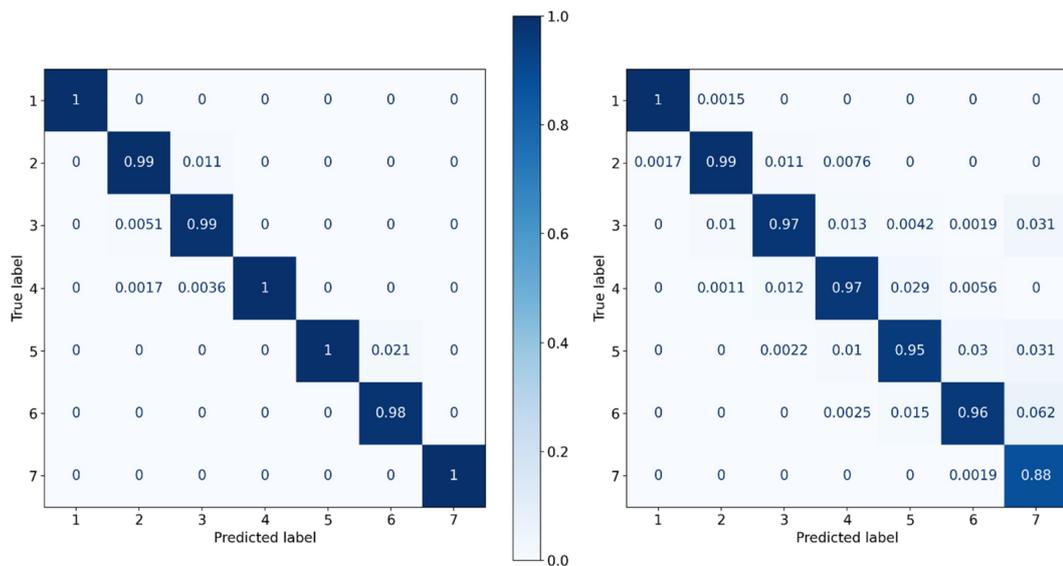


Рис. 2.4 — Матрица спутанности для классификаторов, обученных на тренировочном наборе №1 (слева) и №2 (справа). Наборы №1 и №2 описаны в таблице 2.2

## 2.4 Описание разработанного алгоритма для определения степени окисления металлов

Разработанный в диссертации алгоритм OxidationStatePredictor, являющийся основой для предсказательного веб-сервиса CrystalPredictor ([crystalpredictor.com](http://crystalpredictor.com)), предназначен для прогнозирования степени окисления металлов в координационных соединениях с *O*-, *H*-, *B*-, *C*-, *N*-, *F*-, *Me*-окружениях. Алгоритм получает на входе файл с кристаллографической информацией о соединении и возвращает файл формата `.json`, в котором для каждого атома металла загруженной пользователем структуры предсказывается его степень окисления. Для работы алгоритма были реализованы следующие функциональные возможности: чтение файла формата `.cif`, содержащий информацию о исследуемой структуре; возможность загрузки различных предсказательных систем (классификаторов, см. раздел 2.2), записанных в файлы формата `.pkl`; возможность вывода информации о предсказанных степенях окисления в файл формата `.json`.

Разработанный в диссертации алгоритм OxidationStatePredictor представляет собой автономный программный модуль, написанный на высокоуровневом объектно-ориентированном языке программирования Python с использованием модульной парадигмы программирования. Программная реализация представляет собой набор следующих отдельных модулей:

- главный модуль программы - модуль `Main` - реализует выбор входных и выходных данных пользователем (приложение А.6);
- модуль чтения кристаллографических файлов - модуль `Structure` - реализован с помощью библиотеки `PyCIFrw` [85];
- модуль расчета дескрипторов атомов металлов - модуль `Metal` (приложение А.7);
- модуль предсказания степени окисления - модуль `Prediction` (приложение А.8).

Модуль Prediction производит расчет дескрипторов, представленных в табл. 2.1. Диаграмма структуры разработанного алгоритма представлена на рис. 2.5.

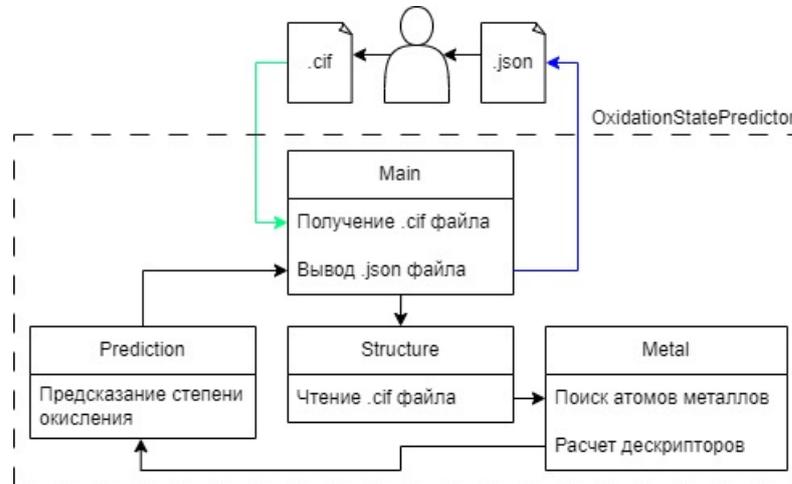


Рис. 2.5 — Структура алгоритма OxidationStatePredictor

Листинги реализации алгоритма на языке программирования Python представлены в приложении А.

## 2.5 Результаты работы веб-сервиса для определения степени окисления металлов

С использованием результатов работы, описанных в разделах 2.1 — 2.4, в диссертации разработан сервис по определению степени окисления металлов - CrystalPredictor [86; 140]. Для использования сервиса пользователь загружает файл с кристаллографической информацией в формате .cif, и получает предсказанные степени окисления для каждого атома металла в структуре.

Интерфейс пользователя (front-end) разработан на программных языках HTML, CSS и JavaScript в виде веб-страницы, с помощью которой пользователь загружает данные (.cif файл), которые посредством технологии AJAX отправляются на сервер для последующей обработки. После отправки .cif файла на сервер пользователь может отслеживать на веб-странице статус его обработки.

Общий вид окна сервиса представлен на рис. 2.6. Сначала сервис читает и проверяет .cif файл на наличие ошибок. Затем он вызывает модуль прогнозирования (раздел 2.4), разработанный на языке Python и выполняющий расчет дескрипторов атомов, используемых в модели, на основании загруженных структурных данных. Для этого строится атомная сетка кристалла и для каждого кристаллографического сорта атома металла рассчитываются полиэдры Вороного и их геометрические дескрипторы (см. табл. 2.1). Расчитанный набор дескрипторов дополняется значениями дескрипторов, приведенных в справочниках, и на их основании, с использованием обученной модели, выполняется прогноз степени окисления. В итоге, результаты прогноза модели в виде спектра степеней окисления и вероятностей их реализации выводятся сервисом на экран пользователя (рис. 2.7). Кроме того, пользователь может выгрузить эти результаты на свой компьютер в формате .pdf файла.

Серверная часть сервиса (back-end) реализована на языке программирования PHP и включает в себя систему очереди обработки пользовательских файлов (.cif файлов) и модуль для прогноза степени окисления атомов металла. Система очереди ставит принятые пользовательские файлы в очередь на обработку и в зависимости от наличия свободных процессоров отправляет файлы на вычисление с последующей передачей в алгоритм прогнозирования.

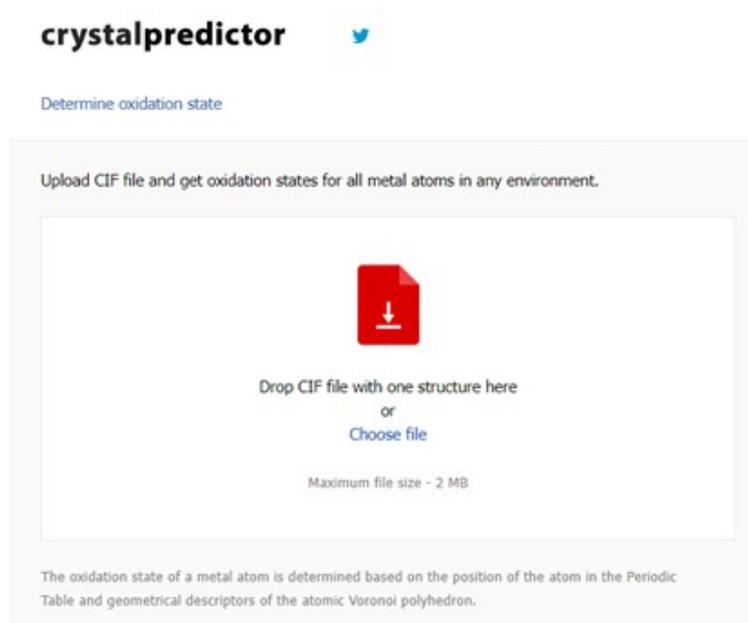


Рис. 2.6 — Вид окна сервиса CrystalPredictor

**Result**

 Download the full report (PDF)

<sup>23</sup>  
V  
Vanadium  
Atom V (1)  
Coordinates (0.28671, 0.45253, 0.52791)

$\Sigma O = 0.977 < 0.98 \rightarrow$  using «Non Oxygen» classification model. 

Oxidation State	Prediction
5	96.3%
6	3.7%

<sup>23</sup>  
V  
Vanadium  
Atom V (2)  
Coordinates (0.57161, 0.23744, 0.45978)

$\Sigma O = 0.979 < 0.98 \rightarrow$  using «Non Oxygen» classification model. 

Oxidation State	Prediction
4	99.1%
5	0.9%

Рис. 2.7 — Окно с результатами работы сервиса для кристаллической структуры  $(C_3H_{12}N_2)[V_4O_{10}]$  с референтным кодом ZOLJEP06 в базе данных ICSD

В диссертации работа сервиса продемонстрирована на примере двух соединений:  $Mn_2F_5$  [87] и  $Mn_2O_3$  [88]. Предсказания с помощью сервиса (рис. 2.8) полностью совпадают с результатами представленными авторами в своих статьях [87; 88]. Отметим, что за 2023 год сервисом была предсказана степень окисления 648 оригинальных структур, было получено не менее 20 уникальных запросов в месяц из различных стран Европы, Северной Америки и Азии.

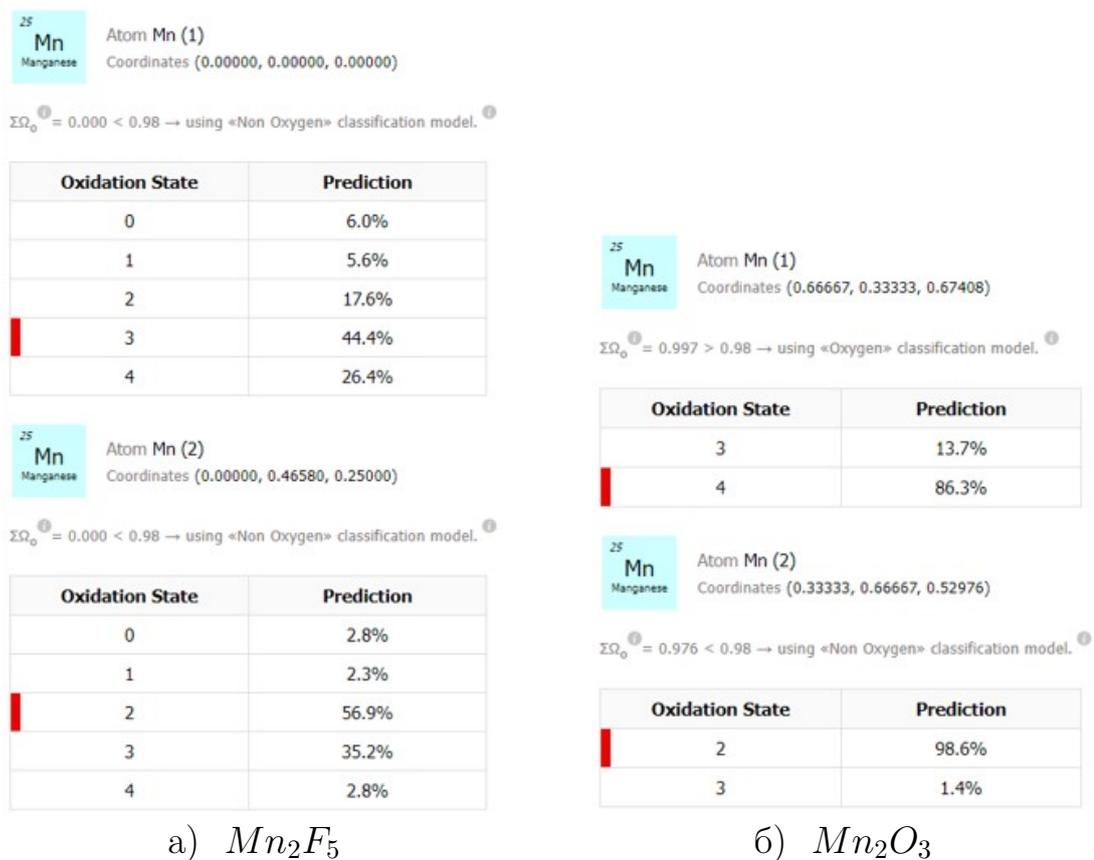


Рис. 2.8 — Результаты предсказания степени окисления металлов с помощью сервиса CrystalPredictor для структур а)  $Mn_2F_5$  и б)  $Mn_2O_3$

### 3 Методы вычислительной геометрии и топологии в проблеме построения минимальных трёх-периодических поверхностей

Теория минимальных поверхностей развивается последние 300 лет [89]. Официальным началом данной теории стало открытие первой минимальной поверхности в 1760 году, приписываемое Ж. Лагранжу, который поставил задачу определения поверхности с наименьшей площадью для произвольного неплоского периметра. Впоследствии данная задача получила имя Ж. Плато, который показал, что минимальную поверхность имеет мыльная пленка натянутая на данный периметр [90]. В 1867 году Г. Шварц, а затем в 1883 году его ученик Э. Неовиус представили первые примеры минимальных поверхностей, полученные путем решения задачи Плато для многоугольника. Особое место среди минимальных поверхностей занимают так называемые минимальные трёх-периодические поверхности (ТПМП). В 1970 году А. Шоен [91] проклассифицировал все идентифицированные ТПМП и открыл ряд новых ТПМП. В начале XXI века в математике появились новые модели ТПМП, в основном с использованием двух методологий:

1. Метод Эннепера-Вейерштрасса, предполагающего численное интегрирование по путям в комплексной плоскости [92]. Данный метод задает координаты ТПМП следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= \Re \int_{\omega_0}^{\omega} e^{i\theta} (1 - \tau^2) R(\tau) d\tau, \\ y &= \Re \int_{\omega_0}^{\omega} e^{i\theta} (1 + \tau^2) R(\tau) d\tau, \\ z &= \Re \int_{\omega_0}^{\omega} e^{i\theta} 2\tau R(\tau) d\tau, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где  $i^2 = -1$ ,  $\tau = \tau_a + i\tau_b$ ,  $R(\tau)$  - функция Вейрштрасса,  $\theta = 2\pi - \int_{\partial M} k_g dS$  - угловой дефект, где  $k_g$  - геодезическая кривизна поверхности  $M$  с площадью  $S$  на ее границе  $\partial M$ .

Декартовы координаты (3.1) любой точки ТПМП выражаются в виде действительных частей  $\Re$  контурных интегралов, вычисляемых по пути в комплексной плоскости от некоторой фиксированной точки  $\omega_0$  до некоторой точки  $\omega$ . Координаты минимальной площади поверхности определяются путем вычисления интегралов от ее функции Вейерштрасса. К сожалению, эта функция известна только для нескольких ТПМП. Ее можно построить, если существует участок поверхности, из которого вся поверхность может быть сформирована путем операций отражения или вращения вокруг границы участка, но не каждая поверхность обладает этим свойством. Аналитические решения, использующие этот метод, были даны для поверхностей  $P$ ,  $D$ ,  $G$  и  $I - WP$  в терминах эллиптических и гипергеометрических функций.

2. Численное решение уравнений в частных производных с использованием теории конечных элементов. Для нахождения минимальных поверхностей этим методом необходимо решить существенно нелинейное уравнение в частных производных. Поскольку такое уравнение можно решить только численно, то поверхность, соответствующая некоторым граничным условиям, будет задана в отдельных точках, то есть сеткой в трехмерном пространстве, что потребует дальнейшего ее сглаживания (см. раздел 3.2).

Оба метода являются трудоемкими особенно при получении сложных поверхностей [93].

Новый этап в развитии ТПМП открыли работы немецких кристаллографов и математиков У. Фишера и Э. Коха, которые для построения ТПМП использовали кристаллографические симметрии [94–96]. Благодаря интеграции кристаллографических подходов в математическую теорию ТПМП были получены прорывные результаты. Трехмерная периодичность является врожденным свойством кристаллографических объектов, что при-

влекло пристальное внимание кристаллографов к ТПМП с момента выхода работы [97].

До недавнего времени трёх-периодические поверхности (ТПП) и их минимальные варианты считались лишь абстрактными математическими объектами, но за последние несколько лет интерес к ним возрос, в связи с моделированием новых пористых материалов [98; 99] с заданными физическими свойствами [100–107] и метаматериалов [108]. Однако в перечисленных работах, как и во многих других, рассматривалось лишь небольшое число ТПП, для которых имеются аналитические формулы, являющиеся узловыми аппроксимациями [109], в частности:

–  $P$ -поверхность (Schwarz Primitive):

$$\cos(2\pi x) + \cos(2\pi y) + \cos(2\pi z) = 0. \quad (3.2)$$

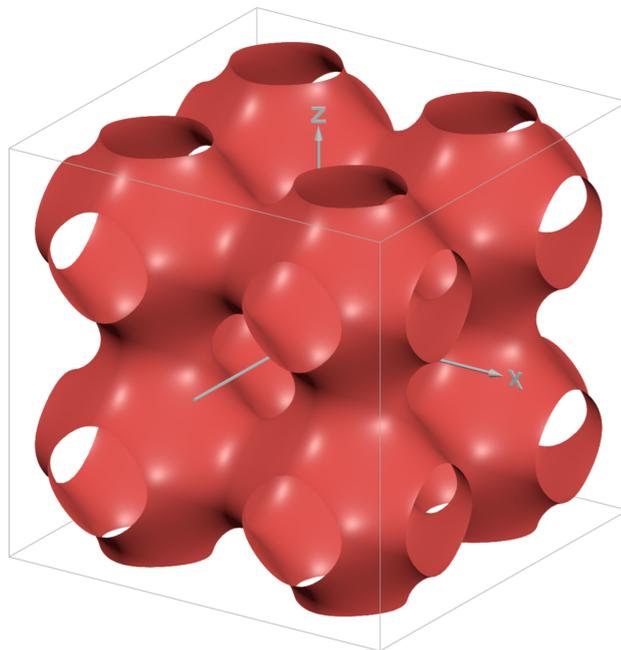
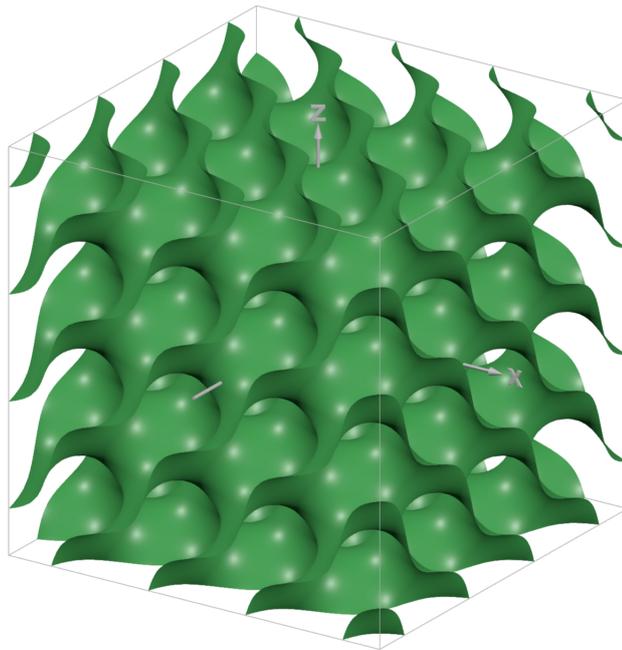


Рис. 3.1 — Пример ТПМП  $P$ -типа

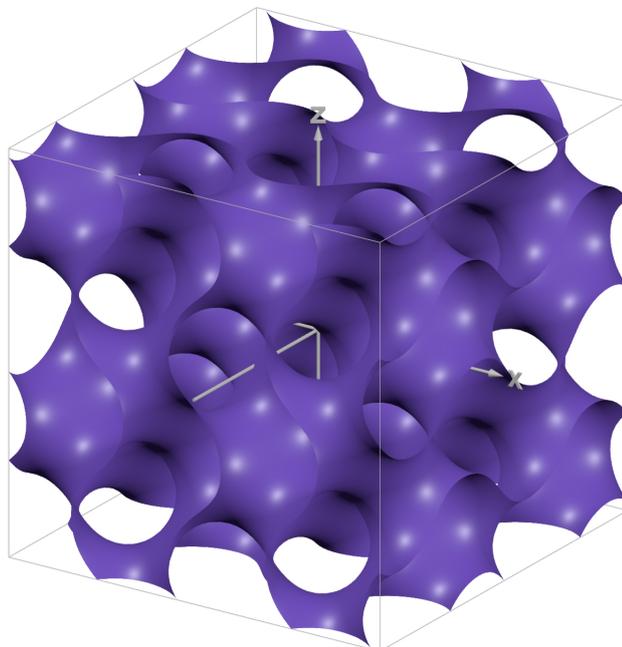
–  $D$ -поверхность (Schwarz D):

$$\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) \cos(2\pi z) - \sin(2\pi x) \sin(2\pi y) \sin(2\pi z) = 0. \quad (3.3)$$

Рис. 3.2 — Пример ТПМП *D*-типа

– *G*-поверхность или гироид (Schwarz Gyroid):

$$\sin(2\pi x) \cos(2\pi y) + \sin(2\pi z) \cos(2\pi x) + \sin(2\pi y) \cos(2\pi z) = 0. \quad (3.4)$$

Рис. 3.3 — Пример ТПМП *G*-типа

Все данные поверхности являются сбалансированными, т.е. делят трехмерное пространство на два несвязанных конгруэнтных лабиринта (см.

раздел 1.2). Примером несбалансированной ТПМП, заданной аналитически, может служить поверхность  $IW - P$  (Schoen Wrapped Package):

$$2 (\cos(2\pi x) \cos(2\pi y) + \cos(2\pi z) \cos(2\pi x) + \cos(2\pi y) \cos(2\pi z)) - (\cos(4\pi x) + \cos(4\pi y) + \cos(4\pi z)) = 0. \quad (3.5)$$

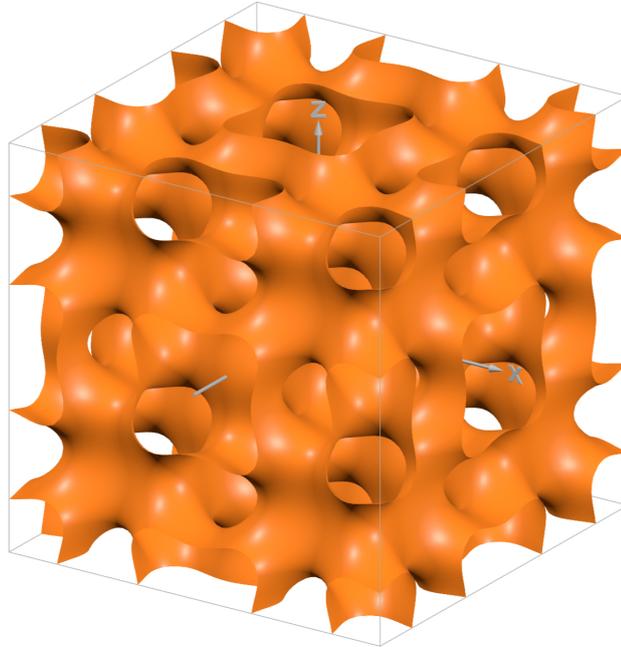


Рис. 3.4 — Пример ТПМП  $IW - P$ -типа

Лабиринты, образуемые ТПП можно описать используя периодические сетки, топология которых характеризует топологию лабиринта, т.н. лабиринтовые сетки (см. раздел 1.2).

Построение трёх-периодических поверхностей является сложной задачей, решение которой может быть получено на пересечении вычислительной геометрии, топологии, теории дифференциальных уравнений в частных производных и дифференциальной геометрии с использованием различных алгоритмов и теоретических построений.

В диссертации предложен новый метод генерации ТПП [138; 141; 142], основанный на топологических представлениях периодических структур в виде сеток [110] и т.н. натурального тайлинга [111] (см. раздел 1.2). Данные структуры извлекаются из природных кристаллических структур, например, цеолитов. Полученные с помощью разработанного в диссертации

программного комплекса новые ТПП были проанализированы с точки зрения их тополого-геометрических свойств. Было установлено, что некоторые поверхности являются новыми минимальными поверхностями. Отдельные экземпляры полученных в диссертации поверхностей были изготовлены с помощью технологии аддитивного производства - 3D печати - для теоретического и экспериментального исследования их механических свойств. Сгенерированные в диссертации поверхности были занесены в базу данных, опубликованную в сети Интернет.

### 3.1 Минимальные поверхности

Теория минимальных поверхностей, как уже говорилось выше, это комбинация нескольких разделов математики. Дать определение понятию «минимальная поверхность» можно по крайней мере восемью различными, но эквивалентными способами, основываясь на том разделе математики, который представляет наибольший интерес для исследователя. Общепринятым можно назвать следующее определение: минимальная поверхность - это гладкая поверхность  $S$  с нулевой средней кривизной [112]. Обсудим это подробнее.

Пусть  $C^2$  регулярная поверхность  $S$ , заданная некоторым радиус-вектором

$$\vec{r} = \vec{r}(u, v), (u, v) \in \mathbb{R}^2. \quad (3.6)$$

Тогда, в каждой точке такой поверхности определены квадратичные формы:

– первая квадратичная форма поверхности  $S$ :

$$\begin{aligned} I &= d\vec{r}^2, \\ d\vec{r} &= \vec{r}_u du + \vec{r}_v dv, d\vec{r}^2 = r_u^2 du^2 + 2(\vec{r}_u, \vec{r}_v) dudv + r_v^2 dv^2, \\ I &= r_u^2 du^2 + 2(\vec{r}_u, \vec{r}_v) dudv + r_v^2 dv^2. \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $(\vec{r}_u, \vec{r}_v)$  - скалярное произведение векторов.  $\vec{r}_u$  и  $\vec{r}_v$  определяются через частные производные

$$\vec{r}_u = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial u}, \quad \vec{r}_v = \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial v}. \quad (3.8)$$

Для коэффициентов первой квадратичной формы часто используют следующие обозначения:

$$E = r_u^2, F = (\vec{r}_u, \vec{r}_v), G = r_v^2. \quad (3.9)$$

Тогда формула (3.7) принимает следующий вид:

$$I = Edu^2 + 2Fdudv + Gdv^2. \quad (3.10)$$

– вторая квадратичная форма поверхности  $S$ :

$$II = (\vec{r}_{uu}, \vec{n})du^2 + 2(\vec{r}_{uv}, \vec{n})dudv + (\vec{r}_{vv}, \vec{n})dv^2, \quad (3.11)$$

где  $\vec{n}$  - единичный вектор нормали поверхности  $S$ ,

$$\vec{n} = \frac{\vec{r}_u \times \vec{r}_v}{|\vec{r}_u \times \vec{r}_v|} = \frac{\vec{r}_u \times \vec{r}_v}{\sqrt{EG - F^2}}, \quad (3.12)$$

$E, G, F$  - коэффициенты первой квадратичной формы поверхности  $S$ ;  $\vec{r}_{uu}, \vec{r}_{vv}, \vec{r}_{uv}$  определяются через вторые частные производные

$$\vec{r}_{uu} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial u^2}, \vec{r}_{vv} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial v^2}, \vec{r}_{uv} = \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial u \partial v} \quad (3.13)$$

Для коэффициентов второй квадратичной формы приняты следующие обозначения:

$$L = (\vec{r}_{uu}, \vec{n}), M = (\vec{r}_{uv}, \vec{n}), N = (\vec{r}_{vv}, \vec{n}), \quad (3.14)$$

что позволяет записать (3.11) в следующем виде:

$$II = Ldu^2 + 2Mdudv + Ndv^2. \quad (3.15)$$

Средней кривизной  $H$  поверхности  $S$  в данной точке называется полусумма ее главных кривизн

$$H = \frac{1}{2}(k_1 + k_2), \quad (3.16)$$

где  $k_1, k_2$  - главные кривизны регулярной поверхности в данной точке. Используя формулы первой (3.10) и второй (3.15) квадратичных форм поверхности  $S$ , среднюю кривизну  $H$  в данной точке поверхности можно определить следующим выражением

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{EN - 2FM + GL}{EG - F^2}. \quad (3.17)$$

Из определения средней кривизны следует еще один вариант определения минимальной поверхности в терминах дифференциальных уравнений в частных производных.

Поверхность  $S \subset R^3$  минимальна, если каждая ее точка может быть описана некоторой функцией  $z = z(x, y)$ , которая удовлетворяет следующему нелинейному дифференциальному уравнению в частных производных [89]:

$$\operatorname{div} \left[ \frac{\nabla z}{(1 + |\nabla z|^2)^{1/2}} \right] = 0. \quad (3.18)$$

Метод, развитый в диссертации, позволяет получить ТПП не в виде гладкой функции  $z(x, y)$  из (3.18), а в виде набора трехмерных точек периодического графа (сетки), которая определяет минимальную ТПП при определенных, сформулированных в диссертации условиях.

Поверхности, описанные данной сеткой, которая триангулируется согласно алгоритму разработанному в разделе 4.1, являются своего рода двумерной линейной интерполяцией гладкой поверхности, следовательно, требуется дополнительное сглаживание, чтобы приблизить поверхность к гладкой минимальной. Для этого в диссертации разработан алгоритм сглаживания ТПП, описанный в разделе 4.4, минимизирующий абсолютное

значение средней кривизны. В случае минимальной поверхности минимум средней кривизны будет близок к нулю. Анализ полученных в диссертации поверхностей [138], а также применение разработанного алгоритма сглаживания позволили открыть четыре новых минимальных поверхностей (раздел 3.4, табл. 3.1).

### 3.2 Генерация трёх-периодических поверхностей методом натурального тайлинга

Трёх-периодическая поверхность разделяет пространство на два непересекающихся канала – систему пор. Основная идея предложенного в диссертации метода генерации трёх-периодических поверхностей заключается в использовании природных трёх-периодических структур – кристаллов [138] (например, атомная сетка цеолита, называемого содалитом, см. рис. 3.6а). Атомная структура некоторых кристаллов имеет строение, схожее с лабиринтовыми сетками трёх-периодических поверхностей. В диссертации предложена математическая модель атомной сетки, позволяющая выделить из нее эту систему пор. Таким образом, атомная сетка кристалла декорирует трёх-периодическую поверхность и, следовательно, необходимо создать такой объект, ребра которого будут образованы связями между атомами структуры. Такой объект известен как тайлинг [113] (см. раздел 1.2). Тайлинг представляет собой разбиение сеточного пространства на многогранники, которые заполняют это пространство без пропусков и самопересечений. Эти многогранники называются тайлами. Они могут иметь вид и выпуклых, и невыпуклых многогранников, которые содержат двухкоординированные вершины [114].

Тайлинг имеет следующее символическое именование:

$$[M^m, N^n, \dots], \quad (3.19)$$

где  $m, n$  – число граней, являющихся  $M$ - и  $N$ -членными кольцами (см. раздел 1.2).

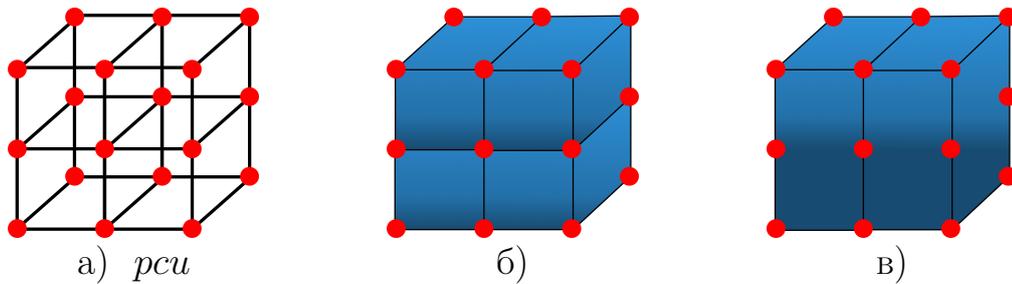


Рис. 3.5 — Пример разбиения некоторой атомной сетки, представленной в виде примитивной кубической сетки (pcu) (а) на несколько ее возможных тайлов (б, в)

Следует учитывать, что значения  $M, N$  следуют в порядке возрастания. В частности, для представленных на рис. 3.5б и 3.5в тайлов, состоящих только из 4-х членных колец, обозначение имеет вид  $[4^6]$  (3.19).

Тип пространственной группы атомной сетки и транзитивность определяют симметрию тайлинга:

$$T = [v e f t], \quad (3.20)$$

где  $v$  – количество неэквивалентных вершин,  $e$  – количество ребер,  $f$  – количество граней,  $t$  – количество тайлов соответствующего тайлинга.

Очевидно, что по мере уменьшения транзитивности симметрия возрастает. Например, тайлинг, представленный на рис. 3.5б, имеет транзитивность  $[1111]$  (3.20), что соответствует пространственной группе симметрии наивысшего порядка - 48 для кристаллографической точечной группы симметрии  $[115]$ .

Из всех возможных разбиений сетки можно выделить, т.н. натуральный тайлинг  $[111]$ . В натуральном тайлинге тайлы - минимальны, т. е. их нельзя представить в виде набора более мелких тайлов. Натуральный тайлинг играет роль минимального блока, из которого можно собрать более крупные структуры. На рисунке 3.6б представлен натуральный тайлинг, построенный на атомной сетке цеолита - содалита (SOD). Реализация процедуры натурального тайлинга, т.е. разбиения сеточного пространства на

минимальные многогранники подразумевает выполнение перечисленных ниже правил правила [48]:

- симметрия атомной сетки должна быть эквивалента симметрии построенного тайлинга;
- грани тайлов представляют собой только сильные кольца (т.е. многоугольники, не содержащие многоугольников с меньшим числом вершин вершин);
- тайл не содержит сильных колец не являющихся его гранями, если они не имеют пересечений с другими сильными кольцами;
- В случае возникновения множественных вариантов разбиений из за двух пересекающихся сильных колец, вариант с наименьшим по количеству вершин кольцом является предпочтительным. Однако, при пересечении пары колец с одинаковым количеством вершин, оба кольца исключаются из рассмотрения;
- сформулированное выше правило не применяется к следующим тайлам: вершины тайлов обладают отрицательной кривизной; тайлы содержат перемички.

Таким образом, в диссертации используется модифицированная математическая модель атомной структуры, основанная на тайлингах. В отличие от существующих аналогов, данная модель использует, т.н. натуральный тайлинг. В работе [111] был представлен алгоритм построения натурального тайлинга. На основе данного алгоритма было выведено правило извлечения ТПП с помощью удаления некоторых граней натурального тайлинга и выполнения следующих условий:

1. Условие декорирования: все вершины и ребра натурального тайлинга принадлежат ТПП;
2. Условие граней: ребро сетки разделяется ровно двумя тайлами из натурального тайлинга;
3. Условие вершин: все ребра, сходящиеся в одной вершине, разделяются разными парами тайлов натурального тайлинга.

Условие декорирования гарантирует, что поверхность будет трёх-периодической и непрерывной, поскольку исходная сетка, использованная для создания натурального тайлинга, обладает этими свойствами. Условие граней гарантирует, что поверхность не имеет самопересечений. Фактически, условие граней требует удаления некоторых граней тайлов натурального тайлинга, в результате через эти удаленные грани открываются каналы, имеющие вид несвязанных лабиринтов. Условие вершин гарантирует отсутствие точек касания поверхности самой себя. Условия вершин и граней в совокупности предотвращают любое самопересечение поверхности. Другие виды самопересечений невозможны благодаря процедуре построения натурального тайлинга. Лабиринтовые сетки трёх-периодической поверхности, сгенерированные с учетом этих условий, могут быть получены из дуальной сетки (рис. 3.6в, также см. раздел 1.2), построенной для натурального тайлинга. Для этого следует сохранить только те края дуальной сетки, которые проходят по граням натурального тайлинга, удаленным в соответствии с условием граней, и удалить все остальные края. В результате дуальная сетка будет разделена на несколько взаимопроникающих лабиринтовых сетей (см. рис. 3.6г); для ТПП таких сетей будет строго две, а для сбалансированных поверхностей две лабиринтные сетки будут эквивалентны.

### **3.3 Получение трёх-периодических поверхностей на основе цеолитов**

В диссертации был предложен универсальный алгоритм для генерации трёх-периодических поверхностей, применимый ко всем периодическим сеткам кристаллических структур, для которых возможно построение натурального тайлинга [138]:

1. Используя ToposPro AutoCN с помощью алгоритма универсальных доменов Domains [72] определим связность периодической

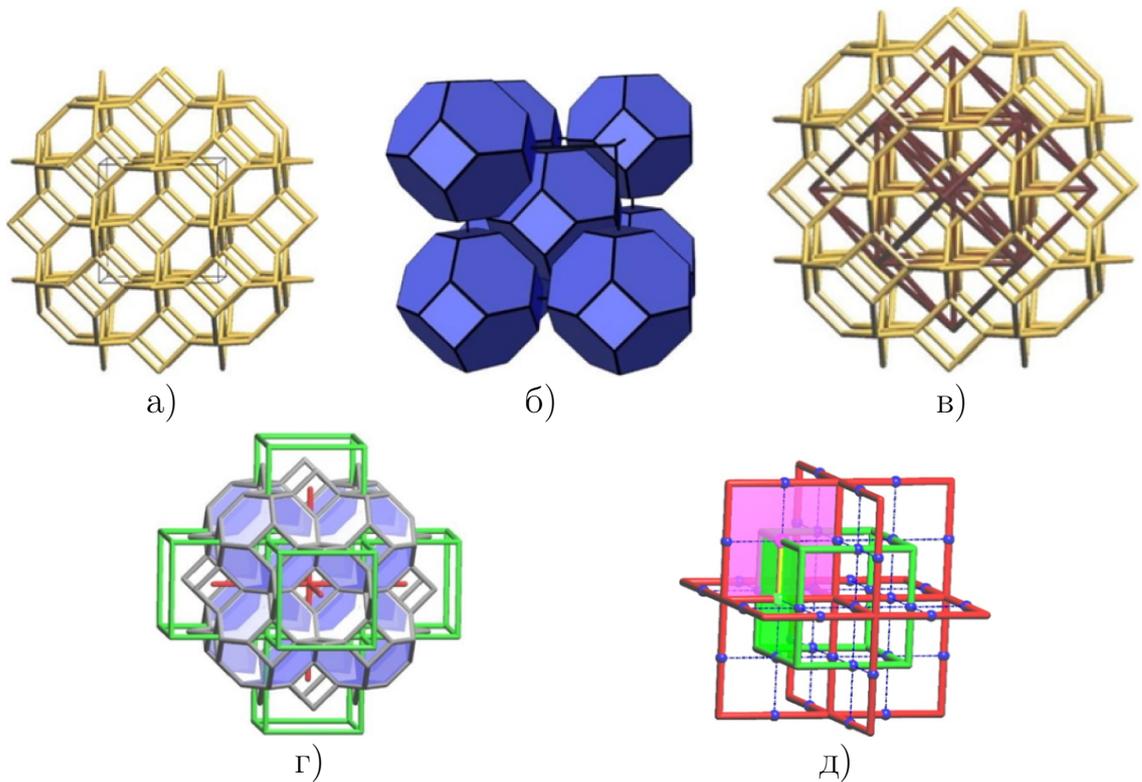


Рис. 3.6 — Каркас ТПП, полученный из цеолита SOD (содалит). а) трёх-периодическая атомная сетка цеолита SOD; б) натуральный тайлинг и тайлы, построенные на атомной сетки цеолита SOD (для улучшения понимания на рисунке октаэдры разделены между собой); в) атомная сетка (желтая) и дуальная ей сетка (коричневая) цеолита SOD; г) трёх-периодическая поверхность, представленная голубыми фасетами, построенная на основе тайлинга цеолита SOD, лабиринтовые сетки (зеленая и красная), полученные разбиением дуальной сетки; д) сетка Хопфа (синяя), вершины которой совпадают с геометрическими центрами колец лабиринтовых сетей, а ребра (желтый) соединяют центры связанных колец. Определение всех объектов, представленных на рисунке, содержится в разделе 1.2

сетки, для атомной структуры из которой мы пытаемся извлечь ТПП.

2. Построим натуральный тайлинг для периодической сетки с помощью алгоритма реализованного в ADS ToposPro [50], который заключается в поиске всех сильных колец в сетке. Сильные кольца образуют грани тайлинга, используемые для построения ТПП на следующем шаге алгоритма. Рассматриваем только сильные кольца, так как их набор содержит наибольшее количество колец и,

следовательно, обеспечивает наибольшее количество поверхностей для заданной симметрии сетки.

3. Перебираются все варианты, созданные путем удаления сильных колец из полученного набора, и для каждого таким образом полученного подмножества колец проверяются условия, описанные в разделе 3.2. Все полученные подмножества колец, которые удовлетворяют условиям, образуют список потенциальных ТПП. Для каждого из этих подмножеств колец соответствующие лабиринтные сетки получаются из дуальной сетки путем разбиения ребер, проходящих через грани поверхности. Не для всякой атомной сетки поверхность может быть создана таким образом. Если поверхность не может быть создана для данной симметрии сетки, производится операция понижения симметрии, включающая в себя эквивалентные трансляции, эквивалентные классы и общие подгруппы пространственной группы сетки с точностью до определенного индекса, зависящего от сложности структуры. Пункт 2 применяется к сетке пониженной симметрии повторно. Строго говоря, количество таких копий с низкой симметрией бесконечно, если индекс подгруппы неограничен; следовательно, этот шаг не гарантирует создания всех возможных поверхностей, но он обеспечивает генерацию всех поверхностей с заданным уровнем симметрии.
4. Для каждой потенциальной ТПП определяются топология лабиринтовых сеток, род сеток, топология колец Хопфа (рис. 3.6д) и некоторые другие топологические признаки. Для идентификации топологий мы использовали топологические инварианты: TS, Node, CS, ES, VS (см. раздел 1.2), рассчитанные в ADS ToposPro, и набор таких инвариантов для всех известных периодических сеток [116]. Данный набор представлен в базе данных TTD (Topological Types Database, <https://topospro.com/databases/ttd/>) и насчиты-

вает более 800 тысяч уникальных топологических типов [47; 117; 118].

5. Рассчитанные топологические дескрипторы применяются для определения изоморфности построенной ТПП к известным ТПМП. То есть выясняется является ли полученная поверхность уникальной или уже известной, сбалансированной или несбалансированной.

Работоспособность развитого в диссертации алгоритма была проверена на кристаллах цеолитов из базы данных IZA [119].

### **3.4 Анализ полученного набора трёх-периодических поверхностей**

С использованием разработанных в диссертации алгоритмов было получено 98 ТПП, основанных на цеолитах. Были рассчитаны их топологические дескрипторы и было обнаружено 55 различных топологических классов поверхностей. 12 поверхностей оказались изоморфными уже известным ТПМП, однако 4 из 98 являются абсолютно новыми ТПМП. 39 поверхностей не являются минимальными, но также относятся к ТПП. Пример рассчитанных топологических дескрипторов для четырех новых ТПМП представлен в табл. 3.1, описание использованных дескрипторов представлено в разделе 1.2. Полная таблица рассчитанных дескрипторов представлена в приложении Б.

Таблица 3.1

Топологические дескрипторы для новых ТППП, полученных в диссертации

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	Пространственная группа сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
FRA	FRA_2	*11FRA	11	4a,4b,4c,4d, 4e,6a,6d,6f, 6h,6j,6l	P-3m1	(6 <sup>6</sup> -c)	3,4,4,4,5T62; 3,4,4,4,5T62	B
IFY	IFY_1	*7IFY	7	4a,4d,6a,8c	P4/mbm	(5,6,7, 8 <sup>3</sup> , 10 <sup>2</sup> ,12,16-c)	mot; fsc	NB
LTL	LTL_2	*5LTL	5	4a,4b,4c,8d	P6/mmm	(4,6 <sup>3</sup> ,12,24-c)	tfz-d; tfz	NB
TSC	TSC_2	*11TSC	11	4a,4c,4d,6b, 6c,8a	Fm-3m	(4 <sup>2</sup> ,6,12,24,28-c)	tbo; wzz	NB

Для определения, является ли сгенерированная поверхность изоморфной к существующим ТПМП, в диссертации использовались следующие критерии:

1. Сгенерированная поверхность должна обладать парой дуальных лабиринтовых сеток (ПДЛС).
2. Если ПДЛС самодуальна, тогда ТПП изоморфна некоторой сбалансированной ТПМП.
3. Если ПДЛС взаимнодуальна, тогда ТПП изоморфна некоторой несбалансированной ТПМП.
4. Род  $g$  ПДЛС совпадает с родом поверхности ТПП.

Критерии 1-3 строго не доказаны, но являются справедливыми для всех известных ТПМП, что неоднократно обсуждалось в литературе (см. например [59; 91]). Данные критерии являются необходимыми условиями минимальности для ТПП, полученных на основе тайлинга атомной сетки. Поверхности, представленные в табл. 3.1 соответствуют представленным критериям, но не имеют аналога среди всех существующих ТПМП, следовательно, они являются новыми трёх-периодическими минимальными поверхностями.

### 3.5 3D печать трёх-периодических поверхностей

Для работы с ТПП и ТПМП в диссертации разработан программный комплекс *Rough 3D* [138; 141; 147; 139]. Данное ПО позволяет преобразовывать извлеченные из *ToposPro* каркасы, сохраненные в формате *.t3g*, в формат *.stl* – широко используемый формат для хранения трехмерных моделей объектов. Этот формат является наиболее подходящим для печати этих каркасов на 3D-принтерах. Подробнее о разработке программы рассказывается в главе 4.

Для наглядного представления ТПП с помощью методов 3D печати было изготовлено несколько образцов. Примеры представлены на рис. 3.7

— 3.9. Образцы, представленные на рис. 3.8 и 3.9, использовались для проведения численных экспериментов по расчету механических свойств пористых материалов, основанных на трёх-периодических поверхностях. Результаты проведенного эксперимента описываются в разделе 4.7 и работе [139].

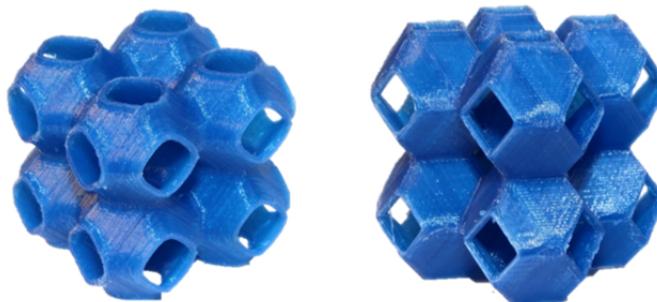


Рис. 3.7 — Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита SOD. Поверхность слева была сглажена, два раза транслирована по осям  $X, Y, Z$  и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D

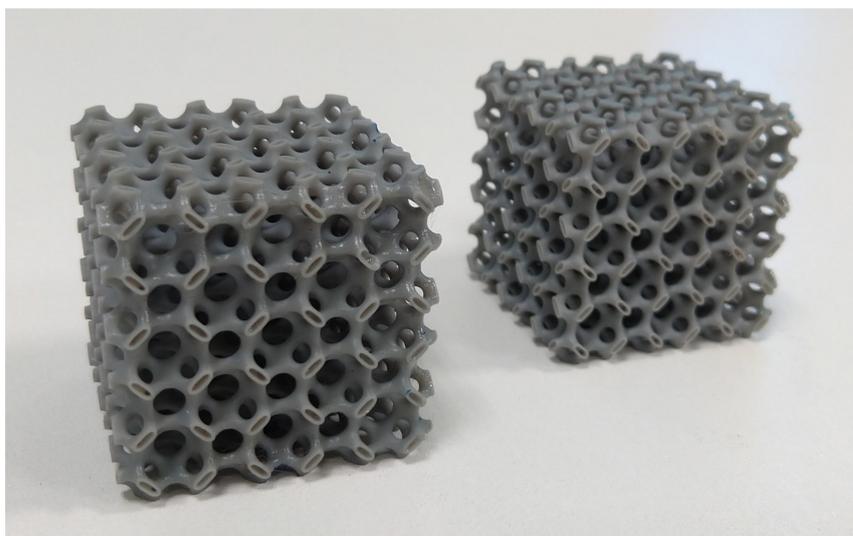


Рис. 3.8 — Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита TSC. Поверхность была сглажена, три раза транслирована по осям  $X, Y, Z$  и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D

Пористые структуры исследуемые в диссертации [138; 139] представлены на сайте в сети Интернет Porous 3D (<https://p3d.topcryst.com/>).

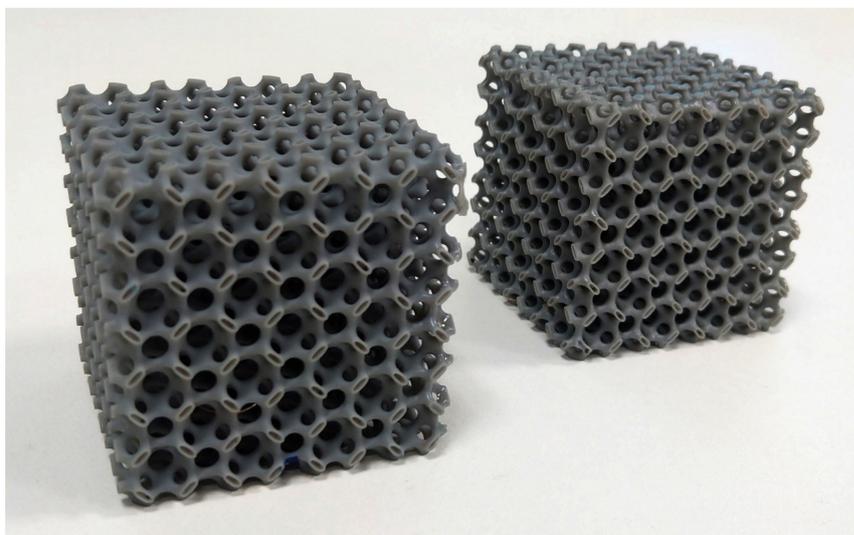
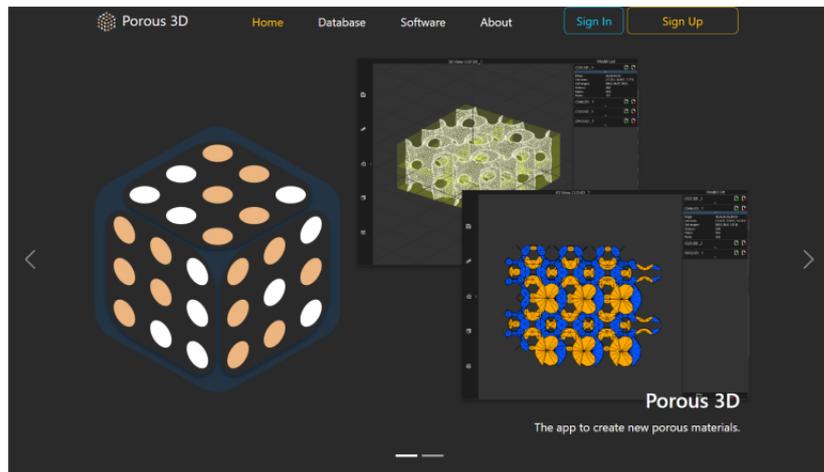


Рис. 3.9 — Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита TSC. Поверхность была сглажена, четыре раза транслирована по осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D

Отображения страниц сайтов представлены на рис. 3.10 — 3.12. На рисунке 3.10 изображена главная страница веб-сайта Porous 3D, на рисунке 3.11 список поверхностей представленных на сайте, в открытом доступе, а также пример страницы с данными о материале на основе цеолита SOD (рис. 3.12).



### Latest news

#### 📄 Porous 3D Demo 1.0.1

Feb 28, 2023 by [Porous 3D Team](#)

Release of Version 1.0.1

This update brings new features and minor bug fixes.

[Read more ...](#)

#### 📄 Thermal properties of several porous materials based on TPMSs

Dec 01, 2023 by [Porous 3D Team](#)

We present thermal properties of MER, ATN, BCT,SAS, RHO, LTA, JSW, TSC, NPT based porous materials.

[Read more ...](#)

#### 📄 Mechanical properties of several porous materials based on TPMSs

Dec 01, 2023 by [Porous 3D Team](#)

Рис. 3.10 — Главная страница сайта базы данных, размещенной в сети Интернет по адресу <https://p3d.topcryst.com/>

Surface	Space Group	Rings	Net topology	Tiling
JSW <sup>🔗</sup>	Pbca	4a, 4b, 4c, 6c, 6d	pcu; pcu	JSW_1
ATN <sup>🔗</sup>	I4/mmm	4a, 8b	pcu; pcu	ATN_1
BCT <sup>🔗</sup>	I4/mmm	8c	pcu; pcu	BCT_1
LTA <sup>🔗</sup>	Pm-3m	4b, 6b	pcu; pcu	LTA_1
MER <sup>🔗</sup>	I4/mmm	4c, 8a, 8c	nbo; bcu	MER_2
RHO <sup>🔗</sup>	Im-3m	4b, 6a, 8a	ftw; ftw	RHO_3
SAS <sup>🔗</sup>	I4/mmm	4a, 4b, 6a	pcu; pcu	SAS_1
SOD <sup>🔗</sup>	Im-3m	6a	pcu; pcu	SOD_1
AWW <sup>🔗</sup>	P4/nmm	4c, 6a, 6b, 8c	4,8T10; 4,8T10	AWW_2
CGF <sup>🔗</sup>	C2/m	4a, 4b, 6d, 8a	pcu; pcu	CGF_1
FRA <sup>🔗</sup>	P-3m1	4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 6a, 6d, 6f, 6h, 6j, 6l	3,4,4,4,5T62; 3,4,4,4,5T62	FRA_2
HEU <sup>🔗</sup>	C2/m	4a, 5b, 5c, 8a	pcu; pcu	HEU_1
IFY <sup>🔗</sup>	P4/mbm	4a, 4d, 6a, 8c	mot; fsc	IFY_1
LTL <sup>🔗</sup>	P6/mmm	4a, 4b, 4c, 8b	hex; bnn	LTL_1
NPT <sup>🔗</sup>	Pm-3m	8a, 8b	reo; reo-d	NPT_1
TSC <sup>🔗</sup>	Fm-3m	4a, 4c, 4d, 6b, 6c, 8a	tbo; wzz	TSC_2

Рис. 3.11 — Список поверхностей в открытом доступе, представленный на сайте <https://p3d.topcryst.com/>

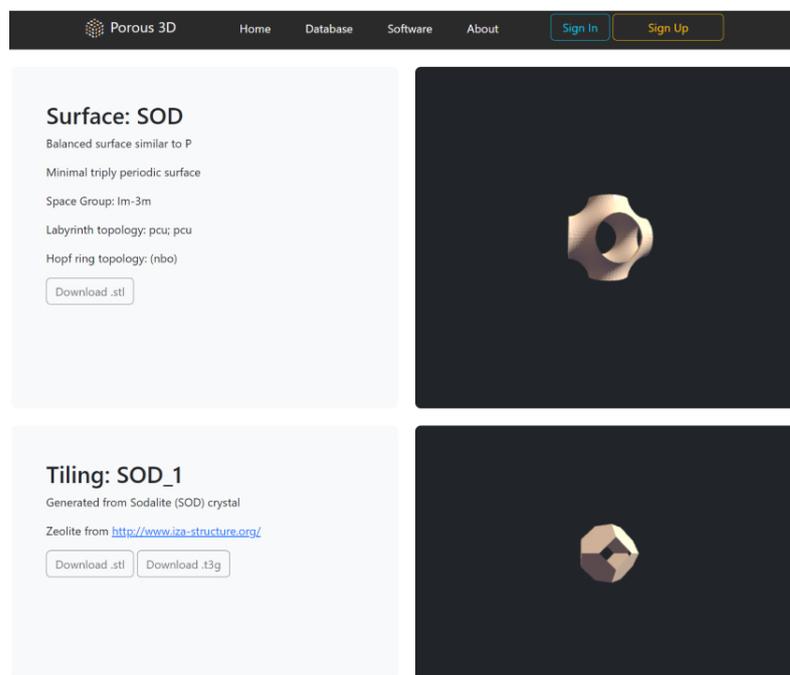


Рис. 3.12 — Пример страницы базы данных в сети интернет для материала, основанного на цеолите SOD

#### 4 Разработка программного комплекса для создания пористых материалов на основе трёх-периодических поверхностей

На основе сгенерированных в диссертации ТПП (глава 3, приложение Б) могут быть построены пористые структуры, которые в настоящее время, в частности, широко используются для создания композиционных материалов [120; 121].

Для создания пористых материалов с помощью описанных выше методов вычислительной геометрии и топологии был разработано несколько версий программного комплекса, кратко описанного в разделе 3.5 в части, касающейся построения поверхностей. Программный комплекс позволяет преобразовывать извлеченные из ToposPro каркасы, в данном случае каркасы ТПП, сохраненные в формате .t3g (рис. 4.1), в формат .stl – общепринятый формат для хранения трехмерных моделей объектов, который позволяет использовать все существующие методы 3D печати [122; 123]. Существует два общепризнанных формата .stl файлов:

бинарный (Листинг 4.1);

##### Листинг 4.1 Формат .stl binary

```

UINT8 [80] - заголовок; // обычно игнорируются,
// используются для записи информации для модели
UINT32 - число треугольников в модели;
// для каждого треугольника
REAL32 [3] - нормальный вектор;
REAL32 [3] - координаты вершины №1;
REAL32 [3] - координаты вершины №2;
REAL32 [3] - координаты вершины №3;
// для каждого треугольника
UINT16 - количество атрибутивных битов; // обычно 0
// конец файла

```

текстовый, т.н. ASCII (Листинг 4.2).

#### Листинг 4.2 Формат .stl ASCII

```

solid name - заголовок // name может быть опущено
// для каждого треугольника
facet normal n\_i, n\_j, n\_k
    outer loop
        vertex v1\_x, v1\_y, v1\_z
        vertex v2\_x, v2\_y, v2\_z
        vertex v3\_x, v3\_y, v3\_z
    endloop
endfacet
// для каждого треугольника
endsolid name
// конец файла

```

Информация об объекте хранится как список треугольников, которые описывают его поверхность, и их нормалей. Этот формат является наиболее подходящим для печати этих каркасов на 3D-принтерах. Каркас, построенный с помощью ToposPro, представляет собой набор граней (колец) разного типа. Каждое кольцо – это набор точек с координатами вершин данного кольца в трехмерном пространстве. Согласно формату .t3g, как это показано на рис. 4.1, строка 1 содержит название, извлеченного каркаса и все уникальные кольца атомов. Строка 2 и 3 - параметры атомной ячейки: длина, ширина, и высота ограничивающего параллелепипеда, а также углы его наклона относительно осей X, Y, Z. Строка 4 содержит ключевое слово RING и тип кольца. Строки с 5 по 8-ю описывают координаты атомов, составляющих кольцо. Оставшиеся строки аналогичны строкам с 4 по 8-ю для всех оставшихся колец.

```

1 MER: 3D surface formed by rings: ◆ 4c, ◆ 8a, ◆ 8c
2 14.09200 (a) 14.09200 (b) 9.95400 (c)
3 90.00 (α) 90.00 (β) 120.00 (γ)
4 RING 4 c
5 0.61060 0.76710 0.65500
6 0.76710 0.61060 0.65500
7 0.76710 0.61060 0.34500
8 0.61060 0.76710 0.34500
9 ...

```

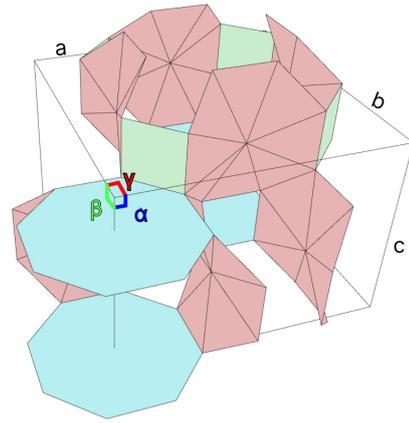


Рис. 4.1 — Пример содержания файла .t3g для поверхности, построенной на цеолите MER

#### 4.1 Алгоритм триангуляции поверхностей

Для соответствия общепризнанным требованиям формата STL в диссертации разработан алгоритм триангуляции [147] полученного из ToposPro каркаса. Разработанный алгоритм выполняется на шаге импорта данных из формата .t3g, чтобы все последующие операции при работе с импортированной моделью каркаса также соответствовали требованиям формата .stl, описанными выше. Для определения направления нормалей каждой грани каркаса необходимо найти геометрические центры каждой из его граней. Используя рассчитанные геометрические центры, разбиваем каждую грань на треугольники, как показано на рис. 4.2. Листинг кода алгоритма триангуляции представлен в приложении В.1.

Каждый из полученных треугольников является полигоном стереолитографической поверхности. Построенный алгоритм создает  $n$ -ое количество треугольников, где  $n$  – количество сторон в кольце. Согласно теореме триангуляции возможное количество разбивающих треугольников должно быть больше или равно  $n - 2$ , а значит созданный алгоритм ей не противоречит. Может показаться, что разбиение на большее количество треугольников, чем это необходимо согласно теореме триангуляции, является недостатком предложенного алгоритма. Но, учитывая особенно-

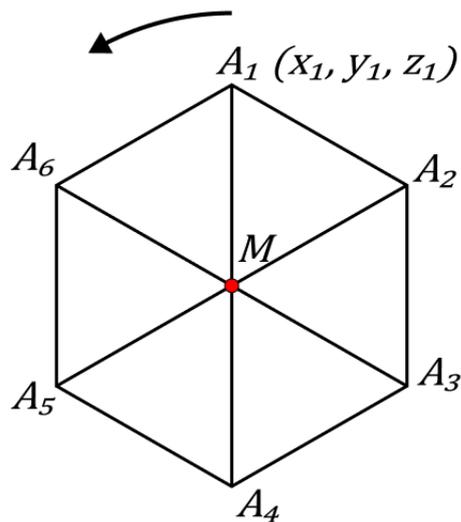


Рис. 4.2 — Пример обхода кольца атомов для триангуляции

сти описанного ниже в разделе 4.4 алгоритма сглаживания, это является преимуществом. Данный факт связан с тем, что, чем больше точек имеет поверхность, тем точнее алгоритм сглаживания минимизирует абсолютную величину средней кривизны. Разработанный в диссертации алгоритм триангуляции не нарушает также требования формата `.stl`, кроме отсутствия толщины модели, в связи с чем был разработан алгоритм наращивания толщины, описанный в разделе 4.3.

## 4.2 Алгоритм трансляции элементарной ячейки поверхности

Для построения бесконечной трёх-периодической поверхности в диссертации разработан алгоритм трансляции элементарной ячейки поверхности [138; 147; 139]. Стоит заметить, что ограничивающий многогранник и элементарная ячейка (см. раздел 1.2) не всегда совпадают между собой, что усложняет процесс трансляции каркасов. После преобразования в формат `.stl` мы работаем в прямоугольной системе координат, и для построения бесконечной трёх-периодической поверхности необходимо сшить края элементарных ячеек. Для выполнения данной операции в предложенном алгоритме создается копия начальной элементарной ячейки и совершается параллельный перенос данной копии на необходимую длину.

Параллельный перенос в прямоугольной системе координат  $X, Y, Z$  выражается аналитически при помощи специально построенной матрицы (4.1). Опишем процедуру трансляции.

Пусть  $S$  это элементарная ячейка ТПП, которую необходимо транслировать, и  $S(p_i)$  точка, принадлежащая данной элементарной ячейке. Для трансляции элементарной ячейки может быть построена матрица  $T$ , матричные элементы которой зависят от параметров элементарной ячейки ТПП:

$$T = \begin{pmatrix} a & b \cdot \cos(\gamma) & c \\ a \cdot \cos(\beta) & b & c \cdot \cos(\alpha) \\ a \cdot \cos(\alpha) & b \cdot \cos(\beta) \cdot \cos(\gamma) & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} t_X \\ t_Y \\ t_Z \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

где  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  - параметры элементарной ячейки, представленные на рис. 4.1.

Тогда, используя данную матрицу, мы можем описать трансляцию  $S$  с помощью следующих выражений:

$$\begin{aligned} t_X &: \sum_0^n S(p_i) + nt_X \\ t_Y &: \sum_0^n S(p_i) + nt_Y \\ t_Z &: \sum_0^n S(p_i) + nt_Z \end{aligned} \quad (4.2)$$

где  $n$  - заданное пользователем количество ячеек, полученное после транслирования.

Пример трансляции элементарной ячейки поверхности, основанной на цеолите MER, представлен на рис. 4.3. Реализация алгоритма трансляции на языке Python, представлена в приложении В.2.

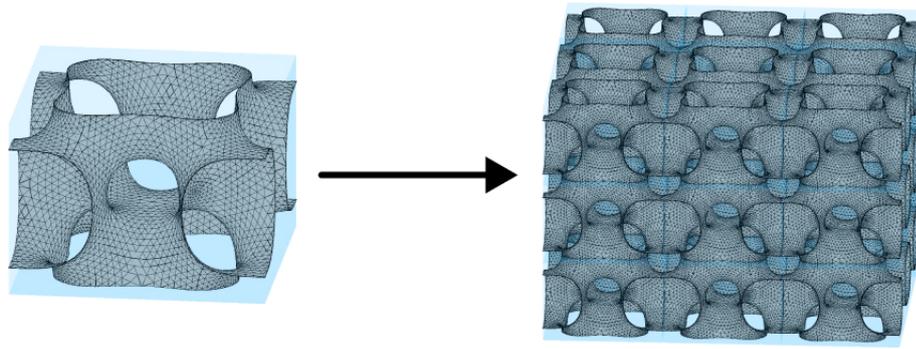


Рис. 4.3 — Пример трансляции элементарной ячейки поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка

### 4.3 Алгоритм наращивания толщины поверхности

Для 3D-печати модель на основе ТПП должна обладать некоторой толщиной [138; 147; 139]. Наивное наращивание толщины для сложных ТПП может привести к образованию пустот, отверстий, испорченных граней или областей самопересечения в получающемся 3D объекте. Такого рода дефекты недопустимы в 3D печати. В связи с этим для придания соответствующей модели заданной толщины в диссертации написан алгоритм, схематично представленный на рис. 4.4.

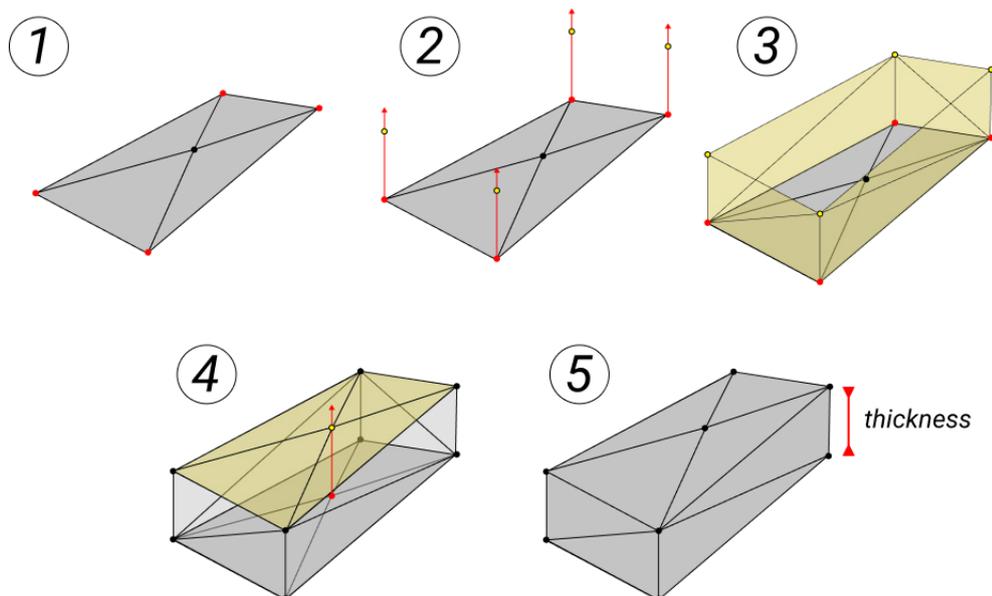


Рис. 4.4 — Схематичное изображение шагов алгоритма наращивания толщины

Алгоритм включает в себя следующие шаги:

1. Находим все точки, которые лежат на границе модели, копируем значения их индексов в массиве всех точек.
2. Рассчитываем векторы перемещения, коллинеарные векторам нормалей заданных в точках, найденных на шаге 1. Длины данных векторов равны расстоянию, равному задаваемой толщине. Создаем копии точек по записанным ранее индексам с координатами, смещенными на вектор перемещения.
3. Создаем новые грани на основе новых точек.
4. Строим грани необходимые для обеспечения замкнутого объема поверхности.
5. Получаем поверхность с заданной толщиной.

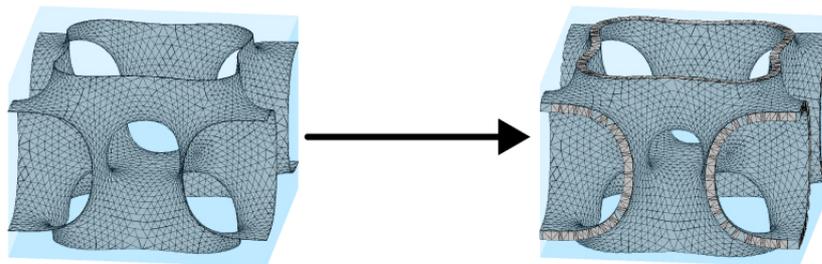


Рис. 4.5 — Пример добавления толщины поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка

Одним из недостатков развитого алгоритма является возможное наложение полигонов друг на друга, что недопустимо форматом .stl. Чтобы избежать этого установлены следующие искусственные ограничения на толщину:

1. Нарастивание толщины происходит снаружи.
2. Нарастивание толщины ограничено некоторым значением, вычисляемым с помощью анализа максимально возможных толщин для данной поверхности.
3. Процесс нарастивания толщины контролируется пользователем.

Пример добавления толщины поверхности, основанной на цеолите MER, представлен на рис. 4.5. Реализация алгоритма на языке Python, описана в приложении В.3.

#### 4.4 Алгоритм сглаживания

Поверхность, полученная в подходе, развиваемом в диссертации, после триангуляции каркаса извлеченного из ToposPro, представляет собой кусочно-плоскую поверхность и требует сглаживания. При создании процедуры сглаживания в диссертации решена проблема расчета средней кривизны для триангулированных поверхностей и способ минимизации средней кривизны.

В настоящее время определено множество методологий сглаживания треугольных сеток [124], которые можно разделить на две основные группы: подходы, основанные на методе Лапласа, и подходы, основанные на оптимизации некоторых целевых функций. Методы Лапласа предполагают усреднение метрики элементов сетки. Данный метод используется в итерационных процессах сглаживания. Основная идея метода заключается в использовании дискретного варианта лапласиана - оператора, вычисляющего разность между значением позиции текущей вершины и средним значением позиций соседних вершин. Методы, основанные на оптимизации, предполагают минимизацию или максимизацию целевой функции, например, поверхностной энергии, для достижения желаемого результата. Хотя сглаживание по методу Лапласа эффективно с точки зрения вычислений, оно не обеспечивает сохранения качества сетки. Этот метод может нарушить правила 3D-печати и привести к созданию несвязности в модели. Например, к появлению промежутков, пустот или перекрытий, представляющих собой виртуальные трехмерные геометрические объекты, которые физически невозможны. С другой стороны, алгоритмы, основанные на оптимизации, должны включать в целевые функции различные показатели качества сетки, которые необходимо соответствующим образом контролировать.

Разработанный в диссертации алгоритм сочетает методы сглаживания на основе Лапласа и оптимизации средней кривизны поверхности

[138; 147; 139]. Так как поверхность задана плоскими треугольниками, то для вычисления средней кривизны используется теория нормальных циклов дифференциальной геометрии [125]. Разработанный алгоритм, подробно описанный ниже, основан на следующем критерии - модуль разности между максимальным и минимальным значениями средних кривизн, рассчитанных во всех вершинах сетки поверхности, должен быть минимальным. Опишем развитый в диссертации алгоритм сглаживания реализованный на языке Python.

Алгоритм сглаживания:

$smooth(mesh, max\_angle = 180^\circ, iterations, n = 1)$ , где  $mesh$  - переменная, содержащая несглаженную поверхность,  $max\_angle$  - значение двугранного угла, которое должно соответствовать необходимому значению минимальной кривизны, например, чтобы кривизна была равна нулю, значение угла должно быть равно  $180^\circ$ ;  $iterations$  - число операций пересчета координат вершин, для которых смежный угол не равен  $max\_angle$ , а  $n$  - число разбиений полигонов.

1. Рассчитаем  $\Delta H_1 = |H_{max} - H_{min}|$ , где  $H_{max}$  и  $H_{min}$  максимальное и минимальное значение средней кривизны в модели, согласно подразделу 4.4.1.
2. Поделим полигоны несглаженной поверхности на более мелкие  $n$  раз, как показано на рис. 4.6
3. Проведем поиск вершин смежных граней, для которых двугранный угол не равен  $max\_angle$ . Для проверки двух чисел с плавающей запятой  $a, b$  на равенство используется следующее условие:  $|a - b| \leq [atol + rtol \times |b|]$ , где  $rtol = 10^{-5}$  относительный допуск, а  $atol = 10^{-8}$  абсолютный допуск.
4. Пересчитаем координаты вершин таким образом, чтобы двугранный угол стал равен  $max\_angle$ .

5. Повторяем шаги 2 и 3 до тех пор, пока не достигнем значения *iterations* или все двугранные углы не станут равны *max\_angle*.
6. Рассчитаем  $\Delta H_2 = |H_{max} - H_{min}|$ . Если  $\Delta H_2 \leq \Delta H_1$ , тогда  $n = n + 1$ ,  $\Delta H_1 = \Delta H_2$  и возвращаемся к шагу 2. Если  $\Delta H_2 > \Delta H_1$ , тогда алгоритм возвращает сглаженную поверхность.

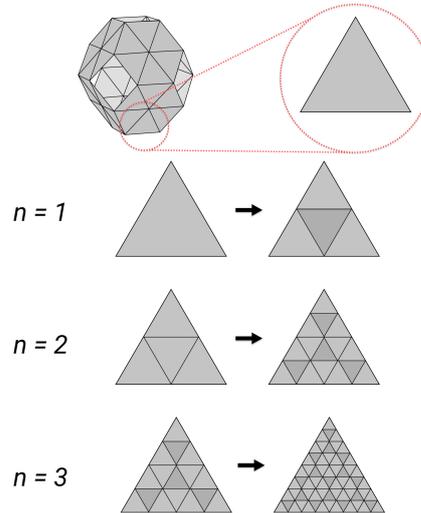


Рис. 4.6 — Пример разбиения полигонов поверхности при различных значениях  $n$

Процесс разбиения полигонов поверхности на более мелкие позволяет увеличить «разрешение» поверхности, что позволяет более точным образом контролировать значение средней кривизны поверхности. Пример работы алгоритма сглаживания представлен на рис. 4.7. Реализация алгоритма сглаживания на языке Python, представлена в приложении В.4.

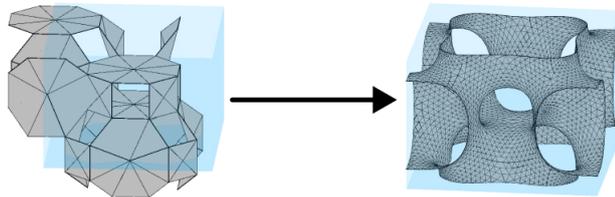


Рис. 4.7 — Пример сглаживания поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка

#### 4.4.1 Алгоритм расчета средней кривизны

Средняя кривизна  $H$  в вершине сетки, которой задается поверхность, оценивается как дискретная мера  $\Phi_B^H$  [125]:

$$\Phi_B^H = \sum_{(e \in E)} \text{length}(e \cap B) \beta(e), \quad (4.3)$$

где  $B$  - сфера с радиусом равным кратчайшему ребру в поверхности,  $E$  - набор грани  $e$ ,  $\beta(e)$  - угол между нормалью и фасетом.  $\beta(e) > 0$ , если  $e$  выпукла,  $\beta(e) < 0$  если вогнута.  $\text{length}(e \cap B)$  - длина кривой пересечения сферы  $B$  и грани  $e$  (рис. 4.8). Данный алгоритм реализован в программном пакете TriMesh [125; 126].

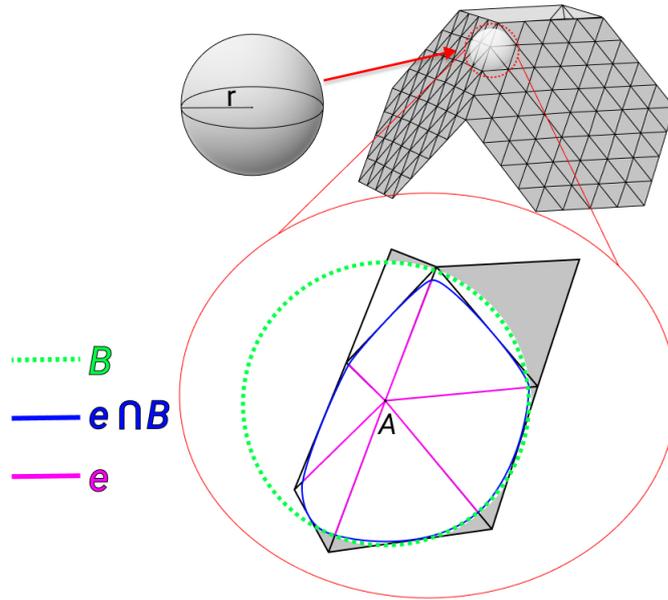


Рис. 4.8 — Вычисление дискретной средней кривизны в точке  $A$  поверхностной сетки алгоритма сглаживания. Сфера с зеленым пунктиром имеет радиус  $r$ , равный кратчайшему ребру сетки поверхности; фиолетовые линии показывают часть сетки поверхности с центром в точке  $A$ ; синие линии ограничивают соответствующую сглаженную часть поверхности

Для подтверждения работоспособности алгоритма расчета средней кривизны в диссертации был произведен численный эксперимент. Для подтверждения правильности вычисления значения средней кривизны рассматривались 120 экземпляров икосфер с разными радиусами  $r_{ico} \in [0.1, \dots, 12]$  мм. Средняя кривизна для сферы  $H = 1/R$  была рассчитана теоретически и численно с помощью алгоритма [125; 126]. На примере

икосферы с радиусом  $R = 0.1$  мм средняя кривизна при теоретическом расчете составляет очевидно  $H_{theor} = 10$  1/мм, а численный алгоритм дает  $H_{exp} = 10.000128$  1/мм. Часть расчета для 20 икосфер представлена в табл. 4.1. Таким образом, среднее отклонение от рассчитанной средней кривизны по алгоритму (4.3) оценивается в 0.01%.

Таблица 4.1

Расчет средней кривизны (1/мм) для 20 икосфер с различными радиусами (мм)

Значение $H$			
R	Теоретическое	Расчетное	Разница
0.1	10	10.000128	1.20E-05
0.2	5	5.000064	1.20E-05
0.3	3.(3)	3.333376	1.20E-05
0.4	2.5	2.500032	1.20E-05
0.5	2	2.000032	1.3E-05
0.6	1.(6)	1.666688	1.28E-05
0.7	1.428	1.428658	6.06E-05
0.8	1.25	1.249199	0.0006408
0.9	1.(1)	1.111061	4.51E-05
1	1	0.999959	4.1E-05
1.1	0.9(09)	0.908746	0.0003794
1.2	0.8(3)	0.833295	4.6E-05
1.3	0.769	0.769249	2.37E-05
1.4	0.714	0.714027	0.0003622
1.5	0.(6)	0.666636	4.6E-05
1.6	0.625	0.627276	0.0036416
1.7	0.588	0.590166	0.0032822
1.8	0.(5)	0.556464	0.0016352
1.9	0.526	0.527584	0.0024096
2	0.5	0.500731	0.001462

#### 4.4.2 Результаты работы алгоритма сглаживания. Сравнение с существующими решениями

На примере минимальной поверхности, полученной из цеолита SOD, проведем сглаживание описанным в разделе 4.4 алгоритмом. На рис. 4.9 представлены результаты расчета средней кривизны для несглаженной поверхности, полученной из цеолита SOD и его сглаженного варианта. Можно заметить, что кривизна на участках границ поверхности принимает значительно большие значения, однако благодаря разработанному алгоритму трансляции, значения средней кривизны при сшивании каркасов остаются близкими к нулю, как и должно быть для ТППП.

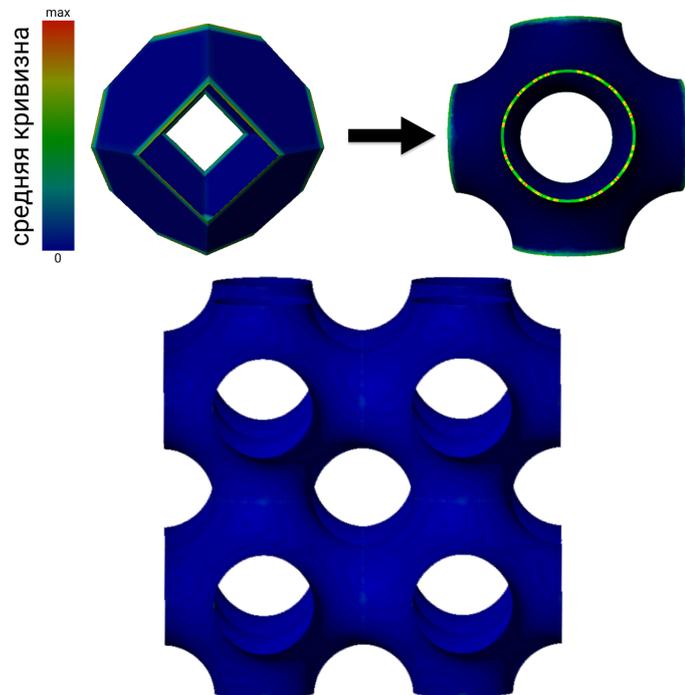


Рис. 4.9 — Визуальное представление минимизации средней кривизны после применения предложенного алгоритма сглаживания к поверхности SOD (вверху слева) с результирующей поверхностью нулевой кривизны (вверху справа); транслированная сглаженная трёх-периодическая поверхность SOD (внизу)

Примечательным фактом является то, что полученная после сглаживания поверхность как топологически, так и геометрически совпадает с  $P$  поверхностью по Алану Шоену [127]. Развитый в диссертации алго-

ритм сглаживания можно сравнить с алгоритмом программного комплекса Surface Evolver [128]. Сравнение проводилось на примере Р поверхности SOD (рис. 4.10).

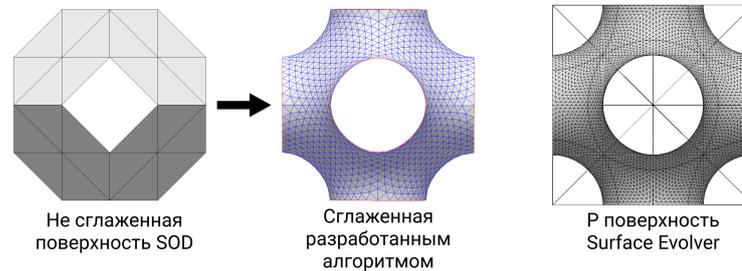


Рис. 4.10 — Сглаживание поверхности SOD с помощью разработанного в диссертации алгоритма и программного комплекса Surface Evolver. Числа аппроксимирующих точек равны 1850 и 6250, а стандартные отклонения средней кривизны от нуля, рассчитанные для всех точек, равны 0.00235 и 0.00209 соответственно

Таким образом, разработанный в диссертации алгоритм сглаживания дает результаты вполне сравнимые с результатами Surface Evolver, однако с меньшим количеством точек сетки поверхности. Кроме того, разработанный программный комплекс Porous 3D в отличие от Surface Evolver не требует дополнительной информации для выполнения сглаживания, но лишь файл полученный из ToposPro (см. рис. 4.1).

#### 4.5 Описание программного комплекса для создания пористых материалов и веб-сервиса

Разработанный программный комплекс Porous 3D является 3D редактором с возможностью создания ТПП на основе различных кристаллических структур. Программа предназначена также для создания и исследования пористых структур на основе ТПП, и для их 3D печати. Porous 3D может использоваться в лабораториях теоретического материаловедения и исследовательских лабораториях предприятий промышленного комплекса, исследующих пористые структуры в качестве

новых форм материалов. Функциональные возможности программы включают в себя инструменты создания, просмотра и сохранения 3D моделей, инструменты трансляции моделей вдоль координатных осей, инструменты сглаживания, на основе авторского алгоритма сглаживания; инструменты наращивания константной толщины для возможной печати моделей на 3D принтере.

Созданный в рамках диссертационной работы Rogous 3D представляет собой автономное программное обеспечение, написанное на высокоуровневом объектно-ориентированном языке программирования Python и Qt6 с использованием модульной парадигмы программирования. Программная реализация представляет собой набор отдельных модулей:

- модуль графического интерфейса - класс UI;
- модуль реализованных алгоритмов (Разделы 4.1 — 4.4) - класс Rogous;
- модуль 3D редактора - класс 3D.

Такой подход позволяет одновременную работу со множеством моделей с использованием многозадачности системы, так как инструкции класса Rogous, выполняются в отдельном потоке процесса приложения. Также описанным образом решаются проблемы отделения реализации от интерфейса, повышения расширяемости иерархий программы и компонентов доступа к данным, а также сокрытия деталей реализации от пользователя. Диаграмма классов программного обеспечения представлена на рис. 4.11.

Разработанный пользовательский интерфейс (рис. 4.12, 4.14, 4.16 и 4.17, 4.21-4.26, 4.27 и 4.28), реализованный в классе UI, включает в себя набор дополнительных функций, созданных для облегчения работы пользователя с моделями поверхностей. Такие инструкции далее будем называть функциональными возможностями графического интерфейса. Они включают в себя:

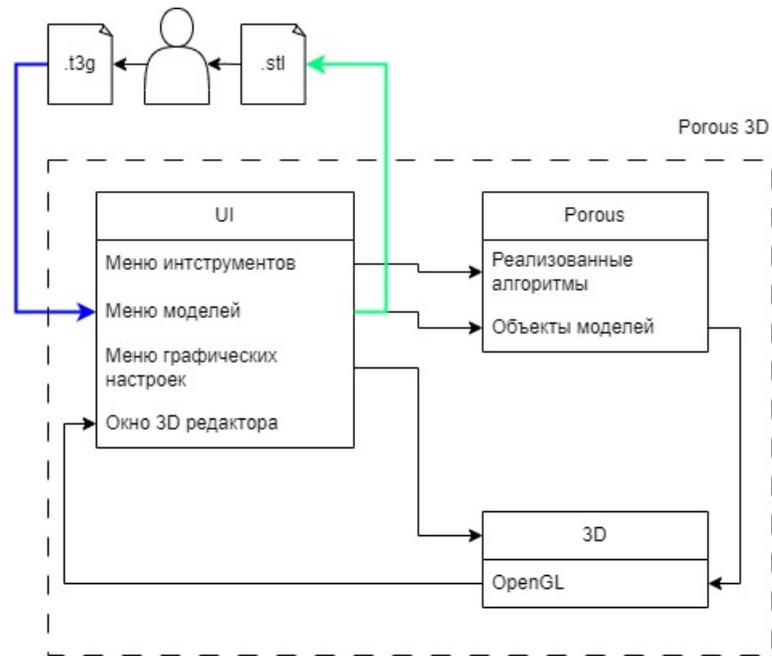


Рис. 4.11 — Структура программы Porous 3D

- возможность открытия файлов формата .t3g, полученные из ToposPro;
- возможность сохранения поверхностей в формате .stl;
- меню инструментов, где реализовано использование разработанных алгоритмов модуля Porous;
- меню моделей, т.е. список загруженных пользователем моделей, как объект одного из классов модуля Porous;
- визуальное отображение моделей, реализованное в модуле 3D;
- возможность настраивать визуальное отображение моделей.

Исследование производительности разработанных алгоритмов проводилось на 98 моделях [138], извлеченных из кристаллов цеолитов, полученных из базы данных IZA [119]. Для оценки эффективности алгоритмов оценивалось время выполнения и сложность. Один из самых фундаментальных инструментов для анализа временной и пространственной сложности алгоритма – нотация Big O (Big Omega) [129]. Для оценки затраченного времени на выполнение алгоритма использовалась библиотека timeit.

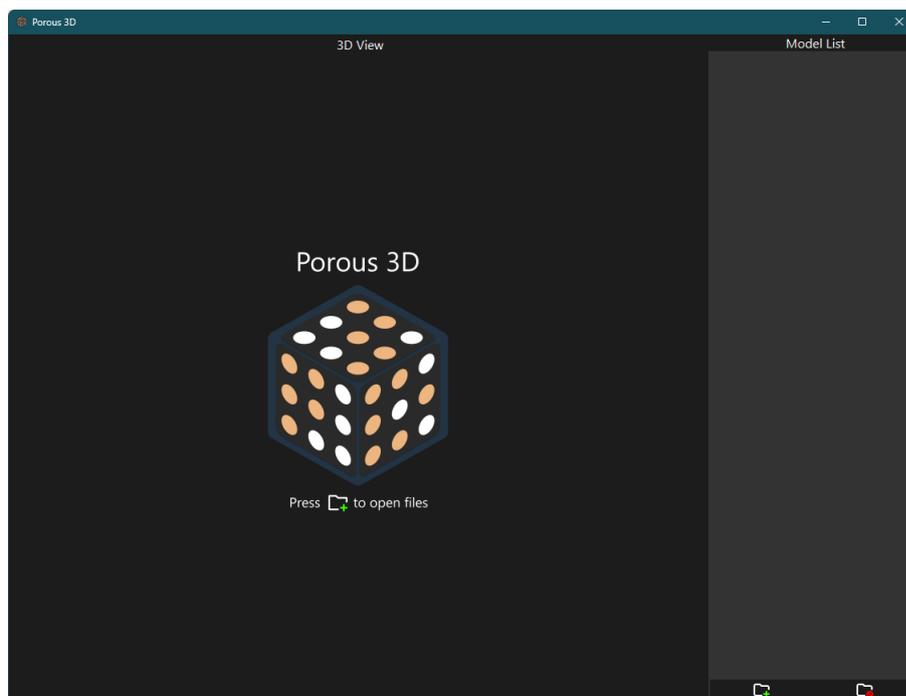


Рис. 4.12 — Главное окно программы Porous 3D

Инструкции открытия и сохранения поверхностей реализованы с помощью диалогового окна, которое позволяет пользователю выбрать файл поверхности для открытия или же сохранения в нужном формате .stl (рис. 4.13).

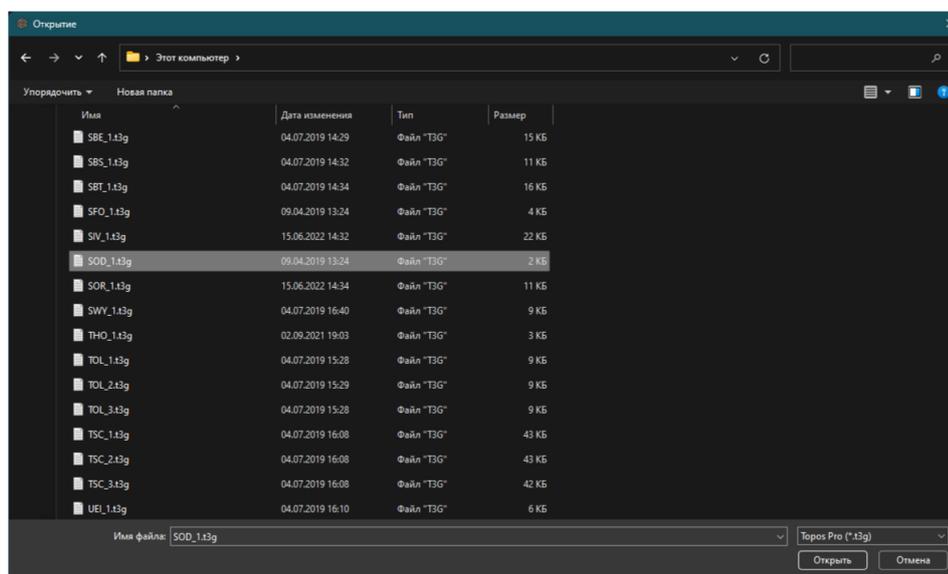


Рис. 4.13 — Диалоговое окно открытия файла .t3g, на примере цеолита SOD

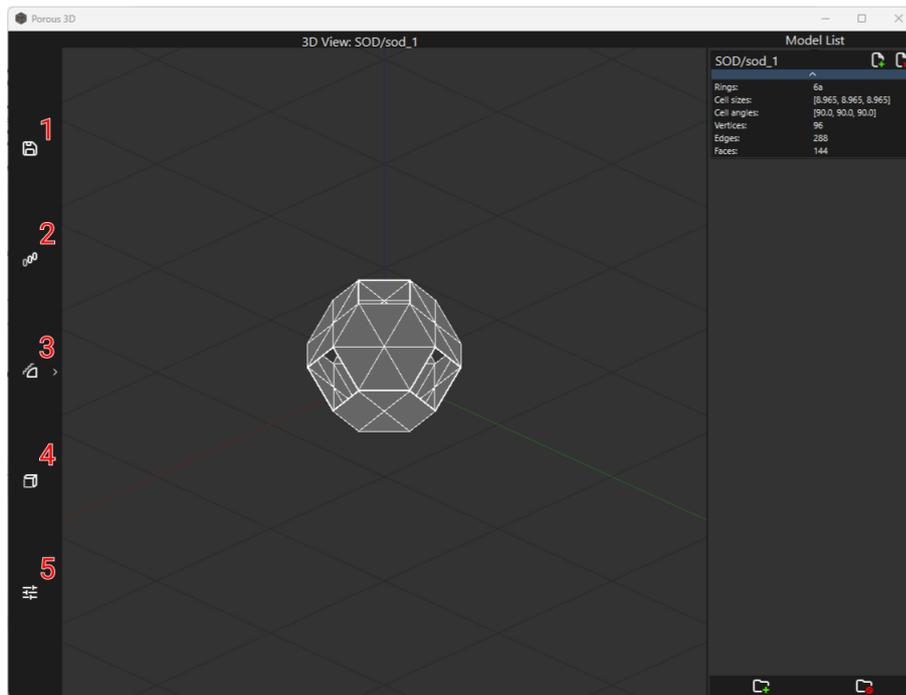


Рис. 4.14 — Главное окно программы Porous 3D, после открытия файла поверхности

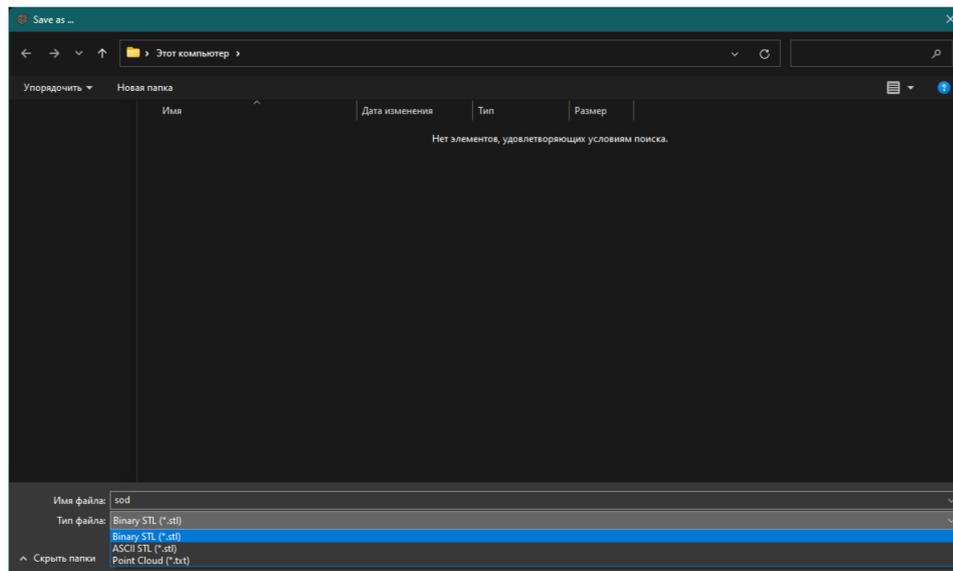


Рис. 4.15 — Диалоговое окно сохранения файла необходимого формата, на примере поверхности из цеолита SOD

На рис. 4.14 цифрами обозначены функциональные возможности меню инструментов, доступных пользователю:

1. Сохранение модели поверхности (рис. 4.15).
2. Трансляция поверхности (рис. 4.16 и 4.17). Пользователь задает необходимые значения для алгоритма трансляции, нажимает

кнопку, обозначенную 2.1, и либо принимает результат (кнопка 2.2), либо отклоняет его (кнопка 2.3). Результат трансляции представлен на рис. 4.17. Оценка сложности алгоритма представлена в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Оценка сложности алгоритма трансляции  
в соответствии с нотацией Big O [129]

Вариант	Сложность
Худший случай	$O(N \log N)$
В среднем	$O(N)$
Лучший случай	$O(1)$

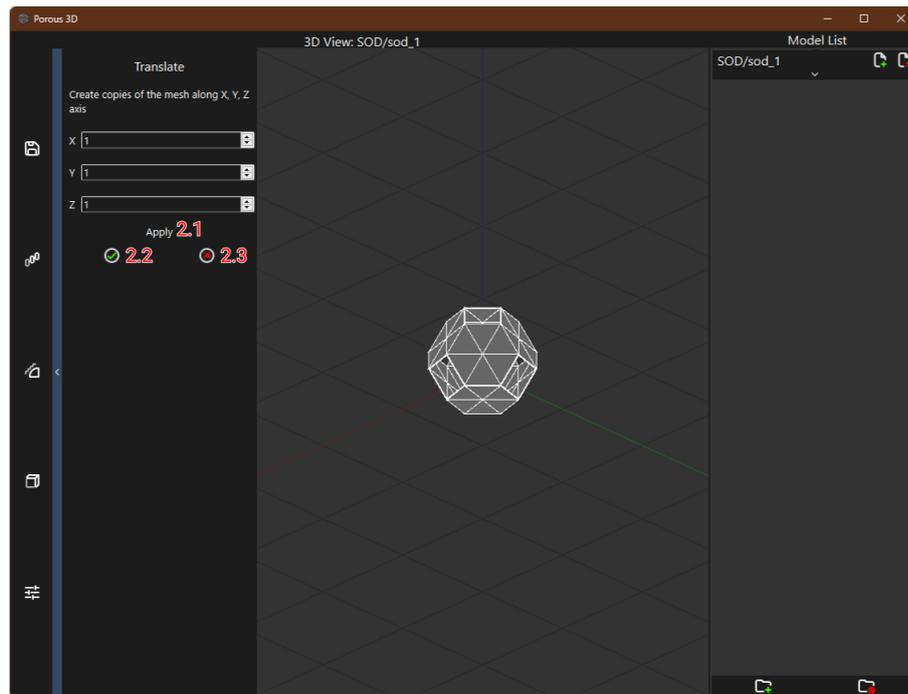


Рис. 4.16 — Меню процедуры трансляции поверхности на примере поверхности SOD

Время выполнения алгоритма трансляции зависит от количества трансляций, что наглядно показано на рис. 4.18, чем больше трансляций относительно выбранной оси, тем больше время выполнения алгоритма. Видно, что время выполнения алгоритма почти линейно возрастает в зависимости от количества точек модели.

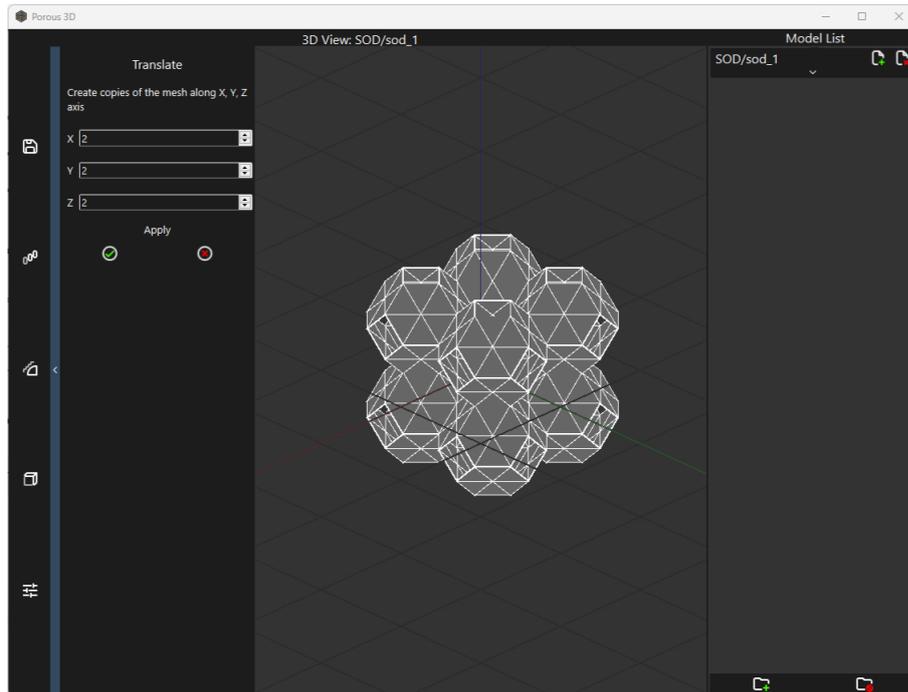


Рис. 4.17 — Пример поверхности после трансляции на примере SOD

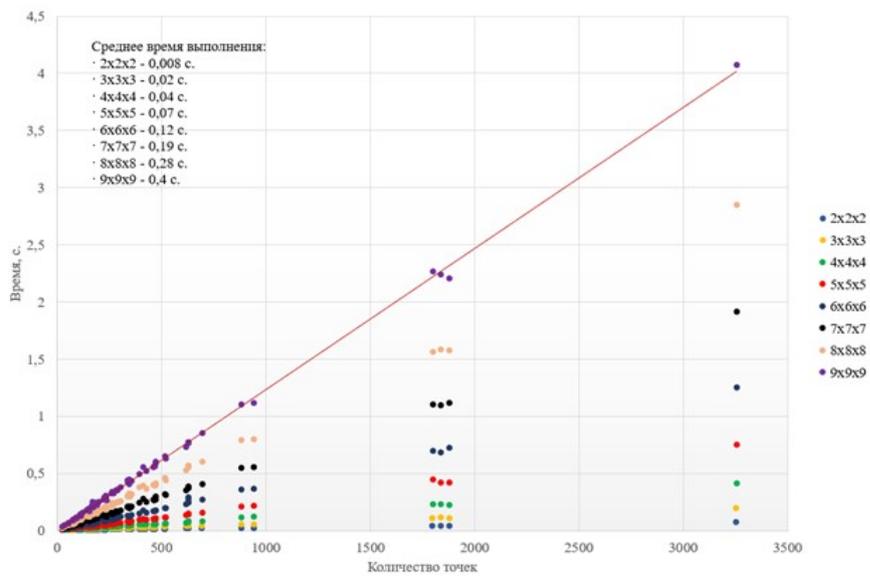


Рис. 4.18 — График зависимости времени выполнения алгоритма трансляции от количества точек модели и количества трансляций

3. Сглаживание поверхности (рис. 4.20 — 4.23). Пользователь задает необходимые значения параметров для алгоритма сглаживания (рис. 4.20), либо выбирает сглаживание для обеспечения минимальности поверхности (рис. 4.21). Для получения результатов пользователь совершает действия, аналогично описанным в предыдущем пункте (рис. 4.22 и 4.23). Оценка сложности алгоритма представлена в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Оценка сложности алгоритма сглаживания в соответствии с нотацией Big O [129]

Вариант	Сложность
Худший случай	$O(N^2)$
В среднем	$O(N \log N)$
Лучший случай	$O(N)$

Время выполнения алгоритма сглаживания зависит от количества операций сглаживания и количества разбиений, чем выше точность сглаживания, тем больше время выполнения алгоритма. Кроме того, время выполнения алгоритма зависит от количества точек модели. Тест времени выполнения алгоритма проводится при следующих параметрах:  $smooth(mesh, max\_angle = 180, iterations = 20, n = 3)$ . Данные параметры являются оптимальными для данной выборки моделей. Зависимость времени выполнения алгоритма от количества точек модели проиллюстрирована на рис. 4.19.

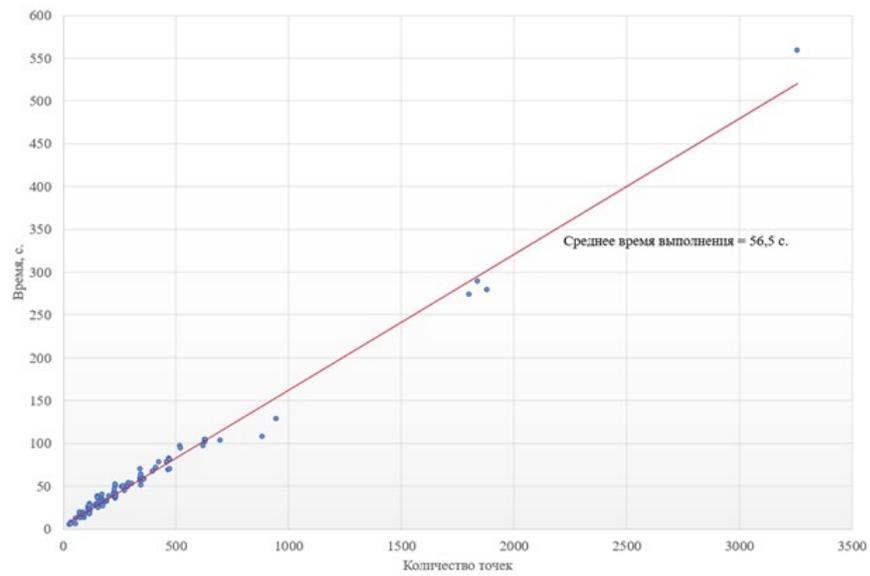


Рис. 4.19 — График зависимости времени выполнения алгоритма сглаживания от количества точек модели

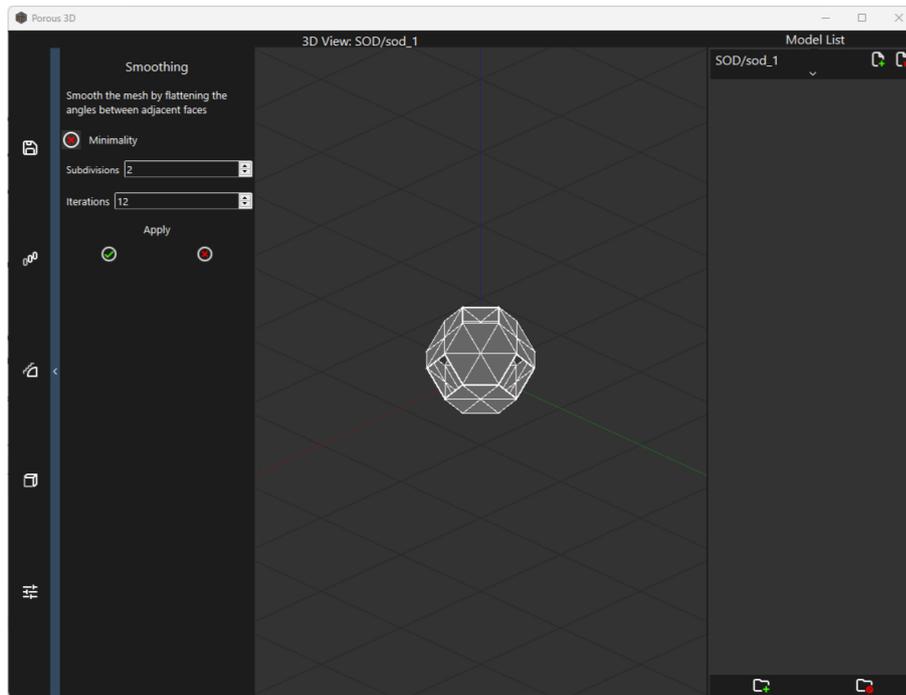


Рис. 4.20 — Меню сглаживания поверхности с выбором параметров алгоритма на примере поверхности SOD

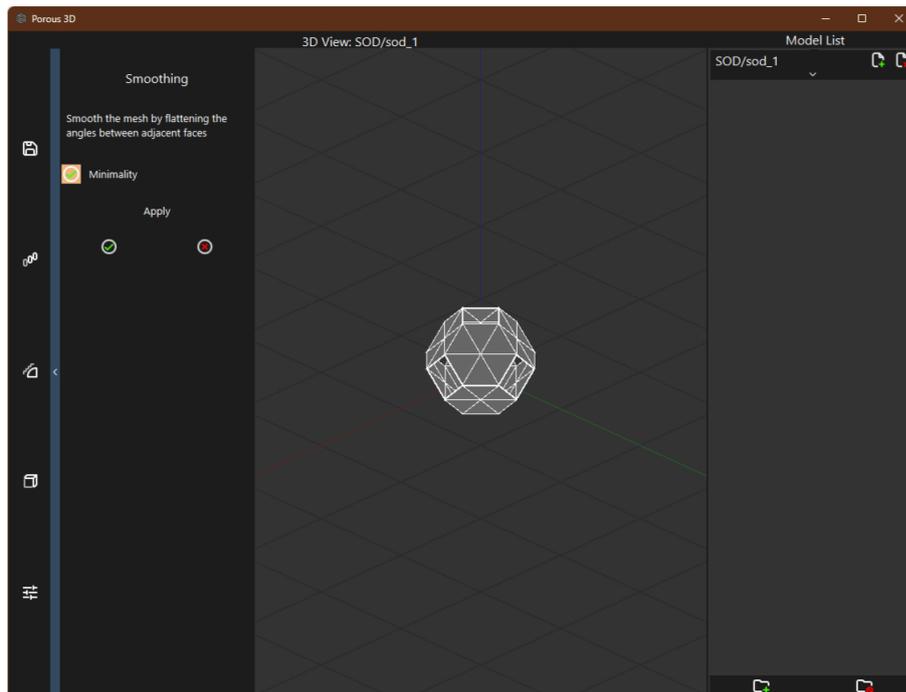


Рис. 4.21 — Пример трансляции поверхности с обеспечением минимальности на примере SOD

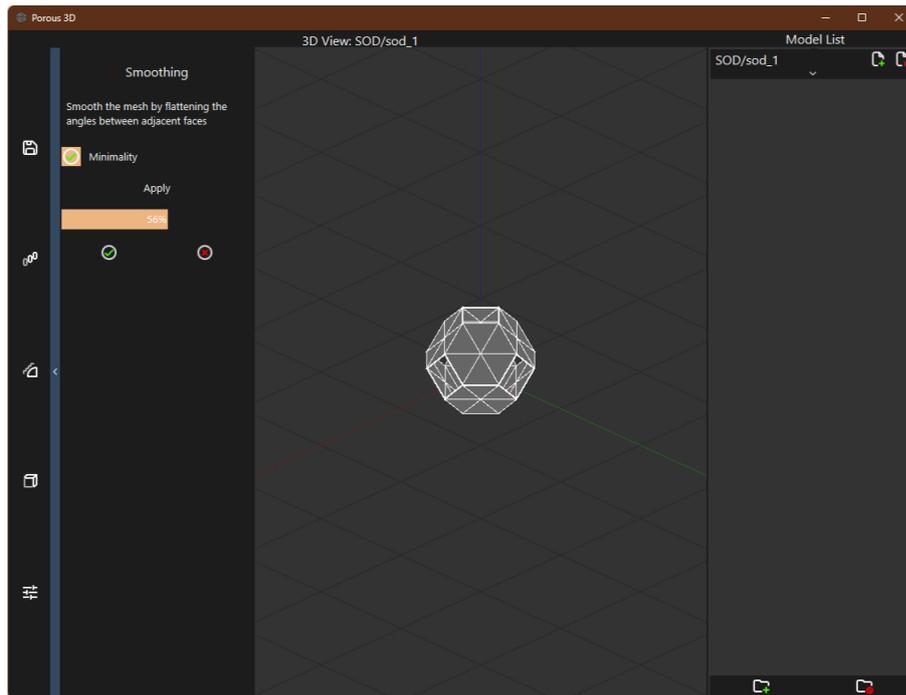


Рис. 4.22 — Пример выполнения сглаживания, на примере поверхности SOD. Прогресс сглаживания отображается с помощью полосы оранжевого цвета, где процентами отмечен объем выполненных расчетов

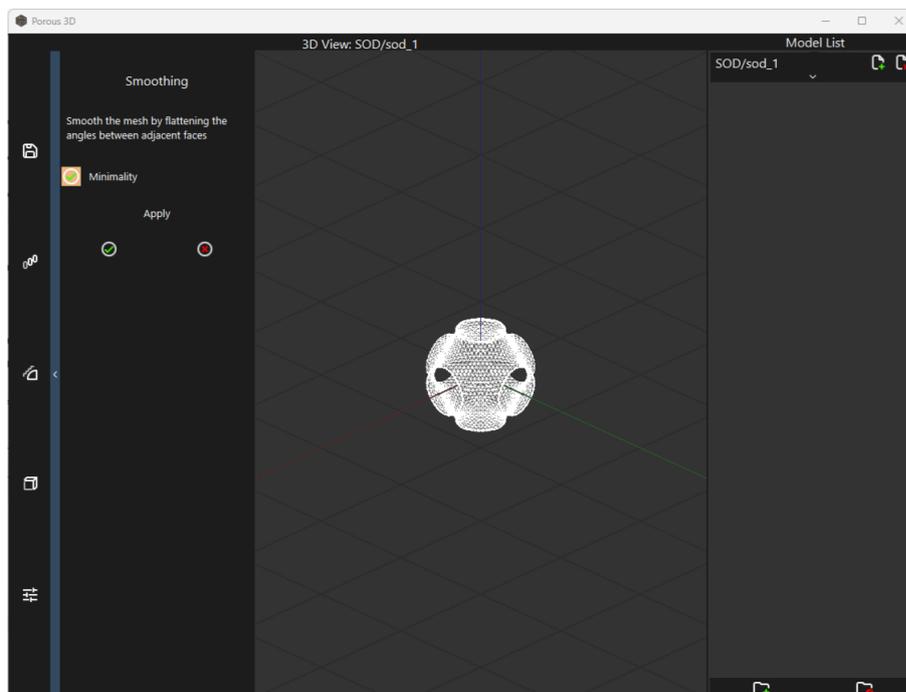


Рис. 4.23 — Пример поверхности после сглаживания, на примере SOD

4. Нарращивание толщины поверхности (рис. 4.25 и 4.26). Пользователь задает необходимые значения параметров для алгоритма наращивания толщины рис. 4.25. Для получения результатов пользователь совершает действия, аналогично описанным в предыдущем пункте рис. 4.26. Время выполнения алгоритма наращивания толщины зависит от количества точек модели и инвариантно по отношению к выбранной толщине (рис. 4.24). Оценка сложности алгоритма наращивания толщины представлена в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Оценка сложности алгоритма наращивания толщины в соответствии с нотацией Big O [129]

Вариант	Сложность
Худший случай	$O(N \log N)$
В среднем	$O(N)$
Лучший случай	$O(1)$

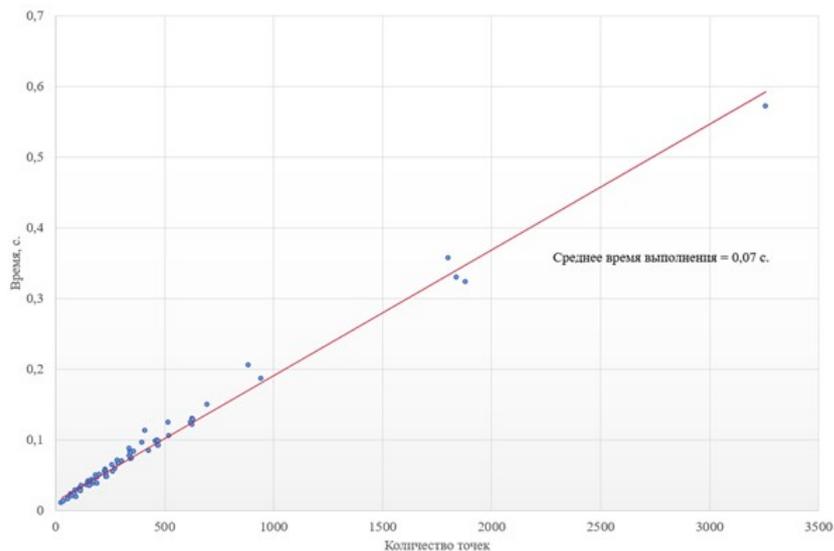


Рис. 4.24 — График зависимости времени выполнения алгоритма наращивания толщины от количества точек модели

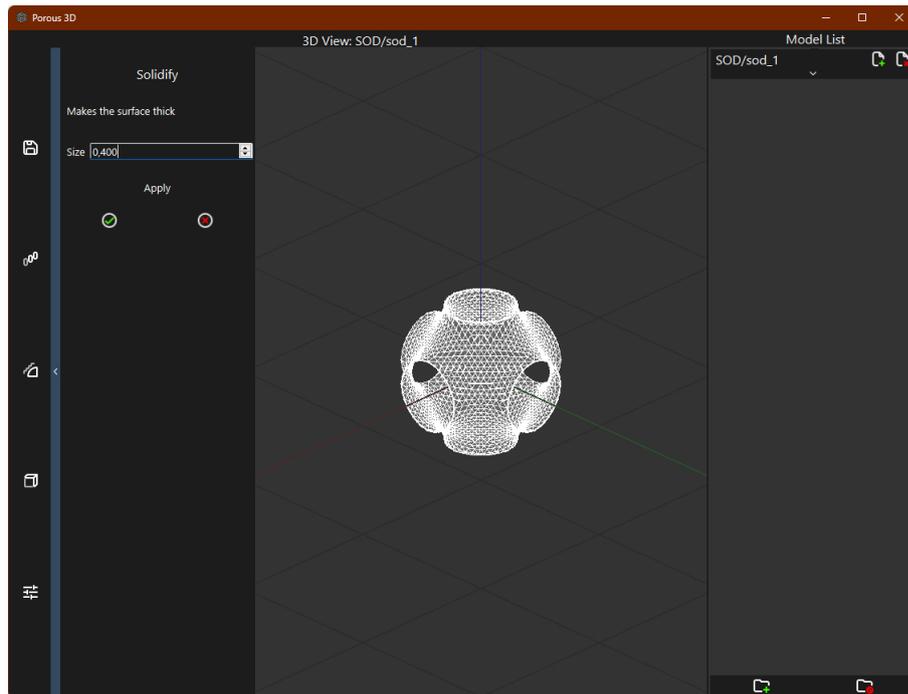


Рис. 4.25 — Меню для наращивания толщины на примере поверхности SOD

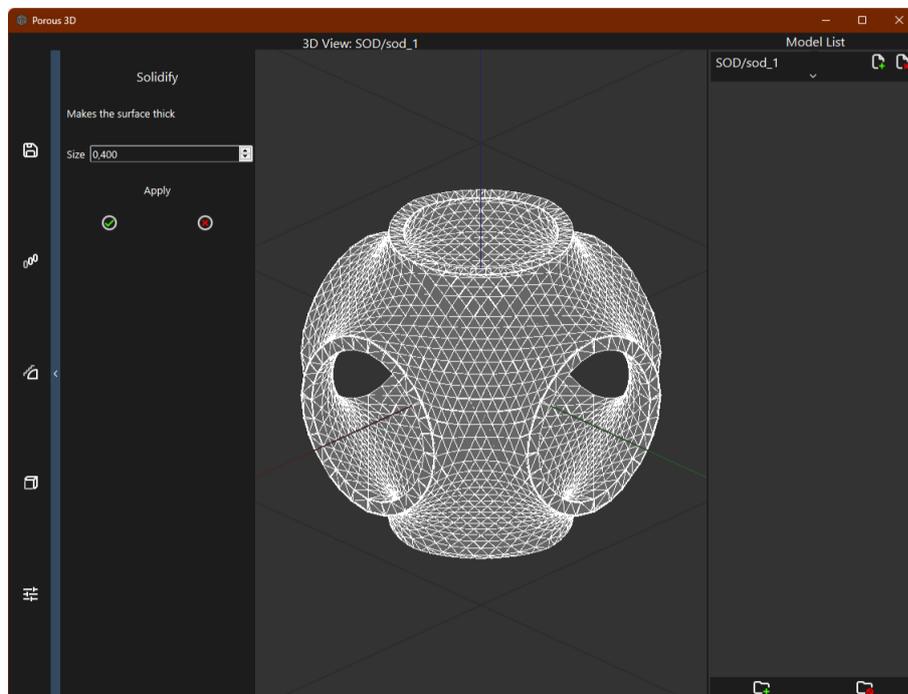


Рис. 4.26 — Пример поверхности после наращивания толщины на примере SOD

5. Меню настроек визуального отображения моделей (рис. 4.27 и 4.28). На рисунке 4.27 представлено окно меню 3D редактора, позволяющее в реальном времени менять цвет элементов модели, цвет фона окна 3D редактора, а также включать и выключать отображения сетки и ограничивающих объемов. Код окна графического 3D редактора написан с помощью библиотек OpenGL. 3D редактор позволяет вращать модели вокруг любой из осей на 360 градусов, увеличивать масштаб модели на 150% и более процентов. Пример изменения настроек визуального отображения модели представлен на рисунке 4.28.

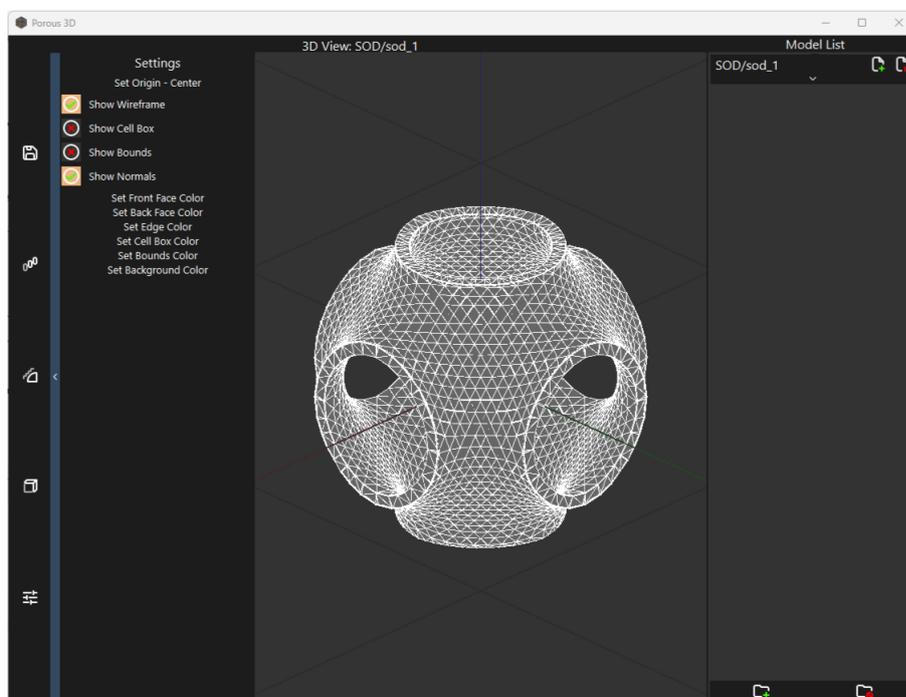


Рис. 4.27 — Меню настроек визуального отображения моделей. В окне 3D редактора представлена модель ТПМП SOD

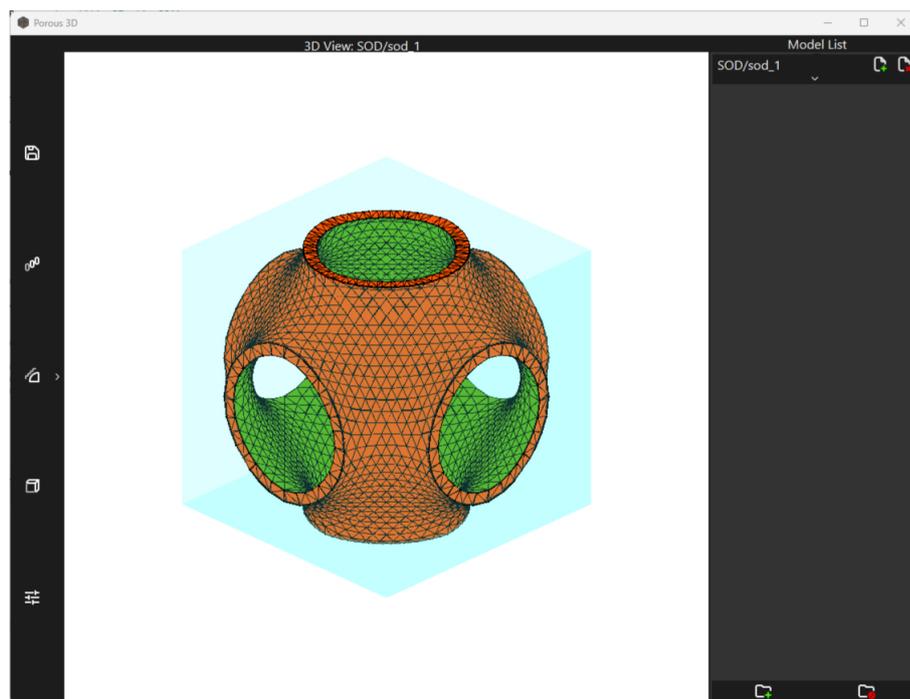


Рис. 4.28 — Пример изменения настроек визуального отображения на примере поверхности SOD

## 4.6 База данных новых пористых материалов

Для предоставления доступа к программному комплексу Porous 3D в рамках диссертационной работы создана страница в сети Интернет - <https://p3d.topcryst.com/>. На данном сайте можно скачать пробную версию программы, а также получить информацию о поверхностях, которые находятся в открытом доступе. Структура сайта представлена на рис. 4.29. Сайт реализован с помощью языка Python, на основе пакета Django. Базы данных сайта реализованы в PostgreSQL.

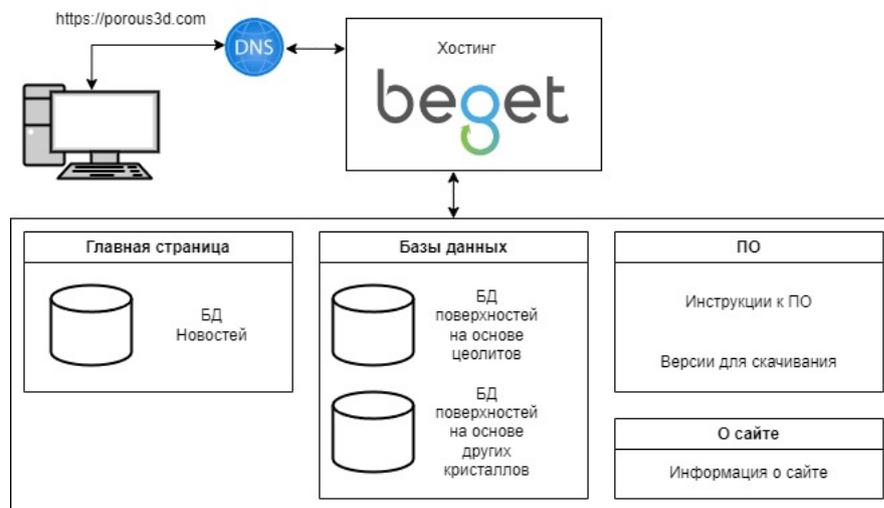


Рис. 4.29 — Структура сайта <https://p3d.topcryst.com/>

Сайт представляет собой набор нескольких страниц с разными функциями:

- Главная странице сайта (рис. 3.10). Здесь можно прочитать о последних новостях, новых версиях программного комплекса и т.п. Новости, содержатся в базе данных новостей.
- База данных поверхностей (рис. 3.11). Здесь можно посмотреть какие поверхности доступны на сайте. База данных поверхностей содержит 3 таблицы. Таблица кристаллов (рис. 4.30) содержит записи о структурах, на которых основаны поверхности. Поля в таблице следующие (рис. 4.31): название кристалла, краткое имя, тип кристалла, источник, дата открытия и описание.

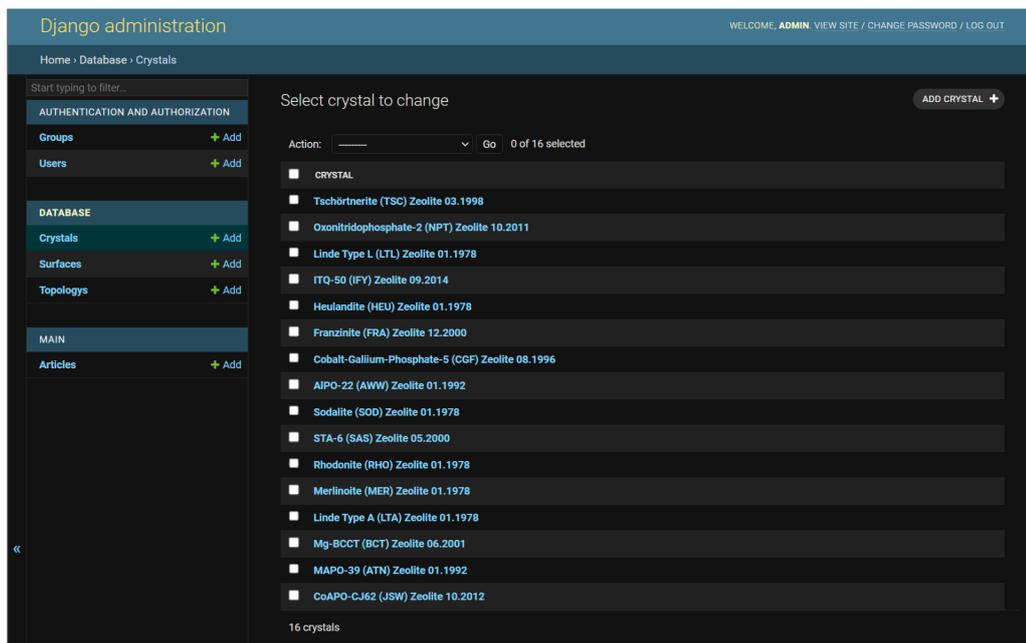


Рис. 4.30 — Таблица кристаллов, представленная в БД сайта Porous 3D

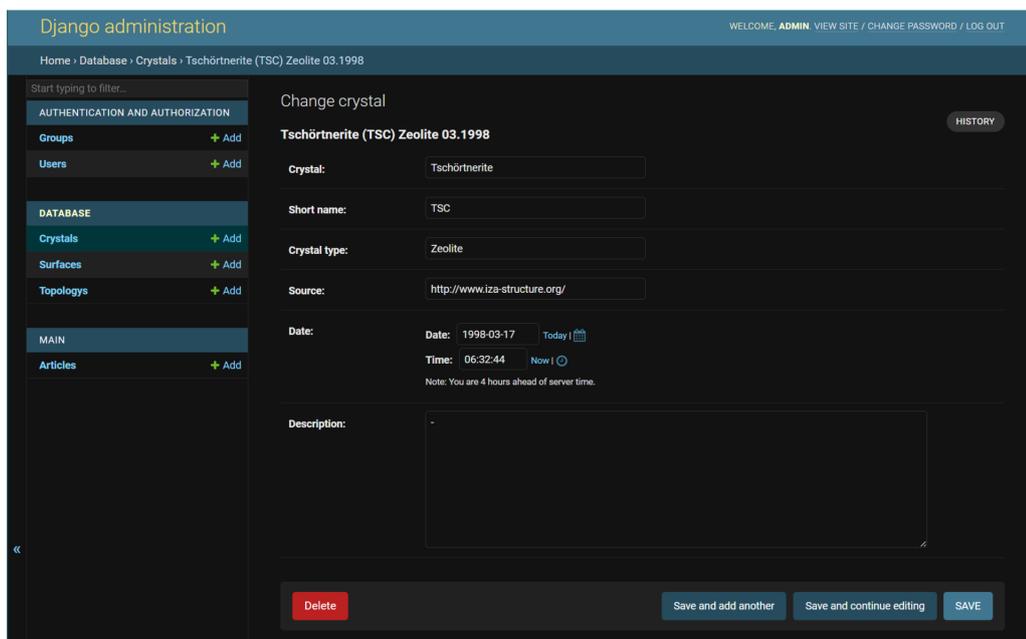


Рис. 4.31 — Пример добавления новой записи в таблицу кристаллов

Таблица поверхностей (рис. 4.32), связанная с таблицей кристаллов, содержит записи о поверхностях, извлеченных из кристаллов. Поля в данной таблице следующие (рис. 4.33): кристалл, из которого извлечена поверхность; имя поверхности, код для сайта, тип поверхности по Шоену, дата загрузки, файл сглаженной поверхности, файл несглаженной поверхности.

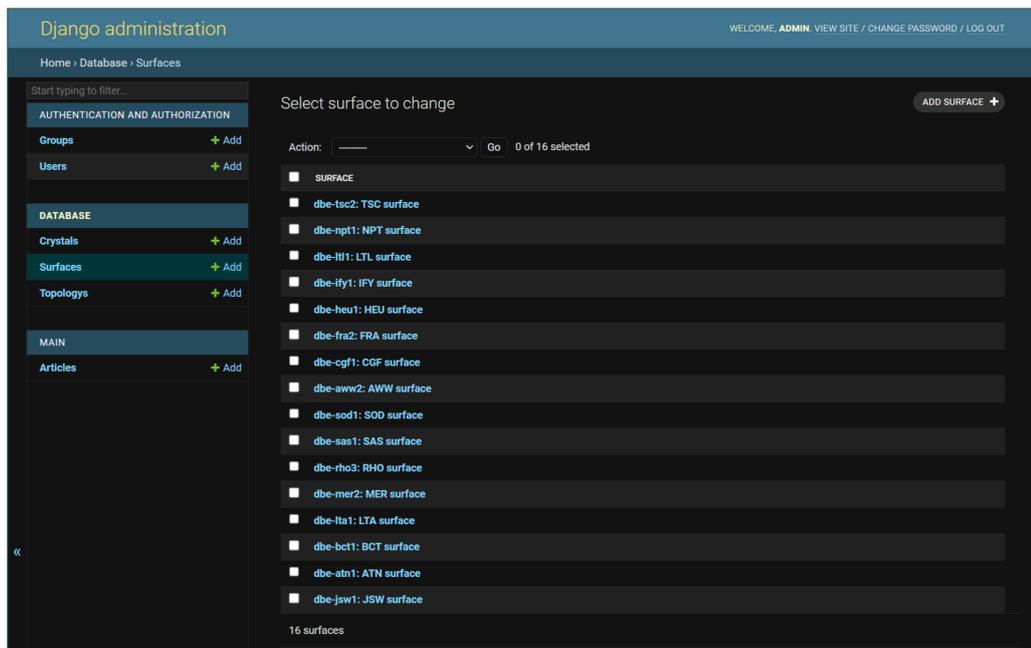


Рис. 4.32 — Таблица поверхностей, представленная в БД сайта Rogous 3D

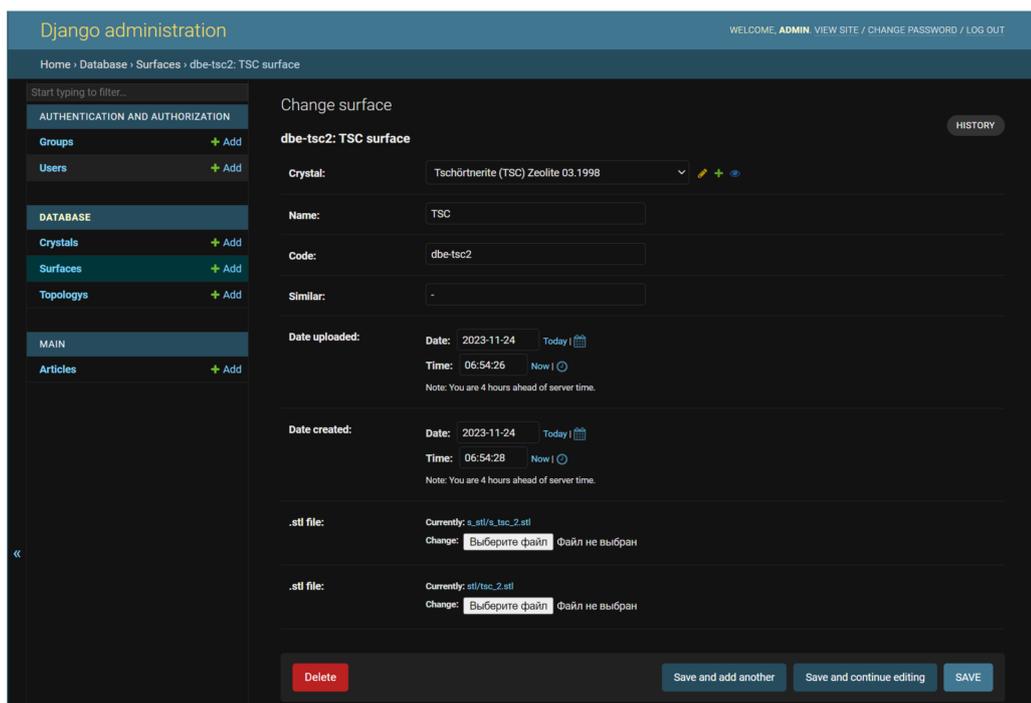


Рис. 4.33 — Пример добавления новой записи в таблицу поверхностей

Таблица топологий (рис. 4.34) содержит записи о тайлинге, на основе которого построена поверхность, и его топологических свойствах. Поля для данной таблицы включают (рис. 4.35): название тайлинга, файл из ToposPro, типы колец, род поверхности, пространственная группа, топология колец Хопфа, топология лабиринтовых сеток, свойство баланса, минимальность.

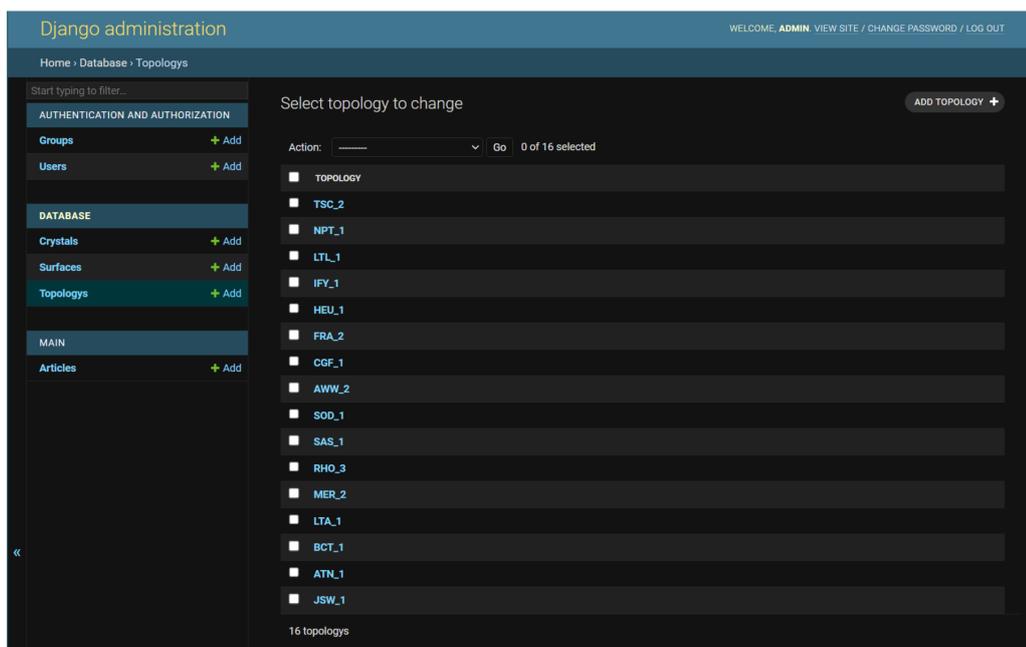


Рис. 4.34 — Таблица топологий, представленная в БД сайта Porous 3D

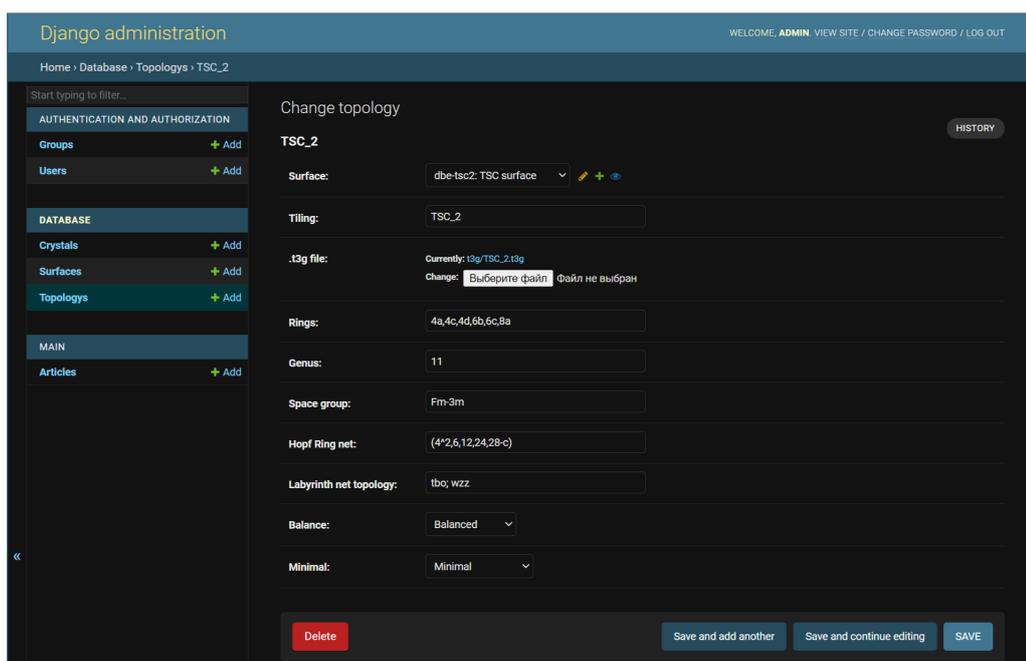


Рис. 4.35 — Пример добавления новой записи в таблицу топологий

- Страница с инструкцией к разработанному программному комплексу (рис. 4.36). Содержит подробный текст инструкции по использованию Porous 3D. Страница также содержит ссылки на скачивание программного комплекса.

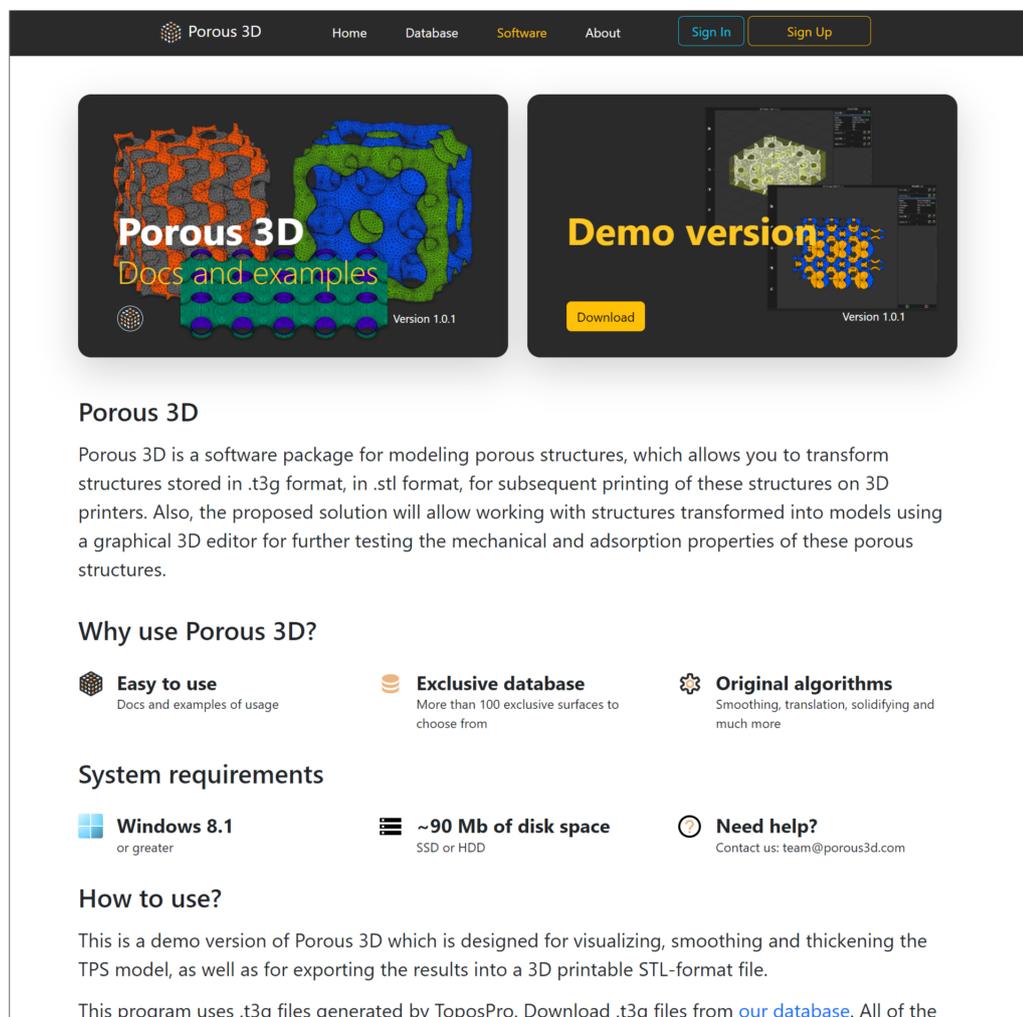


Рис. 4.36 — Страница с инструкцией к разработанному программному комплексу Porous 3D

## 4.7 Примеры расчета механических свойств новых пористых материалов

С помощью разработанного программного комплекса и ToposPro в диссертации был предложен новаторский метод исследования новых пористых структур, основанных на полученных трёх-периодических поверхностях [139; 146; 148; 135; 149]. В созданном методе представлена математическая модель пористого материала, основанная на каркасах трёх-периодических поверхностей, извлеченных из цеолитов. Каркас ТПП, полученный с помощью ToposPro, используя разработанные алгоритмы программного обеспечения Porous 3D, преобразовывается в цифровой двойник пористой структуры. Благодаря разработанным в диссертации методам, полученные таким образом пористые материалы можно исследовать в различных комплексах для расчета механических свойств, например ANSYS, или распечатать на 3D принтере. Схематичное изображение метода исследования представлено на рис. 4.37. На этом рисунке выделена совокупность программных комплексов на основе которых реализован метод исследования механических свойств.

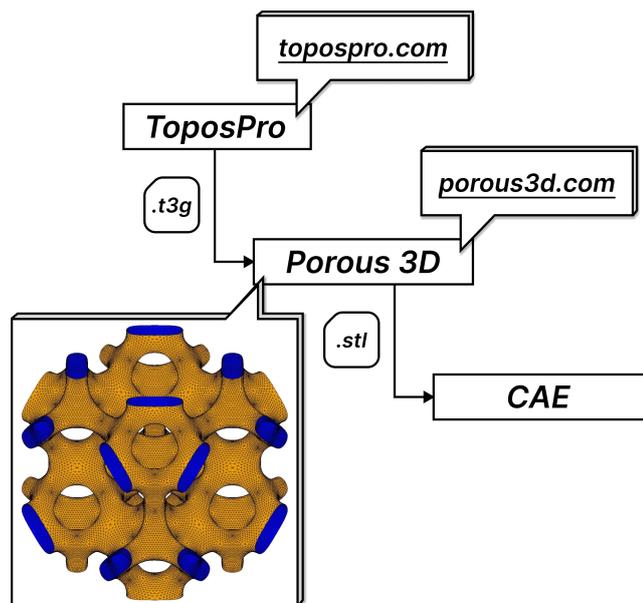


Рис. 4.37 — Схематичное изображение метода исследования новых пористых структур, основанных на полученных трёх-периодических поверхностях

В качестве примеров исследования механических свойств пористых структур были использованы пористые материалы из полиамида PA-12, основанные на следующих цеолитах [130]: AWW (цеолит AlPO-22), CGF (цеолит Кобальт-Галлий-Фосфат-5), HEU (Гейландит), NPT (цеолит Оксонитридофосфат-2), FRA (Франзинит), IFY (цеолит ITQ-50), LTL (цеолит Линде тип L), TSC (Чернит). Поверхности, извлеченные из этих цеолитов представлены на рис. 4.38.

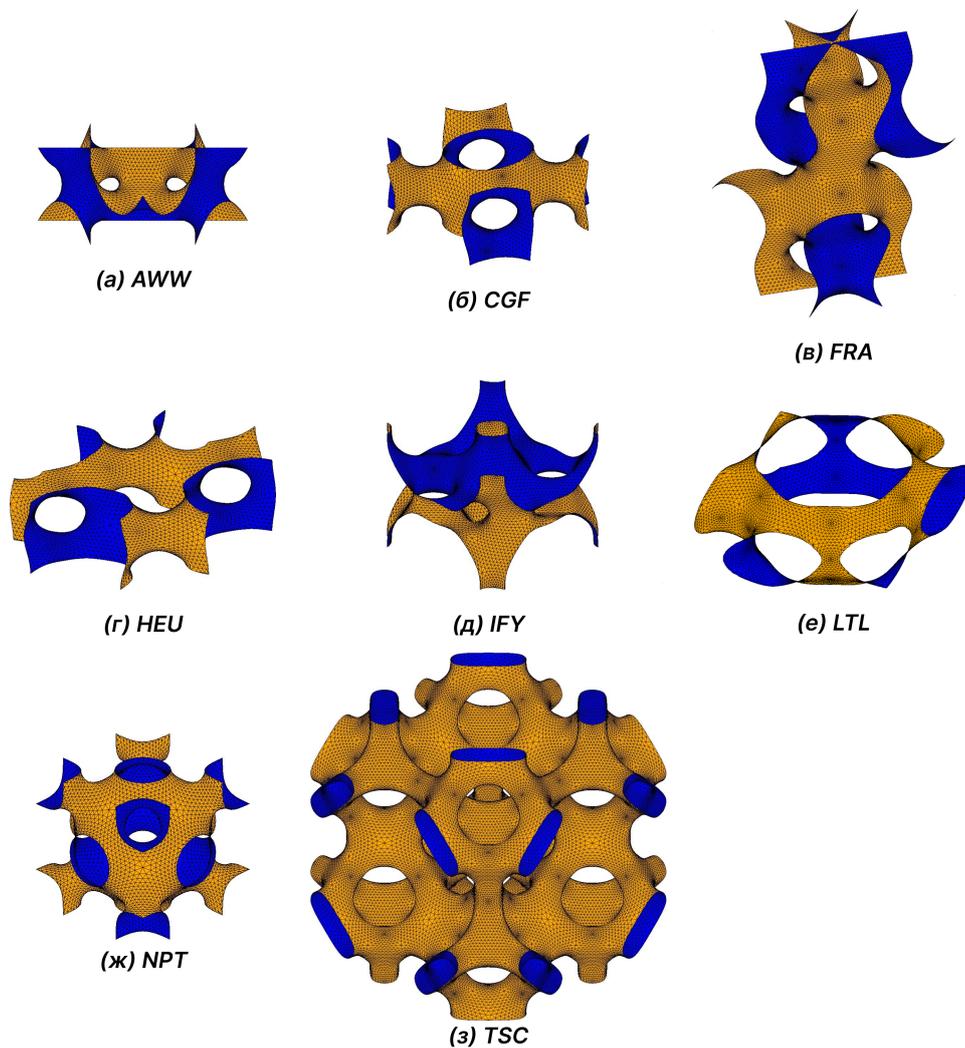


Рис. 4.38 — Поверхности, извлеченные из природных кристаллов - цеолитов. а) AWW (цеолит AlPO-22), б) CGF (цеолит Кобальт-Галлий-Фосфат-5), в) HEU (Гейландит), г) NPT (цеолит Оксонитридофосфат-2), д) FRA (Франзинит), е) IFY (цеолит ITQ-50), ж) LTL (цеолит Линде тип L), з) TSC (Чернит)

Топологические свойства восьми поверхностей, на основе которых в диссертации построены пористые структуры [139]

Имя тайлинга	Род	Кольца	Пространственная группа сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
AWW_1	9	4c,6a,6b,8c	P4/nmm	Не рассчитана	4,8T10; 4,8T10	NM
CGF_1	3	4a,4b,6d,8a	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
HEU_1	3	4a,5b,5c,8a	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
NPT_1	10	8a,8b	Pm-3m	$(3^3, 4^3, 5^3, 6, 8^3-c)$	reo; reo-d	NB
FRA_2	11	4a,4b,4c,4d, 4e,6a,6d,6f, 6h,6j,6l	P-3m1	$(6^6-c)$	3,4,4,4,5T62; 3,4,4,4,5T62	B
IFY_1	7	4a,4d,6a,8c	P4/mbm	$(5,6,7, 8^3, 10^2, 12, 16-c)$	mot; fsc	NB
LTL_2	5	4a,4b,4c,8d	P6/mmm	$(4,6^3, 12, 24-c)$	tfz-d; tfz	NB
TSC_2	11	4a,4c,4d,6b, 6c,8a	Fm-3m	$(4^2, 6, 12, 24, 28-c)$	tbo; wzz	NB

Механические свойства пористых структур (табл. 4.5) были рассчитаны численно с помощью метода конечных элементов (МКЭ) в программном комплексе ANSYS. В настоящее время МКЭ широко используется для расчета механических свойств пористых конструкций [131], поскольку он позволяет моделировать объекты произвольной формы с детализацией локальной сетки, а также нелинейные объекты с вязкопластическим характером кривой нагружения, когда в местах концентрации напряжений требуется более плотная сетка. Программный комплекс ANSYS имеет одну из наиболее успешных программных реализаций МКЭ. Более того, САПР-система SpaceClaim, внедренная в ANSYS, обеспечивает быструю и точную подготовку STL-файлов для 3D-печати и инженерного анализа.

Для проверки численных моделей, используемых в ANSYS, мы экспериментально исследовали образцы пористого материала на основе поверхности, извлеченной из цеолита TSC, изготовленные методом 3D-печати с использованием фотополимерной смолы «Phrozen Aqua Grey» (полиамид PA-12) со следующими характеристиками: вязкость - 150 cps; относительное удлинение при растяжении - 7%; предел прочности при растяжении - 2 МПа; твердость по Шору - 77D; модуль упругости при растяжении -

192 МПа; ударная вязкость изода с насечками - 6,78 кДж/м<sup>2</sup>, плотность - 1.27 г/см<sup>3</sup>. Образцы были получены путем трансляции элементарной ячейки в трех ортогональных направлениях в количестве  $3 \times 3 \times 3$  (рис. 3.8) и  $4 \times 4 \times 4$  (рис. 3.9) соответственно. Толщина стенок данных образцов - 0.3 мм. Механические характеристики всех образцов были измерены с помощью машины для испытания на сжатие SHIMADZU с автоматической регистрацией результатов измерений. Образцы сжимались со скоростью 5 мм/мин, относительная погрешность измерений не превышала 0,01%. Механические свойства пористых образцов зависят от режима 3D-печати. В связи с этим сплошные образцы того же размера, что и пористые образцы, были изготовлены из PA-12 на том же 3D-принтере в том же режиме печати, и их механические свойства также были измерены. Полученные усредненные для сплошных образцов значения модуля Юнга ( $E_C = 1.07$  ГПа), предела текучести при сжатии ( $\sigma_{YS} = 144$  МПа), предела прочности при сжатии ( $\sigma_{US} = 268.4$  МПа) находились в пределах допустимых значений для PA-12 при комнатной температуре [132]. Экспериментальная кривая нагружения, усредненная по всем твердым образцам, показала линейное увеличение деформации при низких напряжениях и область пластической деформации при напряжениях около 150 МПа.

Механические свойства пористых образцов на основе TSC (рис. 3.8 и 3.9) были измерены с использованием той же методики, что и механические характеристики вышеупомянутых сплошных образцов. Экспериментальные кривые нагружения для образцов  $3 \times 3 \times 3$  и  $4 \times 4 \times 4$  (рис. 4.39) показывают область упругой деформации и медленный нелинейный рост до максимума. После достижения максимума кривые слабо колеблются из-за появления продольных трещин в отдельных ячейках при сжатии образцов на 30-40%. Такой тип поведения кривых нагружения довольно характерен для многих известных пористых материалов, основанных на ТПП [133; 134].

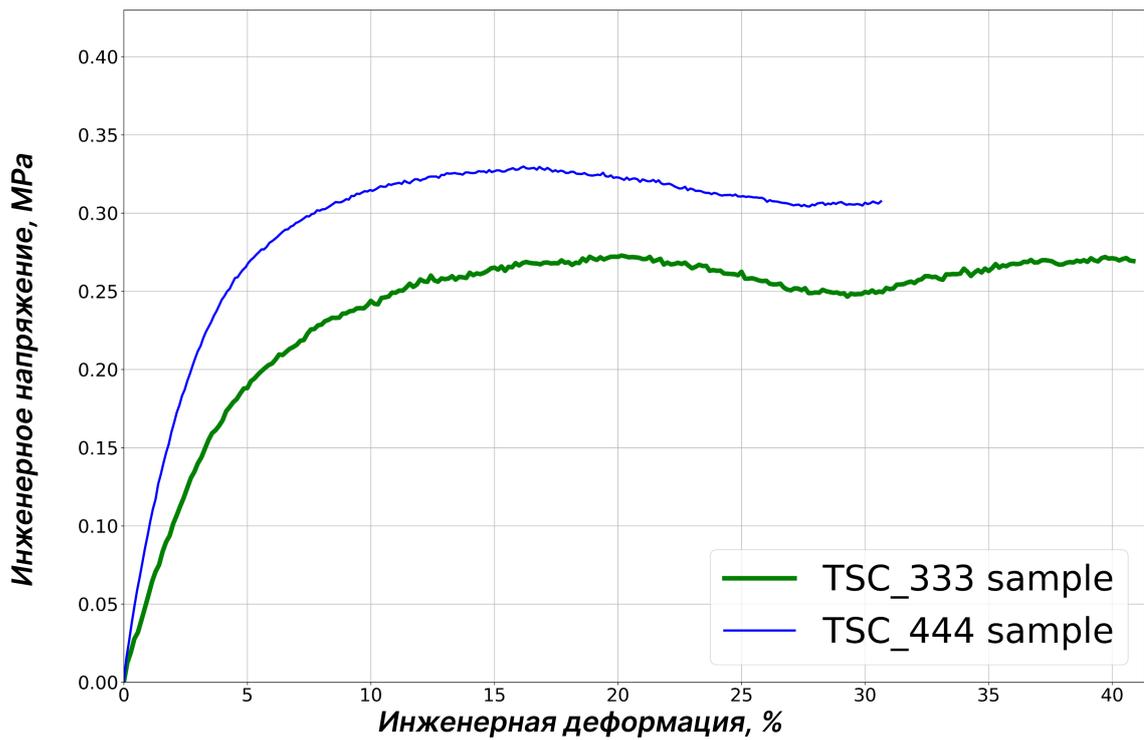


Рис. 4.39 — Инженерные кривые нагружения для пористых образцов на основе TSC. Зеленая линия соответствует образцу размером  $3 \times 3 \times 3$ , синяя линия - образцу размером  $4 \times 4 \times 4$

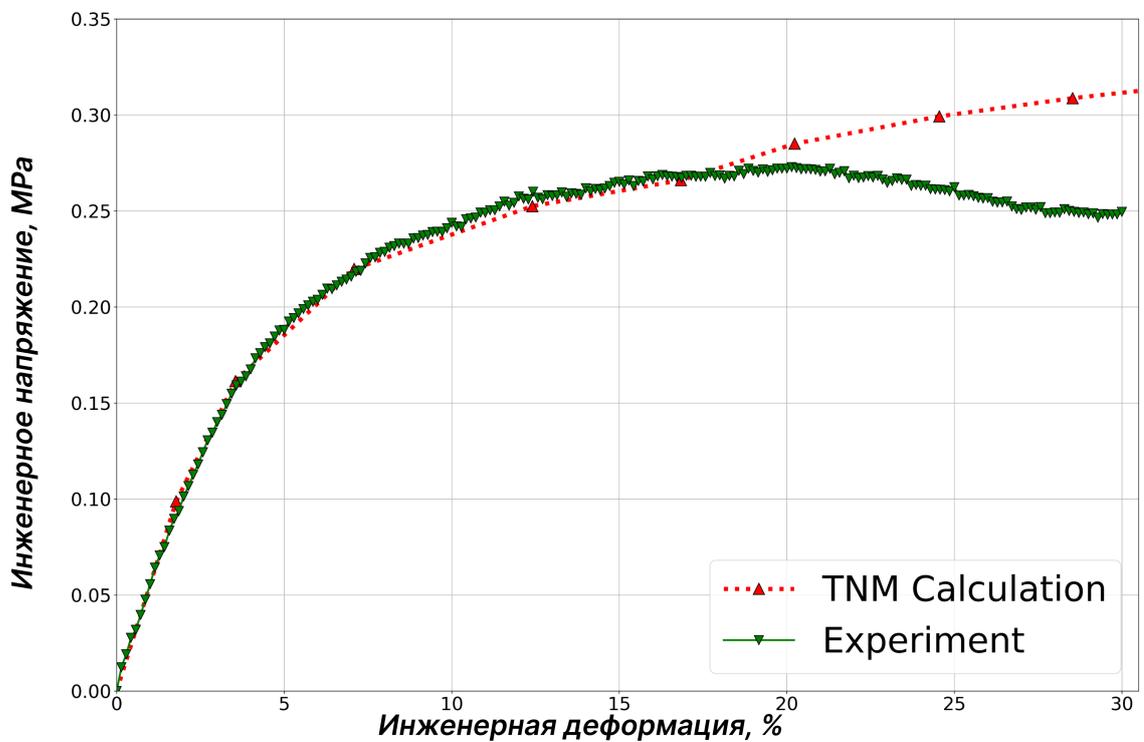


Рис. 4.40 — Инженерные кривые нагружения (экспериментальная - зеленая) для пористого образца на основе TSC размером  $3 \times 3 \times 3$ . Красная кривая - расчет с помощью ANSYS

Для проверки численных моделей, которые использовались для расчета механических свойств пористых материалов, мы выполнили компьютерное моделирование механических свойств образца пористого материала на основе TSC размером  $3 \times 3 \times 3$  (рис. 4.40 и табл. 4.6).

Таблица 4.6

Усредненные экспериментальные значения механических характеристик пористых образцов на основе TSC и соответствующие значения, рассчитанные МКЭ

Образцы	$E_C$ , МПа	$\sigma_{YS}$ , МПа	$\sigma_{US}$ , МПа
$3 \times 3 \times 3$	$57.0 \pm 2.2$	$0.188 \pm 0.008$	$0.27 \pm 0.01$
$3 \times 3 \times 3^{\text{МКЭ}}$	56	0.187	0.31
$4 \times 4 \times 4$	$108 \pm 2$	$0.237 \pm 0.012$	$0.33 \pm 0.019$

Рассчитанная кривая нагружения совпадает с экспериментальной кривой с точностью до относительных деформаций около 17% (рис. 4.40). Значения модуля Юнга и предела текучести при сжатии, определенные по расчетной кривой нагружения (табл. 4.6), совпадают с экспериментальными значениями в пределах погрешностей эксперимента. Стоит заметить, что при испытаниях на сжатие при относительных деформациях в 20% в отдельных ячейках появлялись трещины. В целом, значения всех механических модулей, рассчитанные с использованием описанной модели, удовлетворительно соответствуют экспериментальным значениям.

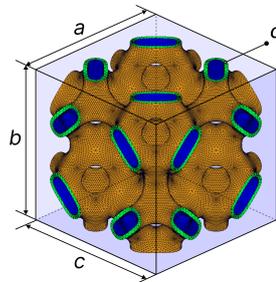


Рис. 4.41 — Пример единичной ячейки для пористого материала основанного на цеолите TSC. Длина ребра ограничивающего куба (элементарной ячейки выделенной светло-синим цветом)  $a = b = c = 14$  мм. Толщина стенки  $\delta = 0.2$  (картинка сигма на дельта) мм.

Для сравнения рассчитанных механических свойств пористых материалов, представленных в табл. 4.5, основанных на различных ТПП и ТПМП, были рассчитаны механические свойства их одинарной ячейки (рис. 4.41), где  $a, b, c$  - длины сторон элементарной ячейки в мм, а  $\delta$  - толщина стенки пористого материала. Расчеты представлены в табл. 4.7.

Для всех пористых структур были рассчитаны модули сжатия по осям  $X, Y, Z$  соответственно. Модули сдвига и коэффициенты Пуассона для одинарных ячеек вычислялись по формулам:

$$G_{ij} = \frac{\tau_{ij}}{\theta_{ij}}, \quad (4.4)$$

где  $\tau$  - тангенциальное напряжение;

$\theta$  - тангенциальная относительная деформация.

$$\nu_{ij} = \frac{\varepsilon_{trans}(i)}{\varepsilon_{axial}(j)}, \quad (4.5)$$

где  $\varepsilon_{trans}$  и  $\varepsilon_{axial}$  - поперечные и продольные относительные деформации соответственно.

Таблица 4.7

Модуль сжатия, модуль сдвига и коэффициент Пуассона для одиночной ячейки (рис. 4.41), рассчитанные посредством МКЭ для пористых структур на основе ТПП и ТПМП из табл. 4.5

Образец	$E_{11}$	$E_{22}$	$E_{33}$	$G_{12}$	$G_{13}$	$G_{23}$	$\nu_{12}$	$\nu_{13}$	$\nu_{23}$
AWW	131	133	302	172	172	56.4	0.41	0.4	0.4
CGF	302	263	764	195	195	17.1	0.78	0.64	0.78
FRA	251	321	113	233	336	36.1	0.46	0.52	0.57
HEU	233	199	736	394	394	38.9	0.67	0.19	0.53
IFY	228	226	250	156	156	32.4	0.44	0.48	0.47
LTL	204	271	9.11	6.46	6.46	2.01	0.66	0.68	0.66
NPT	390	390	390	243	243	243	0.4	0.4	0.4
TSC	644	644	644	258	258	258	0.24	0.24	0.24

Замечание: модули сжатия  $E$  и сдвига  $G$  измеряются в МПа.  $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ,  $E_{33}$  - модули упругого сжатия по осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  соответственно. Ориентация одиночной ячейки относительно осей координат показана на рис. 4.42. Модули сдвига  $G$  и коэффициенты Пуассона  $\nu$  определяются по формулам (4.4) и (4.5). Толщина стенки составляет 0.2 мм.

Распределение напряжений по фон Мизесу также было рассчитано посредством МКЭ для единичных ячеек пористых структур (рис. 4.42). Распределение напряжений довольно равномерное, поскольку поверхности были сглажены при условии минимальности средней кривизны (см. раздел 4.4).

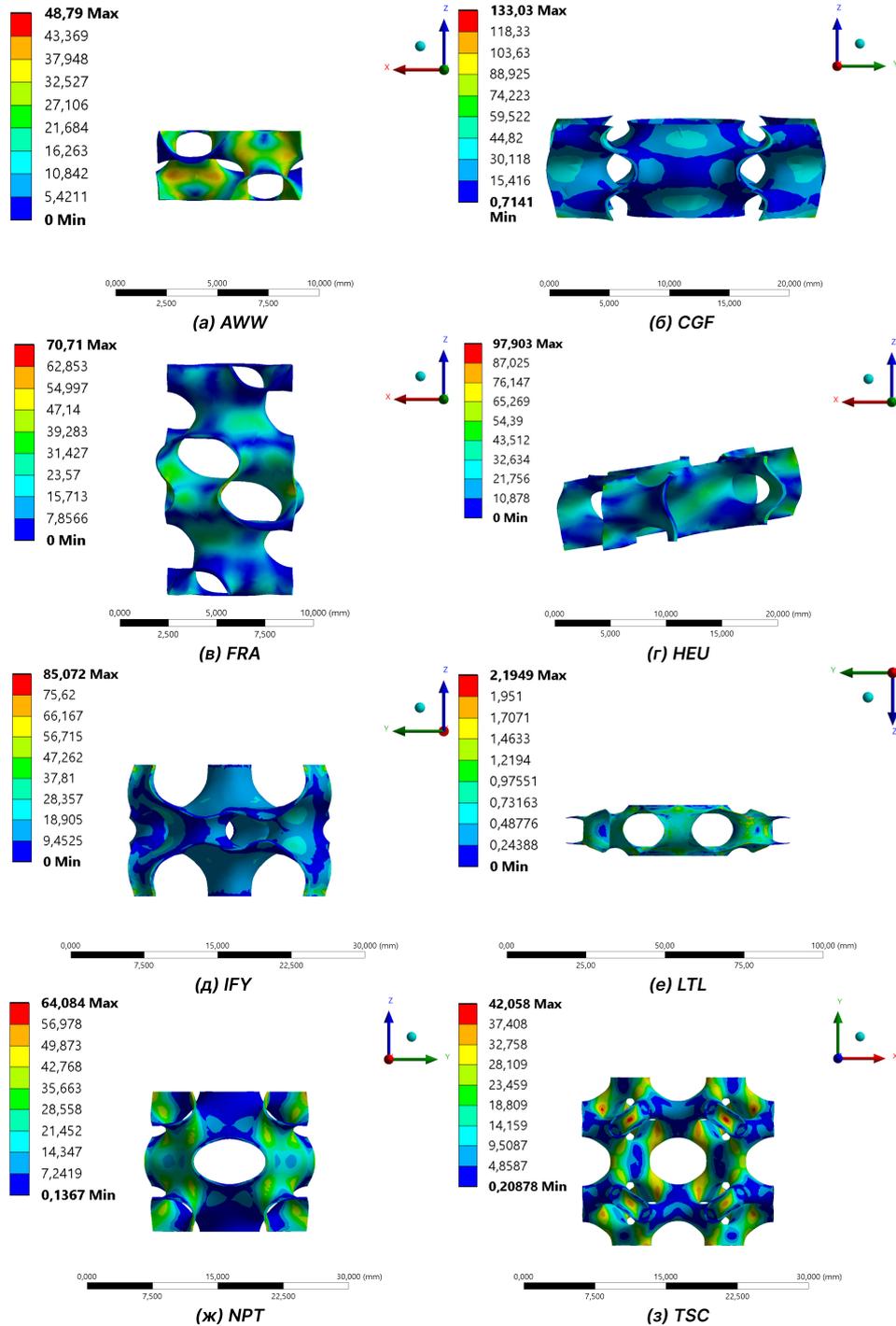


Рис. 4.42 — Распределение напряжений по фон Мизесу при моделировании сжатия единичной ячейки пористой структуры. Напряжение измеряется в МПа.

Полученные результаты показали, что механические свойства сильно зависят от геометро-топологических особенностей пористых структур, обладают сильной анизотропией и варьируются в широких пределах. Например, модуль упругости при сжатии изменяется от 764 МПа для пористой структуры на основе CGF до 9.11 МПа для структуры на основе LTL при сжатии вдоль оси  $Z$ . Определены структуры с наибольшим и наименьшим сопротивлением сдвигу и сжатию. Сильная анизотропия механических свойств каркасов приводит к аномально большим составляющим коэффициента Пуассона ( $> 0.5$ ) для некоторых пористых материалов.

Анализ результатов компьютерного моделирования для различных пористых структур был проведен с использованием соотношений Гибсон-Эшби:

$$\frac{P^*}{P_{mat}} = \left( \frac{\rho^*}{\rho_{mat}} \right)^\alpha, \quad (4.6)$$

где  $P^*$  - модуль Юнга или сдвига пористой структуры,  $P_{mat}$  - соответствующее значение для исходного материала;  $\rho^*$  - средняя плотность пористой структуры,  $\rho_{mat}$  плотность исходного материала,  $\alpha$  - параметр, который зависит только от геометро-топологических свойств структуры.

Результаты расчетов с использованием (4.6) представлены в приложениях В.1 — В.4. Следует заметить, что относительное расположение линий на графиках не соответствует тенденциям изменения значений механических модулей в табл. 4.7 из-за того, что одинаковая толщина структур (0.2 мм для значений в табл. 4.7) соответствует разной относительной плотности различных пористых структур, изготовленных из одного и того же материала. Параметр  $\alpha$  в (4.6) также различается для разных пористых структур. Из проведенного исследования можно сделать вывод, что графики представленные в приложениях В.1 — В.4, позволяют выбрать наиболее подходящую пористую структуру с оптимальным весом и механическими свойствами для решения различных инженерных задач. В частности, по-

ристые материалы на основе поверхностей из табл. 4.5 довольно четко делятся на две группы по степени поглощения энергии упругой деформации. Структуры на основе HEU, NPT, IFY и CFG образуют группу материалов с высоким энергопоглощением, в то время как материалы на основе FRA, LTL, AWW и TSC обладают более низкой поглощающей способностью. Согласно проведенным расчетам исследованные в диссертации новые пористые материалы находятся в области пен на диаграмме Эшби для усредненного модуля Юнга (рис. 4.43).

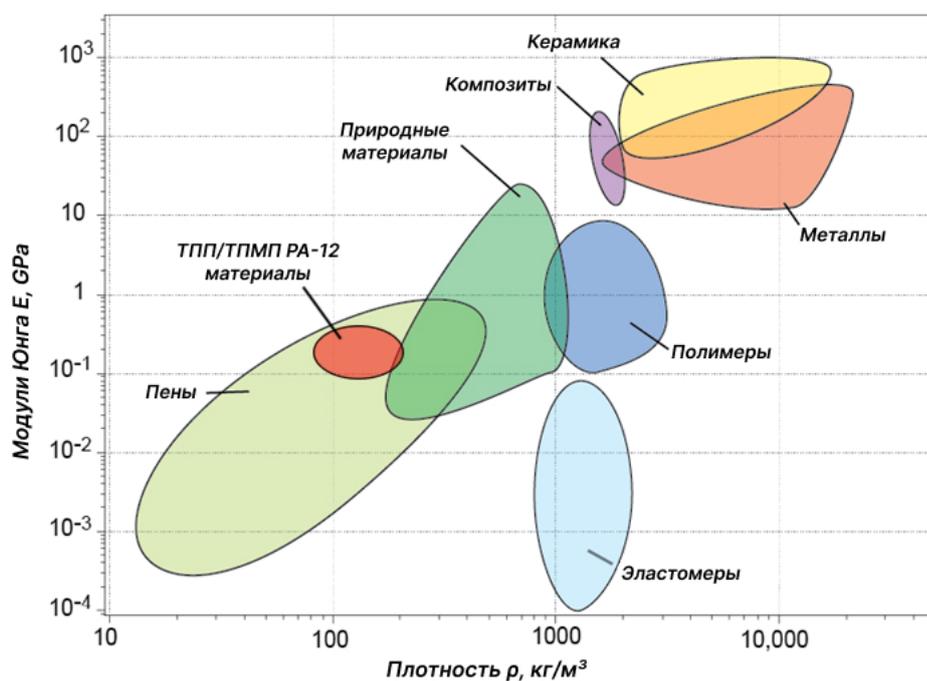


Рис. 4.43 — Диаграмма Эшби для усредненных модулей Юнга пористых материалов, изготовленных из полиамида РА-12, на основе ТПП/ТПМП из табл. 4.5. Расположение пористых структур, исследованных в диссертации, обозначено красным эллипсом

## Заключение

В диссертационной работе получены следующие основные результаты.

1. Создан оригинальный комбинированный подход, объединяющий методы машинного обучения и тополого-геометрический анализ структур кристаллов, для моделирования новых материалов и прогнозирования их свойств на различных пространственных масштабах.
2. На основе разработанного алгоритма для предсказания степени окисления металлов создан веб-сервис CrystalPredictor, позволяющий достоверно прогнозировать значение степени окисления в координационных соединениях с *O*-, *H*-, *B*-, *C*-, *N*-, *F*-, *Me*-окружениями. Веб-сервис получает не менее 20 уникальных запросов в месяц из различных стран Европы, Северной Америки и Азии.
3. Создан не имеющий мировых аналогов алгоритм генерации трёх-периодических поверхностей на основе атомных сеток кристаллов.
4. Открыто четыре новых минимальных поверхности, полученных с помощью разработанного метода генерации трёх-периодических поверхностей на основе цеолитных соединений.
5. Разработан программный комплекс Porous 3D. Данное ПО позволяет моделировать новые пористые структуры на основе полученных ТПП и ТППП. Также Porous 3D включает в себя не имеющие аналогов алгоритмы сглаживания, трансляции и наращивания толщины. Результаты работы программы можно использовать в 3D печати и в стандартных комплексах программ по расчету физических свойств материалов.
6. Вычислительные и натурные эксперименты по исследованию механических свойств новых пористых материалов позволили установить неявную зависимость между их тополого-геометрическими признаками и механическими свойствами. Полученные значения механических характеристик новых пористых материалов позволяют выбрать наиболее подходящую

пористую структуру с оптимальной плотностью и механическими свойствами для решения различных инженерных задач.

Предложенная автором методология позволяет точно прогнозировать степени окисления металлов без необходимости в дорогостоящих экспериментальных, вычислительных и теоретических исследованиях. Разработанный в диссертации метод позволяет создавать фактически бесконечное количество ТПП, включая минимальные, что вносит важный вклад в математическую теорию ТПМП. Изложенный в работе подход к моделированию пористых структур с использованием ТПП и ТПМП позволяет значительно расширить спектр материалов, применяемых в современных инженерных решениях. Разработанный пакет программного обеспечения, онлайн-платформа и репозиторий активно используются учеными во всем мире.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научному руководителю Крутову А. Ф. за поддержку, помощь, обсуждение результатов и научное руководство. Также автор благодарит Блатова В. А. за помощь в работе с программным комплексом ToposPro и обсуждение результатов тополого-геометрического анализа новых ТПП и ТПМП; Шевченко А. П. за помощь в использовании кристаллографических баз данных, за обсуждение результатов предсказания степени окисления и помощь в создании веб-сервиса CrystalPredictor; Шабалина А. А. и Карпухина И. Ю. за помощь в реализации front-end и back-end частей веб-сервиса CrystalPredictor; Автор благодарит Фролова М. А. и Еремина А. В. за помощь в проведении вычислительных и натуральных экспериментов. Автор также выражает благодарность сотрудникам отдела аспирантуры ПГУТИ и зав. кафедрой высшей математики Осипову О. В. за постоянное внимание к работе.

## Список литературы

1. *Еремин, Н. Н.* Методы кристаллохимического прогноза: путь от статистических подходов до USPEX-а [Текст] / Н. Н. Еремин // IV Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования». — УрО РАН. Екатеринбург, 2012. — С. 24—26.
2. Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system [Текст] / А. Р. Shevchenko [и др.] // Science and Technology of Advanced Materials: Methods. — 2022. — Т. 2, № 1. — С. 250—265.
3. The Cambridge structural database [Текст] / С. R. Groom [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2016. — Т. 72, № 2. — С. 171—179.
4. *Hellenbrandt, M.* The inorganic crystal structure database (ICSD)—present and future [Текст] / М. Hellenbrandt // Crystallography Reviews. — 2004. — Т. 10, № 1. — С. 17—22.
5. Crystallography Open Database—an open-access collection of crystal structures [Текст] / S. Gražulis [и др.] // Journal of applied crystallography. — 2009. — Т. 42, № 4. — С. 726—729.
6. *Villars, P.* Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on DVD) [Электронный ресурс] / P. Villars, K. Cenzual. — 2021. — URL: <https://www.crystalimpact.com/pcd/Default.htm> (дата обр. 04.12.2022).
7. Topological Analysis and Structural Role of Silicon Motifs in Metal Silicides [Текст] / I. V. Medrish [и др.] // Crystal Growth & Design. — 2024.
8. A novel class of multivalent ionic conductors with the La<sub>3</sub>CuSi<sub>5</sub> structure type: results of stepwise ICSD screening [Текст] /

- A. A. Kabanov [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2024. — Т. 26, № 3. — С. 2622—2628.
9. *Загальская, Ю. Г.* Геометрическая кристаллография [Текст] / Ю. Г. Загальская. — Москва : МГУ, 1986.
  10. Analysis of solvent content and oligomeric states in protein crystals—does symmetry matter? [Текст] / M. Chruszcz [и др.] // *Protein Science*. — 2008. — Т. 17, № 4. — С. 623—632.
  11. *Senechal, M.* The title of the work [Текст] / M. Senechal // *Symmetry*. — Elsevier, 1986. — P. 565—578.
  12. *Lou, D.* Study on vibrational modes by group theory and infrared spectra by DFT for calcite crystal [Текст] / D. Lou, F. Sun, L. Li // *Chinese Optics Letters*. — 2007. — Т. 5, № 6. — С. 370—372.
  13. *Farrar, E.* Machine learning and semi-empirical calculations: a synergistic approach to rapid, accurate, and mechanism-based reaction barrier prediction [Текст] / E. Farrar, M. N. Grayson // *Chemical Science*. — 2022. — Т. 13, № 25. — С. 7594—7603.
  14. *Jaiswal, R.* A semi-empirical approach to calibrate simulation models for semiconductor devices [Текст] / R. Jaiswal, M. Martínez-Ramón, T. Busani // *Scientific Reports*. — 2023. — Т. 13, № 1. — С. 10436.
  15. Empirically derived method and software for semi-automatic calibration of Cellular Automata land-use models [Текст] / C. P. Newland [и др.] // *Environmental modelling & software*. — 2018. — Т. 108. — С. 208—239.
  16. Simulating deep Hubble images with semi-empirical models of galaxy formation [Текст] / M. Taghizadeh-Popp [и др.] // *The Astrophysical Journal*. — 2015. — Т. 801, № 1. — С. 14.
  17. *Ghajar, M.* Semi-empirical modeling of volumetric efficiency in engines equipped with variable valve timing system [Текст] / M. Ghajar,

- A. H. Kakaee, B. Mashadi // Journal of Central South University. — 2016. — Т. 23. — С. 3132—3142.
18. *Dos Santos, D. R.* Semi-automatic modeling of buildings from digital surface models [Текст] / D. R. Dos Santos, A. M. G. Tommaselli, Q. Dalmolin // Cartography and Geographic Information Science. — 2004. — Т. 31, № 3. — С. 179—187.
  19. *McCammon, J. A.* Dynamics of proteins and nucleic acids [Текст] / J. A. McCammon, S. C. Harvey. — Cambridge University Press, 1988.
  20. *Агафонов, А. Н.* Метод классической молекулярной динамики в моделировании физико-химических процессов [Текст] / А. Н. Агафонов, А. В. Еремин // Самара: Изд-во Самар. ун-та. — 2017.
  21. Combined artificial intelligence and molecular dynamics (AI-MD) methods [Текст] / L. Zhang [и др.] // Frontiers in molecular biosciences. — 2022. — Т. 9. — С. 1012785.
  22. Molecular dynamics simulations and diversity selection by extended continuous similarity indices [Текст] / A. Rácz [и др.] // Journal of Chemical Information and Modeling. — 2022. — Т. 62, № 14. — С. 3415—3425.
  23. Studies on molecular dynamics of intrinsically disordered proteins and their fuzzy complexes: A mini-review [Текст] / K. Kasahara [и др.] // Computational and structural biotechnology journal. — 2019. — Т. 17. — С. 712—720.
  24. Current tools and methods in molecular dynamics (MD) simulations for drug design [Текст] / M. Hernández-Rodríguez [и др.] // Current medicinal chemistry. — 2016. — Т. 23, № 34. — С. 3909—3924.
  25. Molecular dynamics recipes for genome research [Текст] / T. Biagini [и др.] // Briefings in bioinformatics. — 2018. — Т. 19, № 5. — С. 853—862.

26. *Каплан, И. Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий [Текст] / И. Г. Каплан. — Москва : Наука: Главная редакция физико-математической литературы, 1982. — 220 с.
27. *Jones, J. E.* On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas [Текст] / J. E. Jones // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1924. — Т. 106, № 738. — С. 463—477.
28. *Lennard-Jones, J. E.* On the forces between atoms and ions [Текст] / J. E. Lennard-Jones // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1925. — Т. 109, № 752. — С. 584—597.
29. *Кривцов, А. М.* Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела [Текст] / А. М. Кривцов, Н. В. Кривцова // Дальневосточный математический журнал. — 2002. — Т. 3, № 2. — С. 254—276.
30. *Buckingham, R. A.* The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon [Текст] / R. A. Buckingham // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. — 1938. — Т. 168, № 933. — С. 264—283.
31. *Mason, E. A.* Transport properties of gases obeying a modified Buckingham (Exp-Six) potential [Текст] / E. A. Mason // The Journal of Chemical Physics. — 1954. — Т. 22, № 2. — С. 169—186.
32. *Осипов, О. А.* Справочник по дипольным моментам [Текст] / О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. — Москва : Высш. шк., 1971. — 264 с.
33. *Amos, A. T.* Calculations of Intermolecular Interaction Energies [Текст] / A. T. Amos, R. J. Crispin // Theoretical Chemistry. Vol. 2. — Elsevier, 1976. — P. 1—66.

34. *Tait, A. D.* Point charge models for LiH, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>O [Текст] / A. D. Tait, G. G. Hall // *Theoretica chimica acta.* — 1973. — Т. 31. — С. 311—324.
35. *Förster, T.* Fluoreszenz organischer Verbindungen (G. Kortüm) [Текст] / T. Förster // *Zeitschrift Naturforschung Teil A.* — 1951. — Т. 6. — С. 470.
36. *Apfelbaum, E. M.* The calculation of vapor-liquid coexistence curve of Morse fluid: Application to iron [Текст] / E. M. Apfelbaum // *The Journal of Chemical Physics.* — 2011. — Май. — Т. 134, № 19. — С. 194506. — eprint: [https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3590201/13818042/194506\\\_1\\\_online.pdf](https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/1.3590201/13818042/194506\_1\_online.pdf). — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3590201>.
37. *Chiu, S.* A coarse-grained model based on Morse potential for water and n-alkanes [Текст] / S. Chiu, H. L. Scott, E. Jakobsson // *Biophysical Journal.* — 2010. — Т. 98, № 3. — 573a—574a.
38. *Torquato, S.* Precise determination of pair interactions from pair statistics of many-body systems in and out of equilibrium [Текст] / S. Torquato, H. Wang // *Physical Review E.* — 2022. — Т. 106, № 4. — С. 044122.
39. *Stenqvist, B.* On short-ranged pair-potentials for long-range electrostatics [Текст] / B. Stenqvist, M. Lund // *Physical Chemistry Chemical Physics.* — 2019. — Т. 21, № 44. — С. 24787—24792.
40. Generation of pairwise potentials using multidimensional data mining [Текст] / Z. Zheng [и др.] // *Journal of Chemical Theory and Computation.* — 2018. — Т. 14, № 10. — С. 5045—5067.
41. Bi-potential method applied for dynamics problems of rigid bodies involving friction and multiple impacts [Текст] / L. Tao [и др.] // *Nonlinear Dynamics.* — 2021. — Т. 106. — С. 1823—1842.

42. *Oganov, A. R.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications [Текст] / A. R. Oganov, C. W. Glass // The Journal of chemical physics. — 2006. — Т. 124, № 24.
43. A little bit of lithium does a lot for hydrogen [Текст] / E. Zurek [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2009. — Т. 106, № 42. — С. 17640—17643.
44. *Wells, A. F.* The geometrical basis of crystal chemistry. Part 1 [Текст] / A. F. Wells // Acta Crystallographica. — 1954. — Т. 7, № 8/9. — С. 535—544.
45. *Wells, A. F.* Structural inorganic chemistry [Текст] / A. F. Wells. — Oxford University Press, USA, 2012.
46. *Blatov, V. A.* Topology: ToposPro [Текст] / V. A. Blatov, E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko. — 2021.
47. *Blatov, V. A.* Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro [Текст] / V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio // Crystal Growth & Design. — 2014. — Т. 14, № 7. — С. 3576—3586.
48. *Голов, А. А.* Взаимосвязь сорбционных и геометрикотопологических кристаллоструктурных свойств цеолитов и каркасных координационных полимеров [Текст] : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Голов А. А. — Самара, 2019. — 125 с.
49. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part II [1]. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [Текст] / I. A. Baburin [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — Т. 178, № 8. — С. 2452—2474.

50. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database [Текст] / E. V. Alexandrov [и др.] // CrystEngComm. — 2011. — Т. 13, № 12. — С. 3947—3958.
51. *Blatov, V. A.* Methods for topological analysis of atomic nets [Текст] / V. A. Blatov // Journal of Structural Chemistry. — 2009. — Т. 50, Suppl 1. — С. 160—167.
52. Local coordination versus overall topology in crystal structures: deriving knowledge from crystallographic databases [Текст] / A. P. Shevchenko [и др.] // Crystal Growth & Design. — 2017. — Т. 17, № 2. — С. 774—785.
53. *Blatov, V. A.* A method for hierarchical comparative analysis of crystal structures [Текст] / V. A. Blatov // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 2006. — Т. 62, № 5. — С. 356—364.
54. Reticular synthesis and the design of new materials [Текст] / O. M. Yaghi [и др.] // Nature. — 2003. — Т. 423, № 6941. — С. 705—714.
55. *Blatov, V. A.* Periodic-graph approaches in crystal structure prediction [Текст] / V. A. Blatov, D. M. Proserpio // Modern methods of crystal structure prediction. — Wiley Online Library, 2010. — P. 1—28.
56. New knowledge and tools for crystal design: local coordination versus overall network topology and much more [Текст] / E. V. Alexandrov [и др.] // CrystEngComm. — 2015. — Т. 17, № 15. — С. 2913—2924.
57. *Blatov, V. A.* Elucidation of molecular crystals with one-, two- or three-dimensional geometrical models [Текст] / V. A. Blatov // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2023. — Т. 79, № 1. — С. 1—2.
58. *Alexandrov, E. V.* A topological method for the classification of entanglements in crystal networks [Текст] / E. V. Alexandrov,

- V. A. Blatov, D. M. Proserpio // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. — 2012. — Т. 68, № 4. — С. 484—493.
59. *Delgado-Friedrichs, O.* Minimal nets and minimal minimal surfaces [Текст] / O. Delgado-Friedrichs, S. T. Hyde, M. O’Keeffe // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. — 2013. — Т. 69, № 5. — С. 483—489.
60. Space groups and their descriptions [Текст] / B. Souvignier [и др.]. — 2015.
61. *Lourenço, R.* The use of machine-learning techniques in material constitutive modelling for metal forming processes [Текст] / R. Lourenço, A. Andrade-Campos, P. Georgieva // *Metals*. — 2022. — Т. 12, № 3. — С. 427.
62. *Cerioti, M.* Beyond potentials: Integrated machine learning models for materials [Текст] / M. Cerioti // *Mrs Bulletin*. — 2022. — Т. 47, № 10. — С. 1045—1053.
63. *Manzhos, S.* Machine learning in computational chemistry: interplay between (non) linearity, basis sets, and dimensionality [Текст] / S. Manzhos, S. Tsuda, M. Ihara // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2023. — Т. 25, № 3. — С. 1546—1555.
64. *Ricci, E.* Integrating machine learning in the coarse-grained molecular simulation of polymers [Текст] / E. Ricci, N. Vergadou // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2023. — Т. 127, № 11. — С. 2302—2322.
65. Predicting the materials properties using a 3d graph neural network with invariant representation [Текст] / B. Zhang [и др.] // *IEEE Access*. — 2022. — Т. 10. — С. 62440—62449.
66. *Allen, A.* Machine learning of material properties: Predictive and interpretable multilinear models [Текст] / A. Allen, A. Tkatchenko // *Science advances*. — 2022. — Т. 8, № 18. — eabm7185.

67. *Maurizi, M.* Predicting stress, strain and deformation fields in materials and structures with graph neural networks [Текст] / M. Maurizi, C. Gao, F. Berto // Scientific reports. — 2022. — Т. 12, № 1. — С. 21834.
68. *Karen, P.* Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report) [Текст] / P. Karen, P. McArdle, J. Takats // Pure and Applied Chemistry. — 2014. — Т. 86, № 6. — С. 1017–1081.
69. *Reeves, M. G.* Automated oxidation-state assignment for metal sites in coordination complexes in the Cambridge Structural Database [Текст] / M. G. Reeves, P. A. Wood, S. Parsons // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2019. — Т. 75, № 6. — С. 1096–1105.
70. Using collective knowledge to assign oxidation states of metal cations in metal–organic frameworks [Текст] / К. М. Jablonka [и др.] // Nature Chemistry. — 2021. — Т. 13, № 8. — С. 771–777.
71. *Shevchenko, A. P.* The CSD and knowledge databases: from answers to questions [Текст] / A. P. Shevchenko, R. A. Eremin, V. A. Blatov // CrystEngComm. — 2020. — Т. 22, № 43. — С. 7298–7307.
72. *Blatov, V. A.* A method for topological analysis of rod packings [Текст] / V. A. Blatov // Structural Chemistry. — 2016. — Т. 27. — С. 1605–1611.
73. *Van Rossum, G.* Python 3 Reference Manual [Текст] / G. Van Rossum, F. L. Drake. — Scotts Valley, CA : CreateSpace, 2009.
74. API design for machine learning software: experiences from the scikit-learn project [Текст] / L. Buitinck [и др.] // ECML PKDD Workshop: Languages for Data Mining and Machine Learning. — 2013. — С. 108–122. — URL: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1309.0238>.
75. *Кадурин, А.* Глубокое обучение. Погружение в мир нейронных сетей [Текст] / А. Кадурин, С. Николенко, Е. Архангельская. — Санкт-Петербург : Питер, 2018. — 480 с.

76. Scikit-learn: Machine Learning in Python [Текст] / F. Pedregosa [и др.] // Journal of Machine Learning Research. — 2011. — Т. 12. — С. 2825—2830.
77. *Platt, J.* Probabilistic outputs for svms and comparisons to regularized likelihood methods, advances in large margin classifiers [Текст] / J. Platt // Advances in Large Margin Classifiers. — 1999. — С. 61—74.
78. *Crammer, K.* On the algorithmic implementation of multiclass kernel-based vector machines [Текст] / K. Crammer, Y. Singer // Journal of machine learning research. — 2001. — Т. 2, Dec. — С. 265—292.
79. *Ojala, M.* Permutation tests for studying classifier performance. [Текст] / M. Ojala, G. C. Garriga // Journal of machine learning research. — 2010. — Т. 11, № 6.
80. *Murphy, K. P.* Machine learning: a probabilistic perspective [Текст] / K. P. Murphy. — MIT press, 2012.
81. *Weinberger, K.* Machine Learning for Intelligent Systems [Текст] / K. Weinberger. — 2017. — URL: <https://www.cs.cornell.edu/courses/cs4780/2018fa/> (дата обр. 2022).
82. *Deza, E.* Encyclopedia of distances [Текст] / E. Deza, M. M. Deza. — Springer, 2009.
83. *Breiman, L.* Random forests [Текст] / L. Breiman // Machine learning. — 2001. — Т. 45. — С. 5—32.
84. *Freund, Y.* Proceedings of the Thirteenth International Conference on Machine Learning [Текст] / Y. Freund, R. E. Schapire. — 1996.
85. *Hester, J. R.* A validating CIF parser: PyCIFRW [Текст] / J. R. Hester // Journal of Applied Crystallography. — 2006. — Т. 39, № 4. — С. 621—625.
86. Crystal Predictor [Текст]. — 2023. — URL: <https://oxidationstate.topcryst.com/> (дата обр. 2023).

87. Syntheses and characterization of the mixed-valent manganese (II/III) fluorides  $Mn_2F_5$  and  $Mn_3F_8$  [Текст] / J. Bandemehr [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2021. — Т. 60, № 17. — С. 12651—12663.
88. Synthesis of Ilmenite-type  $\epsilon$ - $Mn_2O_3$  and Its Properties [Текст] / S. V. Ovsyannikov [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2021. — Т. 60, № 17. — С. 13348—13358.
89. *Pérez, J.* A new golden age of minimal surfaces [Текст] / J. Pérez // Notices of the AMS. — 2017. — Т. 64, № 4. — С. 347—358.
90. *Maxwell, J. C.* Statique expérimentale et théorique des Liquides soumis aux seules Forces moléculaires [Текст] / J. C. Maxwell. — Nature Publishing Group UK London, 1874.
91. *Schoen, A. H.* Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections [Текст]. Т. 5541 / A. H. Schoen. — National Aeronautics, Space Administration, 1970.
92. Nodal surface approximations to the P, G, D and I-WP triply periodic minimal surfaces [Текст] / P. J. Gandy [и др.] // Chemical physics letters. — 2001. — Т. 336, № 3/4. — С. 187—195.
93. *Karcher, H.* Construction of triply periodic minimal surfaces [Текст] / H. Karcher, K. Polthier // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 1996. — Т. 354, № 1715. — С. 2077—2104.
94. *Fischer, W.* Genera of minimal balance surfaces [Текст] / W. Fischer, E. Koch // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 1989. — Т. 45, № 10. — С. 726—732.
95. *Fischer, W.* New surface patches for minimal balance surfaces. I. Branched catenoids [Текст] / W. Fischer, E. Koch // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 1989. — Т. 45, № 2. — С. 166—169.

96. *Fischer, W.* New surface patches for minimal balance surfaces. III. Infinite strips [Текст] / W. Fischer, E. Koch // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 1989. — Т. 45, № 7. — С. 485—490.
97. *Andersson, S.* The intrinsic curvature of solids [Текст] / S. Andersson, S. T. Hyde, G. Schnering // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1984. — Т. 168, № 1—4. — С. 1—18.
98. *Park, J.* Peculiar elastic behavior of mechanical metamaterials with various minimal surfaces [Текст] / J. Park, J. Lee // Scientific reports. — 2019. — Т. 9, № 1. — С. 2941.
99. Minimal surface designs for porous materials: from microstructures to mechanical properties [Текст] / X. Zheng [и др.] // Journal of materials science. — 2018. — Т. 53. — С. 10194—10208.
100. Effective conductivities and elastic moduli of novel foams with triply periodic minimal surfaces [Текст] / D. W. Abueidda [и др.] // Mechanics of Materials. — 2016. — Т. 95. — С. 102—115.
101. Micromechanical finite element predictions of a reduced coefficient of thermal expansion for 3D periodic architected interpenetrating phase composites [Текст] / D. W. Abueidda [и др.] // Composite Structures. — 2015. — Т. 133. — С. 85—97.
102. Insights into the mechanical properties of several triply periodic minimal surface lattice structures made by polymer additive manufacturing [Текст] / I. Maskery [и др.] // Polymer. — 2018. — Т. 152. — С. 62—71.
103. Porous scaffold internal architecture design based on minimal surfaces: a compromise between permeability and elastic properties [Текст] / H. Montazerian [и др.] // Materials & Design. — 2017. — Т. 126. — С. 98—114.

104. *Lee, D.* Stiffness and yield strength of architected foams based on the Schwarz Primitive triply periodic minimal surface [Текст] / D. Lee, K. A. Khan, R. K. Al-Rub // International Journal of Plasticity. — 2017. — Т. 95. — С. 1–20.
105. Strategies for functionally graded lattice structures derived using topology optimisation for additive manufacturing [Текст] / A. Panesar [и др.] // Additive manufacturing. — 2018. — Т. 19. — С. 81–94.
106. *Al-Ketan, O.* Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials [Текст] / O. Al-Ketan, R. Rowshan, R. K. Al-Rub // Additive Manufacturing. — 2018. — Т. 19. — С. 167–183.
107. *Zheng, N.* Topology optimization of self-supporting porous structures based on triply periodic minimal surfaces [Текст] / N. Zheng, X. Zhai, F. Chen // Computer-Aided Design. — 2023. — Т. 161. — С. 103542.
108. *Al-Ketan, O.* Multifunctional mechanical metamaterials based on triply periodic minimal surface lattices [Текст] / O. Al-Ketan, R. K. Abu Al-Rub // Advanced Engineering Materials. — 2019. — Т. 21, № 10. — С. 1900524.
109. *Von Schnering, H.* Nodal surfaces of Fourier series: fundamental invariants of structured matter [Текст] / H. Von Schnering, R. Nesper // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. — 1991. — Т. 83. — С. 407–412.
110. What do we know about three-periodic nets? [Текст] / O. Delgado-Friedrichs [и др.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2005. — Т. 178, № 8. — С. 2533–2554.
111. Three-periodic nets and tilings: natural tilings for nets [Текст] / V. A. Blatov [и др.] // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography. — 2007. — Т. 63, № 5. — С. 418–425.

112. *Позняк, Э. Г.* Дифференциальная геометрия: первое знакомство [Текст] / Э. Г. Позняк, Е. В. Шикин. — Москва : МГУ, 1990. — 396 с.
113. *O’Keeffe, M.* Tiling by numbers [Текст] / М. О’Keeffe // Nature. — 1999. — Т. 400, № 6745. — С. 617—618.
114. Systematic enumeration of crystalline networks [Текст] / О. D. Friedrichs [и др.] // Nature. — 1999. — Т. 400, № 6745. — С. 644—647.
115. *Егоров-Тисменко, Ю. К.* Теория симметрии кристаллов [Текст] / Ю. К. Егоров-Тисменко, Г. П. Литвинская. — Москва : ГЕОС, 2000. — 410 с.
116. *Alexandrov, E. V.* Topological databases: why do we need them for design of coordination polymers? [Текст] / E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, V. A. Blatov // Crystal Growth & Design. — 2019. — Т. 19, № 5. — С. 2604—2614.
117. *Blatov, V. A.* Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets [Текст] / V. A. Blatov // Acta Crystallographica Section A. — 2007. — Т. 63, № 4. — С. 329—343.
118. *Blatov, V. A.* Topological relations between three-periodic nets. II. Binodal nets [Текст] / V. A. Blatov, D. M. Proserpio // Acta Crystallographica Section A. — 2009. — Т. 65, № 3. — С. 202—212.
119. Database mining of zeolite structures [Текст] / P. Guo [и др.] // Crystal Growth & Design. — 2017. — Т. 17, № 12. — С. 6821—6835.
120. Compression Performance and Failure Analysis of 3D-Printed Carbon Fiber/PLA Composite TPMS Lattice Structures [Текст] / M. Saleh [и др.] // Polymers. — 2022. — Т. 14, № 21.
121. Using triply periodic minimal surfaces (TPMS)-based metal foams structures as skeleton for metal-foam-PCM composites for thermal energy storage and energy management applications [Текст] /

- Z. A. Qureshi [и др.] // International Communications in Heat and Mass Transfer. — 2021. — Т. 124. — С. 105265.
122. *Szilvsi-Nagy, M.* Analysis of STL files [Текст] / M. Szilvsi-Nagy, G. Y. Matyasi // Mathematical and computer modelling. — 2003. — Т. 38, № 7—9. — С. 945—960.
123. *Stroud, I.* STL and extensions [Текст] / I. Stroud, P. C. Xirouchakis // Advances in Engineering Software. — 2000. — Т. 31, № 2. — С. 83—95.
124. *Yagou, H.* Mesh smoothing via mean and median filtering applied to face normals [Текст] / H. Yagou, Y. Ohtake, A. Belyaev // Geometric Modeling and Processing. Theory and Applications. GMP 2002. Proceedings. — IEEE. 2002. — С. 124—131. — URL: <http://10.1109/GMAP.2002.1027503>.
125. *Cohen-Steiner, D.* Restricted delaunay triangulations and normal cycle [Текст] / D. Cohen-Steiner, J. Morvan // SCG '03: Proceedings of the nineteenth annual symposium on Computational geometry. — 2003. — С. 312—321. — URL: <https://doi.org/10.1145/777792.777839>.
126. *Dawson-Haggerty et al.* trimesh [Текст] / Dawson-Haggerty et al. — Вер. 3.2.0. — URL: <https://trimesh.org/> (дата обр. 08.12.2019).
127. *Schoen, A. H.* Reflections concerning triply-periodic minimal surfaces [Текст] / A. H. Schoen // Interface focus. — 2012. — Т. 2, № 5. — С. 658—668.
128. *Brakke, K. A.* The surface evolver [Текст] / K. A. Brakke // Experimental mathematics. — 1992. — Т. 1, № 2. — С. 141—165.
129. *Knuth, D. E.* Big omicron and big omega and big theta [Текст] / D. E. Knuth // ACM Sigact News. — 1976. — Т. 8, № 2. — С. 18—24.
130. *Baerlocher, C.* Atlas of zeolite framework types [Текст] / C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. — Elsevier, 2007.

131. Design and mechanical properties simulation of graded lattice structures for additive manufacturing endoprostheses [Текст] / V. S. Sufiarov [и др.] // Mechanics of Advanced Materials and Structures. — 2021. — Т. 28, № 16. — С. 1656—1662.
132. *Shanks, R.* Thermoplastic elastomers [Текст] / R. Shanks // Thermoplastic elastomers. — InTech, 2012. — P. 137—154.
133. *Al-Ketan, O.* Topology-mechanical property relationship of 3D printed strut, skeletal, and sheet based periodic metallic cellular materials [Текст] / O. Al-Ketan, R. Rowshan, R. K. Al-Rub // Additive Manufacturing. — 2018. — Т. 19. — С. 167—183.
134. *Ashby, M. F.* Cellular solids: structure and properties [Текст] / M. F. Ashby, L. J. Gibson // Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, UK. — 1997. — С. 175—231.

### **Публикации автора по теме диссертации**

#### **В изданиях из списка ВАК РФ**

135. *Смольников, М. И.* Описание трижды периодических поверхностей с помощью оператора Лапласа–Бельтрами и статистической модели машинного обучения [Текст] / М. И. Смольников // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. — 2025. — Т. 29, № 1. — С. 1—16.

#### **В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus и Web of Science**

136. *Smolkov, M. I.* Mining knowledge from crystal structures: oxidation states of oxygen-coordinated metal atoms in ionic and coordination compounds [Текст] / M. I. Smolkov, A. P. Shevchenko, [и др.] // Journal of Chemical Information and Modeling. — 2022. — Т. 62, № 10. — С. 2332—2340.

137. *Smolkov, M. I.* Knowledge Acquisition from Crystalline Structures of Homoleptic Complexes: Oxidation States of Metal Atoms [Текст] / М. И. Smolkov, А. Р. Shevchenko, [и др.] // Pattern Recognition and Image Analysis. — 2024. — С. 1—15.
138. *Smolkov, M. I.* Generating triply periodic surfaces from crystal structures: the tiling approach and its application to zeolites [Текст] / М. И. Smolkov, А. Ф. Krutov, [и др.] // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. — 2022. — Т. 78, № 4. — С. 327—336.
139. *Smolkov, M. I.* Mechanical properties of porous materials based on new triply periodic and minimal surfaces [Текст] / М. И. Smolkov, М. А. Frolov, [и др.] // Mechanics of Advanced Materials and Structures. — 2024. — С. 1—17.

### **Зарегистрированные программы для ЭВМ**

140. *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* OxidationStatePredictor [Текст] / М. И. Смольков [и др.] ; СамГТУ. — № 2023611096 ; заявл. 17.01.2020 ; опубл. 17.01.2023, 1234567890 (Россия).
141. *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* Porous 3D [Текст] / М. И. Смольков, С. С. Пашин ; М. И. Смольков, С. С. Пашин. — № 2022617817 ; заявл. 26.04.2022 ; опубл. 29.03.2022, 2022616023 (Россия).
142. *Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ.* Surface Extractor [Текст] / М. И. Смольков, А. Ф. Крутов, В. А. Блатов ; СамГТУ. — № 2021611315 ; заявл. 11.01.2021 ; опубл. 26.01.2021, 2021610065 (Россия).

### **В сборниках трудов конференций**

143. *Смольков, М. И.* Методика прогнозирования свойств химических соединений с помощью машинного обучения [Текст] / М. И. Смольков, А. П. Шевченко // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. — 2021. — С. 338—339.
144. *Смольков, М. И.* Определение степени окисления атомов металлов в кристаллических структурах координационных соединений [Текст] / М. И. Смольков, А. П. Шевченко, В. А. Блатов // Тезисы X Национальной кристаллохимической конференции. — 2021. — С. 394—395.
145. *Смольков, М. И.* Добыча знаний из кристаллических структур: определение степени окисления атомов металлов [Текст] / М. И. Смольков, А. Ф. Крутов // XLIX Samara Regional Student Scientific Conference. Т. 1. — 2023. — С. 218—220.
146. *Смольков, М. И.* Новые методы генерации трех-периодических поверхностей [Текст] / М. И. Смольков, А. Ф. Крутов, М. А. Фролов // Современные проблемы прикладной математики, информатики и механики. Сборник трудов Международной научной конференции. Т. 1. — 2023. — С. 218—220.

### **В прочих изданиях**

147. *Смольков, М. И.* Разработка программного обеспечения для реализации модели пористых структур на основе трехпериодических поверхностей [Текст] / М. И. Смольков, А. Ф. Крутов // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. — 2022. — Т. 25, № 1. — 71—79. (Входит в список ВАК по другой специальности).
148. *Smolkov, M. I.* Method for generation of new porous materials based on triply periodic surfaces [Текст] / M. I. Smolkov // ISJ Theoretical & Applied Science. — 2023. — Т. 11, № 127. — С. 242—248.
149. *Smolkov, M. I.* Experimental and numerical study of thermal and mechanical properties of porous materials based on triply periodic

surfaces [Текст] / М. И. Smolkov, А. F. Krutov, [и др.] // Materials and Solidification. — 2025. — Т. 1, № 1. — С. 1—14.

## Список рисунков

1.1	Список методов кристаллохимического анализа . . . . .	13
1.2	Потенциал Леннарда-Джонсона ( $12 - 6$ ) . . . . .	19
1.3	Потенциал Букингема ( $\exp - 6$ ) . . . . .	20
1.4	Потенциал Морзе . . . . .	21
2.1	Распределение атомов по степеням окисления в обучающих и тестирующих выборках . . . . .	36
2.2	Схематичное изображение метрики Минковского при различных $p$ . . . . .	45
2.3	Кривые обучения для классификаторов, обученных на тренировочном наборе №1 (слева) и №2 (справа). Наборы №1 и №2 описаны в таблице 2.2 . . . . .	50
2.4	Матрица спутанности для классификаторов, обученных на тренировочном наборе №1 (слева) и №2 (справа). Наборы №1 и №2 описаны в таблице 2.2 . . . . .	51
2.5	Структура алгоритма OxidationStatePredictor . . . . .	53
2.6	Вид окна сервиса CrystalPredictor . . . . .	55
2.7	Окно с результатами работы сервиса для кристаллической структуры $(C_3H_{12}N_2)[V_4O_{10}]$ с референтным кодом ZOLJEP06 в базе данных ICSD . . . . .	56
2.8	Результаты предсказания степени окисления металлов с помощью сервиса CrystalPredictor. . . . .	57
3.1	Пример ТПМП $P$ -типа . . . . .	60
3.2	Пример ТПМП $D$ -типа . . . . .	61
3.3	Пример ТПМП $G$ -типа . . . . .	61
3.4	Пример ТПМП $IW - P$ -типа . . . . .	62
3.5	Пример разбиения некоторой атомной сетки, представленной в виде примитивной кубической сетки на тайлы . . . . .	67

3.6	Каркас ТПП, полученный из цеолита SOD. . . . .	70
3.7	Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита SOD. Поверхность слева была сглажена, два раза транслирована по осям $X, Y, Z$ и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D . . . . .	75
3.8	Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита TSC. Поверхность была сглажена, три раза транслирована по осям $X, Y, Z$ и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D . . . . .	75
3.9	Пример напечатанного пористого материала, основанного на ТПП поверхности, извлеченной из цеолита TSC. Поверхность была сглажена, четыре раза транслирована по осям $X, Y, Z$ и утолщена средствами разработанного ПО Porous 3D . . . . .	76
3.10	Главная страница сайта базы данных, размещенной в сети Интернет по адресу <a href="https://p3d.topcryst.com/">https://p3d.topcryst.com/</a> . . . . .	77
3.11	Список поверхностей в открытом доступе, представленный на сайте <a href="https://p3d.topcryst.com/">https://p3d.topcryst.com/</a> . . . . .	77
3.12	Пример страницы базы данных в сети интернет для материала, основанного на цеолите SOD . . . . .	78
4.1	Пример содержания файла .t3g для поверхности, построенной на цеолите MER . . . . .	81
4.2	Пример обхода кольца атомов для триангуляции . . . . .	82
4.3	Пример трансляции элементарной ячейки поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка . . . . .	84
4.4	Схематичное изображение шагов алгоритма наращивания толщины . . . . .	84
4.5	Пример добавления толщины поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка . . . . .	85

4.6	Пример разбиения полигонов поверхности при различных значениях $n$ . . . . .	88
4.7	Пример сглаживания поверхности, основанной на цеолите MER. Синий параллелепипед - элементарная ячейка . . . . .	88
4.8	Вычисление дискретной средней кривизны в точке $A$ поверхностной сетки алгоритма сглаживания. Сфера с зеленым пунктиром имеет радиус $r$ , равный кратчайшему ребру сетки поверхности; фиолетовые линии показывают часть сетки поверхности с центром в точке $A$ ; синие линии ограничивают соответствующую сглаженную часть поверхности	89
4.9	Визуальное представление минимизации средней кривизны после применения предложенного алгоритма сглаживания к поверхности SOD (вверху слева) с результирующей поверхностью нулевой кривизны (вверху справа); транслированная сглаженная трёх-периодическая поверхность SOD (внизу) . . . . .	91
4.10	Сглаживание поверхности SOD с помощью развитого в диссертации алгоритма и программного комплекса Surface Evolver. Числа аппроксимирующих точек равны 1850 и 6250, а стандартные отклонения средней кривизны от нуля, рассчитанные для всех точек, равны 0.00235 и 0.00209 соответственно . . . . .	92
4.11	Структура программы Porous 3D . . . . .	94
4.12	Главное окно программы Porous 3D . . . . .	95
4.13	Диалоговое окно открытия файла .t3g, на примере цеолита SOD	95
4.14	Главное окно программы Porous 3D, после открытия файла поверхности . . . . .	96
4.15	Диалоговое окно сохранения файла необходимого формата, на примере поверхности из цеолита SOD . . . . .	96

4.16	Меню процедуры трансляции поверхности на примере поверхности SOD . . . . .	97
4.17	Пример поверхности после трансляции на примере SOD . . . . .	98
4.18	График зависимости времени выполнения алгоритма трансляции от количества точек модели и количества трансляций	98
4.19	График зависимости времени выполнения алгоритма сглаживания от количества точек модели . . . . .	100
4.20	Меню сглаживания поверхности с выбором параметров алгоритма на примере поверхности SOD . . . . .	101
4.21	Пример трансляции поверхности с обеспечением минимальности на примере SOD . . . . .	101
4.22	Пример выполнения сглаживания, на примере поверхности SOD. Прогресс сглаживания отображается с помощью полосы оранжевого цвета, где процентами отмечен объем выполненных расчетов . . . . .	102
4.23	Пример поверхности после сглаживания, на примере SOD . . . . .	102
4.24	График зависимости времени выполнения алгоритма наращивания толщины от количества точек модели . . . . .	103
4.25	Меню для наращивания толщины на примере поверхности SOD	104
4.26	Пример поверхности после наращивания толщины на примере SOD . . . . .	104
4.27	Меню настроек визуального отображения моделей. В окне 3D редактора представлена модель ТПМП SOD . . . . .	105
4.28	Пример изменения настроек визуального отображения на примере поверхности SOD . . . . .	106
4.29	Структура сайта <a href="https://p3d.topcryst.com/">https://p3d.topcryst.com/</a> . . . . .	107
4.30	Таблица кристаллов, представленная в БД сайта Porous 3D . . . . .	108
4.31	Пример добавления новой записи в таблицу кристаллов . . . . .	108
4.32	Таблица поверхностей, представленная в БД сайта Porous 3D . . . . .	109
4.33	Пример добавления новой записи в таблицу поверхностей . . . . .	109

4.34	Таблица топологий, представленная в БД сайта Porous 3D . . . . .	110
4.35	Пример добавления новой записи в таблицу топологий . . . . .	110
4.36	Страница с инструкцией к разработанному программному комплексу Porous 3D . . . . .	111
4.37	Схематичное изображение метода исследования новых пористых структур, основанных на полученных трёх-периодических поверхностях . . . . .	112
4.38	Поверхности, извлеченные из природных кристаллов - цеолитов. а) AWW (цеолит AlPO-22), б) CGF (цеолит Кобальт-Галлий-Фосфат-5), в) HEU (Гейландит), г) NPT (цеолит Оксонитридофосфат-2), д) FRA (Франзинит), е) IFY (цеолит ITQ-50), ж) LTL (цеолит Линде тип L), з) TSC (Чернит)	113
4.39	Инженерные кривые нагружения для пористых образцов на основе TSC. Зеленая линия соответствует образцу размером $3 \times 3 \times 3$ , синяя линия - образцу размером $4 \times 4 \times 4$ . . . . .	116
4.40	Инженерные кривые нагружения (экспериментальная - зеленая) для пористого образца на основе TSC размером $3 \times 3 \times 3$ . Красная кривая - расчет с помощью ANSYS . . . . .	116
4.41	Пример единичной ячейки для пористого материала основанного на цеолите TSC. Длина ребра ограничивающего куба (элементарной ячейки выделенной светло-синим цветом) $a = b = c = 14$ мм. Толщина стенки $\delta = 0.2$ (картинка сигма на дельта) мм. . . . .	117
4.42	Распределение напряжений по фон Мизесу при моделировании сжатия единичной ячейки пористой структуры. Напряжение измеряется в МПа. . . . .	120
4.43	Диаграмма Эшби для усредненных модулей Юнга пористых материалов, изготовленных из полиамида PA-12, на основе ТПП/ТПМП из табл. 4.5. Расположение пористых структур, исследованных в диссертации, обозначено красным эллипсом . . . . .	122

В.1	Графики компонентов модулей относительного сжатия . . . . .	169
В.2	Графики компонентов модулей относительного сдвига . . . . .	170
В.3	Графики компонентов коэффициентов Пуассона . . . . .	171
В.4	Графики энергии упругой деформации пористых образцов . . .	172

## Список таблиц

2.1	Список дескрипторов, моделирующих атом металла и его окружение и используемых в прогнозировании его степени окисления . . . . .	35
2.2	Распределение атомов по степеням окисления в обучающих и тестирующих выборках . . . . .	37
2.3	Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора SVM с ядром РБФ со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) . . . . .	43
2.4	Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора KNN со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) . . . . .	45
2.5	Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) . . . . .	47
2.6	Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) . . . . .	49
2.7	Значения оценочных метрик качества классификатора RF (2.21) со стандартными гиперпараметрами, заложенными в пакете Scikit-Learn, на полном наборе признаков тренировочного набора данных №1 (табл. 2.2) . . . . .	50

2.8	Значения оценочных метрик качества (2.5) — (2.8) классификатора RF (2.21) с оптимизированными гиперпараметрами для разных наборов данных (табл. 2.2) . . . . .	51
3.1	Топологические дескрипторы для новых ТПМП, полученных в диссертации . . . . .	73
4.1	Расчет средней кривизны (1/мм) для 20 икосфер с различными радиусами (мм) . . . . .	90
4.2	Оценка сложности алгоритма трансляции в соответствии с нотацией Big O [129] . . . . .	97
4.3	Оценка сложности алгоритма сглаживания в соответствии с нотацией Big O [129] . . . . .	99
4.4	Оценка сложности алгоритма наращивания толщины в соответствии с нотацией Big O [129] . . . . .	103
4.5	Топологические свойства восьми поверхностей, на основе которых в диссертации построены пористые структуры [139] . . . . .	114
4.6	Усредненные экспериментальные значения механических характеристик пористых образцов на основе TSC и соответствующие значения, рассчитанные МКЭ . . . . .	117
4.7	Модуль сжатия, модуль сдвига и коэффициент Пуассона для одиночной ячейки (рис. 4.41), рассчитанные посредством МКЭ для пористых структур на основе ТПП и ТПМП из табл. 4.5 . . . . .	119
A.1	Матрица парных корреляций Пирсона значений дескрипторов для тренировочного набора №1 . . . . .	158
A.2	Матрица парных корреляций Спирмана значений дескрипторов для тренировочного набора №1 . . . . .	158
B.1	Таблица дескрипторов трижды периодических поверхностей . . . . .	159

## A

## Дополнительные материалы к главе 2. Программная реализация обучения классификационных моделей. Матрицы взаимных корреляций дескрипторов для предсказания степени окисления

Листинг A.1 Код создания, обучения, предсказания с помощью классификатора SVM на Python

```

from sklearn.svm import SVC

clf = SVC()
search = clf.fit(X_train, y_train)
5 # X_train - обучающая выборка,
  # y_train - значения степени окисления для X_train.
y_test = clf.predict(X_test)
  # X_test - тестирующая выборка,
  # y_test - предсказанные значения степени окисления
10 # для X_test.

```

Листинг A.2 Код создания, обучения, предсказания с помощью классификатора KNN на Python

```

from sklearn.neighbors import KNeighborsClassifier

clf = KNeighborsClassifier()
search = clf.fit(X_train, y_train)
5 # X_train - обучающая выборка,
  # y_train - значения степени окисления для X_train.
y_test = clf.predict(X_test)
  # X_test - тестирующая выборка,
  # y_test - предсказанные значения степени окисления
10 # для X_test.

```

Листинг A.3 Код создания, обучения, предсказания с помощью классификатора RF на Python

```

from sklearn.ensemble import RandomForestClassifier

clf = RandomForestClassifier()
search = clf.fit(X_train, y_train)
5 # X_train - обучающая выборка,
  # y_train - значения степени окисления для X_train.
y_test = clf.predict(X_test)
  # X_test - тестирующая выборка,
  # y_test - предсказанные значения степени окисления
10 # для X_test.

```

Листинг А.4 Код оптимизации гиперпараметров классификатора RF на Python

```

from sklearn.ensemble import RandomForestClassifier

clf = RandomForestClassifier()
param_grid = {'n_estimators': np.arange(100, 110),
5           'criterion': ['gini', 'entropy'],
              'max_features': ['auto'],
              'min_samples_split': np.arange(2, 10),
              'random_state': [0, 1, 2, 3]}
search = GridSearchCV(clf, param_grid).fit(X_train, y_train)
10 search = search.best_params_
   # search - классификатор с лучшими гиперпараметрами

```

Листинг А.5 Код перекрестной проверки классификатора RF на Python

```

from sklearn.model_selection import cross_val_score

scores = cross_val_score(search, X_train, y_train, cv=10,
                          scoring='accuracy')
acc = "%0.5f (+/- %0.5f)" % (scores.mean(), scores.std())
5 scores = cross_val_score(search, X_train, y_train, cv=10,
                          scoring='precision')
prc = "%0.5f (+/- %0.5f)" % (scores.mean(), scores.std())
scores = cross_val_score(search, X_train, y_train, cv=10,
                          scoring='recall')

```

```

rec = "%0.5f (+/- %0.5f)" % (scores.mean(), scores.std())
scores = cross_val_score(search, X_train, y_train, cv=10,
    scoring='f1')
10 f1 = "%0.5f (+/- %0.5f)" % (scores.mean(), scores.std())

```

### Листинг А.6 Код модуля Main на Python

```

class Main:
    def __init__(self):
        self.cif, self.model, self.output = self.pars_args()

5    def pars_args(self):
        parser = argparse.ArgumentParser(description=
            "Program for oxidation state prediction.")
        parser.add_argument("-i", "--input_file", nargs='?',
            type=str, default=None,
10        help="Path to input cif file")
        parser.add_argument("-m", "--model", nargs='?',
            type=str, default="RF_Oxygen.pkl",
            help="Path to model file")
        parser.add_argument("-o", "--output_file", nargs='?',
15        type=str, default="output.json",
            help="Path to json output file")
        args = parser.parse_args()
        return args.input_file, args.model, args.output_file

20    def run(self)
        ans = Prediction(self.cif, self.model)
        ans.save_json(self.output)

if __name__ == '__main__':
25    sys.tracebacklimit = 0
    Main().run()

```

### Листинг А.7 Код модуля Metal на Python

```

class Metal:
    def __init__(self):
        self.metal = None

```

```

5         self.metal_fract_coords = None
        self.features = {...}
        self.model_name = None
        self.model_info = None
        self.oxst_pred = None

10     def to_dict(self):
        return {'metal_fract_coords': list(self.
metal_fract_coords),
                'metal_properties': {...},
                'model_name': self.model_name,
                'model_info': self.model_info,
15         'oxst_pred': self.oxst_pred[1]}

```

#### ЛИСТИНГ А.8 Код модуля Prediction на Python

```

class Prediction:
    def __init__(self, cif_path: str, models: str) -> None:
        self.cif_path = cif_path
        self.cif_structure = self.extract(cif_path)
5         if self.error == 'None':
            self.cif_structure.calc_atomic_connectivity()
            self.predictors = self.get_predictors(models)
            self.metals = self.find_metals()
            self.prediction_time = self.predict()

10     def find_metals(self) -> list:
        metals = []
        for index, atom in enumerate(list(self.cif_structure
.nonequiv_atoms.values())):
            for metal in metals:
15                 ...
                metal.features['AtNum'] = metal[0].element.
number
                metal.features['NumGroup'] = self.set_group(
metal[0].element.number, True)
                metal.features['Group'] = self.set_group(
metal[0].element.number, False)

```

```

        metal.features['Mult'] = metal[0].
multiplicity
20         metal.features['CN'] = self.calc_CN(self.
cif_structure.adjacency_list[metal[0].name])
        metal.features['NZ'] = self.calc_NZ(metal
[0].name)
        metal.features['Rsd'] = self.cif_structure.
voronoi.rsds[metal[1]]
        metal.features['V'] = self.cif_structure.
voronoi.polyhedrons[metal[1]].volume
        metal.features['S'] = self.cif_structure.
voronoi.polyhedrons[metal[1]].area
25         metal.features['G3'] = self.calc_G3(metal
[0].cart_coord, self.cif_structure.voronoi.polyhedrons[
metal[1]])
        metal.features['VCP'] = self.calc_VCP(self.
cif_structure.adjacency_list[metal[0].name], metal[0].
cart_coord)
        metal.features['RCMTop'] = self.calc_RCMTop(
metal[0].cart_coord, self.cif_structure.voronoi.
polyhedrons[metal[1]])
        metal.features['O_PartOmega'] = self.
calc_PartOmegaEl(metal, self.cif_structure.atoms, self.
cif_structure.voronoi.angles)
        ...
30         return metals

def predict(self) -> str:
    ...
    return prediction for Metal() object

35 def save_json(self, output_path):
    ...
    return json with all Metal() object and predicted
OxSt

40 def get_predictors(pkl_path: str) -> list:

```

```
    ...
    return predictors

def extract(self, cif_path: str) -> Structure:
45     ...
    return Structure() object

def calc_CN(adj_list: dict) -> int:
    ...
50     return CN

def calc_NZ(self, metal) -> float:
    ...
    return NZ

55     def calc_G3(metal_coords, polyhedron) -> float:
        ...
        return NZ

60     def calc_VCP(self, adj_list: dict, metal_cart_coords) ->
float:
        ...
        return VCP

    def calc_RCMTop(metal_coords, polyhedron) -> float:
65         ...
        return RCMTop

    def set_group(atomic_number: int, num: bool) -> int:
        ...
70         return N_Group

    def calc_PartOmegaEl(metal: list, atoms: dict,
vor_angles: dict) -> float:
        ...
        return PartOmegaEl
```

Таблица А.1

Матрица парных корреляций Пирсона значений дескрипторов для тренировочного набора №1

Дескриптор	$OxSt$	$N_{At}$	$N_{Group}$	$Mult$	$CN$	$NZ$	$V_{CP}$	$G_3$	$\Delta_{CM}$	$R_{sd}$	$V_{VP}$	$S_{VP}$	$\Sigma\Omega(O)$
$OxSt$	1	0.528	0.465	-0.023	0.171	-0.22	-0.098	-0.027	-0.086	-0.525	-0.448	-0.473	0.47
$N_{At}$	0.528	1	0.344	-0.017	0.401	0.264	0.299	-0.057	0.035	0.12	0.099	0.047	0.141
$N_{Group}$	0.465	0.344	1	-0.045	0.283	0.119	0.069	-0.074	-0.108	-0.348	-0.321	-0.35	0.419
$Mult$	-0.023	-0.017	-0.045	1	-0.079	-0.106	-0.069	0.558	0.516	0.199	0.243	0.33	0.012
$CN$	0.171	0.401	0.283	-0.079	1	0.748	0.903	-0.217	-0.183	0.201	0.166	0.068	0.464
$NZ$	-0.22	0.264	0.119	-0.106	0.748	1	0.796	-0.205	-0.113	0.451	0.387	0.274	0.005
$V_{CP}$	-0.098	0.299	0.069	-0.069	0.903	0.796	1	-0.207	-0.137	0.491	0.429	0.339	0.198
$G_3$	-0.027	-0.057	-0.074	0.558	-0.217	-0.205	-0.207	1	0.922	0.303	0.398	0.519	-0.068
$\Delta_{CM}$	-0.086	0.035	-0.108	0.516	-0.183	-0.113	-0.137	0.922	1	0.47	0.571	0.646	-0.197
$R_{sd}$	-0.525	0.12	-0.348	0.199	0.201	0.451	0.491	0.303	0.47	1	0.959	0.955	-0.446
$V_{VP}$	-0.448	0.099	-0.321	0.243	0.166	0.387	0.429	0.398	0.571	0.959	1	0.972	-0.392
$S_{VP}$	-0.473	0.047	-0.35	0.33	0.068	0.274	0.339	0.519	0.646	0.955	0.972	1	-0.386
$\Sigma\Omega(O)$	0.47	0.141	0.419	0.012	0.464	0.005	0.198	-0.068	-0.197	-0.446	-0.392	-0.386	1

Таблица А.2

Матрица парных корреляций Спирмана значений дескрипторов для тренировочного набора №1

Дескриптор	$OxSt$	$N_{At}$	$N_{Group}$	$Mult$	$CN$	$NZ$	$V_{CP}$	$G_3$	$\Delta_{CM}$	$R_{sd}$	$V_{VP}$	$S_{VP}$	$\Sigma\Omega(O)$
$OxSt$	1	0.563	0.668	-0.032	0.224	-0.131	-0.018	-0.072	-0.288	-0.573	-0.573	-0.616	0.649
$N_{At}$	0.563	1	0.426	-0.007	0.324	0.194	0.239	-0.219	-0.045	0.062	0.062	-0.005	0.223
$N_{Group}$	0.668	0.426	1	-0.023	0.261	0.145	0.126	-0.244	-0.264	-0.331	-0.331	-0.381	0.489
$Mult$	-0.032	-0.007	-0.023	1	0.021	-0.002	0.04	0.008	0.169	0.101	0.101	0.115	0.045
$CN$	0.224	0.324	0.261	0.021	1	0.739	0.935	-0.83	-0.217	0.218	0.218	0.087	0.447
$NZ$	-0.131	0.194	0.145	-0.002	0.739	1	0.803	-0.833	-0.169	0.462	0.462	0.327	0.06
$V_{CP}$	-0.018	0.239	0.126	0.04	0.935	0.803	1	-0.833	-0.119	0.449	0.449	0.333	0.25
$G_3$	-0.072	-0.219	-0.244	0.008	-0.83	-0.833	-0.833	1	0.362	-0.223	-0.223	-0.077	-0.275
$\Delta_{CM}$	-0.288	-0.045	-0.264	0.169	-0.217	-0.169	-0.119	0.362	1	0.426	0.426	0.47	-0.446
$R_{sd}$	-0.573	0.062	-0.331	0.101	0.218	0.462	0.449	-0.223	0.426	1	1	0.978	-0.474
$V_{VP}$	-0.573	0.062	-0.331	0.101	0.218	0.462	0.449	-0.223	0.426	1	1	0.978	-0.474
$S_{VP}$	-0.616	-0.005	-0.381	0.115	0.087	0.327	0.333	-0.077	0.47	0.978	0.978	1	-0.506
$\Sigma\Omega(O)$	0.649	0.223	0.489	0.045	0.447	0.06	0.25	-0.275	-0.446	-0.474	-0.474	-0.506	1

## Б

Дополнительные материалы к главе 3. Таблица дескрипторов трижды периодических поверхностей

Таблица Б.1

Таблица дескрипторов трижды периодических поверхностей

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	ПГ сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
AEI	AEI_1	*9AEI	9	4a,4b,4c,4d, 4f,4g,4j,6b, 6c,8f,8g,8k	Cmcm	Не рассчитана	tcj-5,7-Cmcm; 3,8T145	-
AFG	AFG_1	C(H)	7	4a,6a,6c,6d, 6f	P63/mmc	(10 <sup>3</sup> ,16 <sup>3</sup> ,24,26, 28 <sup>6</sup> ,38,40-c)	3,4,9T82(↔tsn); 3,4,9T82(↔tsn)	B
AFR	AFR_1	*9AFR	9	4b,4c,4d,6b, 6d,12a	Pmmn	Не рассчитана	4,8T10; 4,8T10	-
AFS	AFS_1	*21AFS	21	4a,4b,4e,4g, 4h,4i,6a,6c, 8b,12a,12c	P63/mmc	Не рассчитана	3,6,12T20; 5,7,9T2	-
AFT	AFT_1	*5AFT	5	4a,4b,4c,4e, 6b,6c,8b	P63/mmc	Не рассчитана	3,9T5; tfz-d	-
AFV	AFV_1	*5AFV	5	4a,4c,6a,6c, 8c	P-3m1	Не рассчитана	tfz-d; acs	-
AFX	AFX_1	G-W	5	4a,4b,4d,6b, 8d	P63/mmc	(6 <sup>4</sup> -c)	acs(↔lon); gra	NB
ANA	ANA_1	G	3	4a,6a	Ia-3d	Не рассчитана	srs; srs	B
ATN	ATN_1	P	3	4a,8b	I4/mmm	(nbo)	pcu; pcu	B
AVE	AVE_1	*17AVE	17	4a,4b,4d,4f, 4i,4k,4l,4m, 4n,4o,6b,6c, 6d,6e,6g,6h, 6i,6k,6l,6m, 6p,6q,8f,8g	P-3m1	Не рассчитана	3,3,4,4,7,7T14; 3,4,6,6,7T11	-
AVL	AVL_1	G-W	5	4a,4b,4c,4e, 6b,6d,8b	P-3m1	(6 <sup>4</sup> -c)	acs(↔lon); gra	NB
AWO	AWO_1	D	3	4a,4b,4c,4d, 6b,8e	Cmca	(hxg)	dia; dia	B
AWW	AWW_1	*9AWW	9	4c,6a,6b,8c	P4/-m	Не рассчитана	4,8T10; 4,8T10	-
BCT	BCT_1	P	3	8c	I4/mmm	(nbo)	pcu; pcu	B
BOF	BOF_1	*9BOF	9	4a,4b,4c,4d, 4e,5a,5b,6e, 6i,6j,10a	P-a	Не рассчитана	3,3,3,4,5T103; 3,3,3,4,5T103	-
BOZ	BOZ_1	*13BOZ	13	6a,8a,8b,8c, 8d,10a,10b	Cmcm	Не рассчитана	7,10,13T2; 7,10,13T2	-
BRE	BRE_1	P	3	4b,5b,6a,8a	P21/m	(nbo)	pcu; pcu	B
BSV	BSV_1	G	3	4a,4b,6a	Ia-3d	Не рассчитана	srs; srs	B

Таблица Б.1 продолжается с предыдущей страницы

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	ПГ сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
CAN	CAN_1	H	3	4a,12c	P63/mmc	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B
CGF	CGF_1	P	3	4a,4b,6d,8a	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
CHA	CHA_1	*5AFV	5	4b,4c,4e,6a, 6b,8c	P-3m1	Не рассчитана	tfz-d; acs	-
CLO	CLO_1	*21CLO	21	4a,4b,4e,4g, 6c,6d,8a,20a	Pm-3m	Не рассчитана	5,24T1; 5,6,12T12	-
DFO	DFO_1	*16DFO_1	16	4b,4c,4d,4f, 4g,4h,6a,6i, 8a,12a,12j	P6/mmm	Не рассчитана	4,5,7T80; 3,6,18T1	-
DFO	DFO_2	*16DFO_2	16	4a,4c,4d,4f, 4g,4h,6d,6j, 8a,12a,12e	P6/mmm	Не рассчитана	4,5,18T2; 4,4,7T47	-
DFO	DFO_3	*17DFO_1	17	4b,4c,4d,4e, 4g,4h,6a,6i, 12a,12h,12j	P6/mmm	Не рассчитана	3,4,4,7T54; 3,3,6,18T2	-
DFO	DFO_4	*17DFO_2	17	4a,4c,4d,4e, 4g,4h,6d,6j, 12a,12e,12h	P6/mmm	Не рассчитана	3,4,5,18T1; 3,5,7T16	-
DFT	DFT_1	CLP	3	8a	P42/mmc	(10,12-c)	cds; cds	B
DON	DON_1	G-W	5	4b,5a,6a,6d, 6i	Cmcm	(6 <sup>4</sup> -c)	etc(↔acs↔lon); gra	NB
EAB	EAB_1	H	3	4a,4b,4c,6b, 6c	P63/mmc	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B
EAB	EAB_2	G-W	5	4a,4c,6a,8b	P63/mmc	(6 <sup>4</sup> -c)	acs(↔lon); gra	NB
EAB	EAB_3	C(H)	7	4b,6a,6b,6c, 8b	P63/mmc	(10 <sup>3</sup> ,16 <sup>3</sup> ,24,26, 28 <sup>6</sup> ,38,40-c)	tsn; tsn	B
EDI	EDI_1	P	3	4b,8c; 4b,8b	P-421m	(nbo)	tfz(↔pcu); tfz(↔pcu)	B
EDI	EDI_2	CLP	3	4a,8a; 4a,8c	P-4	(10,12-c)	cds; cds	B
EMT	EMT_1	G-W	5	4a,4b,4c,4d, 4e,4f,6a,6c	P63/mmc	(6 <sup>4</sup> -c)	lon; gra	NB
EZT	EZT_1	D	3	4a,4b,6a,6e	Imma	(hxg)	dia; ths(↔dia)	B
FAR	FAR_1	*13FAR	13	4d,6a,6b,6c, 6d,6e,6f	P63/mmc	Не рассчитана	ats; mbc-4,6-P63/mmc	-
FAU	FAU_1	D	3	4a,4b,6a	Fd-3m	(hxg)	dia; dia	B
FRA	FRA_1	D	3	4a,4b,4c,4e, 6b,6c,6e,6g, 6h,6i,6k,6l	P-3m1	(hxg)	4,4,6T191(↔dia); 4,4,6T191(↔dia)	B
FRA	FRA_2	*11FRA	11	4a,4b,4c,4d, 4e,6a,6d,6f, 6h,6j,6l	P-3m1	(6 <sup>6</sup> -c)	3,4,4,4,5T62; 3,4,4,4,5T62	B
FRA	FRA_3	*19FRA	19	4d,6a,6b,6c, 6d,6e,6f,6g, 6i,6j,6k	P-3m1	(4 <sup>3</sup> ,6 <sup>2</sup> -c)	4,6,6,6,6T11; 4,6,6,6,6T11	-
GIU	GIU_1	*11GIU	11	4a,4b,4d,6b, 6c,6e,6f,6g, 6j	P63/mmc	Не рассчитана	3,4,4,4,9T9; 3,4,4,4,9T9	-
GME	GME_1	H	3	4a,4b,4c,12b	P63/mmc	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B

Таблица Б.1 продолжается с предыдущей страницы

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	ПГ сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
GME	GME_2	G-W	5	4a,6a,8b	P63/mmc	(6 <sup>4</sup> -c)	acs( $\leftrightarrow$ lon); gra	NB
HEU	HEU_1	P	3	4a,5b,5c,8a	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
IFY	IFY_1	*7IFY	7	4a,4d,6a,8c	P4/mbm	(5,6,7,8 <sup>3</sup> , 10 <sup>2</sup> ,12,16-c)	mot; fsc	NB
ITW	ITW_1	P	3	4a,4c,5a,6a	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
JSW	JSW_1	P	3	4a,4b,4c,6c, 6d	Pbca	(nbo)	pcu; pcu	B
KFI	KFI_1	I-WP	4	4a,4b,8d	Im-3m	(4,6 <sup>3</sup> ,8 <sup>2</sup> ,12, 14-c)	nbo; bcu	NB
LAU	LAU_1	P	3	4a,4b,4c,6b, 6c	C2/m	(nbo)	pcu; pcu	B
LEV	LEV_1	D	3	4a,4b,6b,6c	R-3m	(hxg)	dia; dia	B
LIO	LIO_1	*13LIO	13	4b,4c,4e,4g, 4h,4i,6a,6b, 6c,6e,6g,6h, 6j,6k,6l,6n, 6p,6r	P-6m2	Не рассчитана	3,3,4,4,4,5,9T1; 3,4,6,7T36	-
LOS	LOS_1	H	3	4a,6b,6d	P63/mmc	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B
LTA	LTA_1	P	3	4b,6b	Pm-3m	(nbo)	pcu; pcu	B
LTJ	LTJ_1	D	3	8b	P41212	(hxg)	tfa( $\leftrightarrow$ dia); tfa( $\leftrightarrow$ dia)	B
LTL	LTL_1	H'-T	4	4a,4b,4c,8b	P6/mmm	Не рассчитана	hex; bnn	NB
LTL	LTL_2	*5LTL	5	4a,4b,4c,8d	P6/mmm	(4,6 <sup>3</sup> ,12,24-c)	tfz-d; tfz	NB
MAR	MAR_1	*11MAR	11	4c,6a,6b,6c, 6d,6f,6h	P63/mmc	Не рассчитана	3,4,6,9T8; 3,4,6,9T8	-
MER	MER_1	P	3	4a,4b,4c,8b	I4/mmm	(nbo)	pcu; pcu	B
MER	MER_2	I-WP	4	4c,8a,8c	I4/mmm	(4,6 <sup>3</sup> ,8 <sup>2</sup> ,12, 14-c)	nbo; bcu	NB
MON	MON_1	D	3	8b	I41/amd	(hxg)	ths( $\leftrightarrow$ dia); ths( $\leftrightarrow$ dia)	B
MOZ	MOZ_1	*11MOZ	11	4a,4b,4c,4d, 4e,4f,8d,12b	P6/mmm	Не рассчитана	3,6,8T46; 3,5T265	-
MOZ	MOZ_2	*13MOZ	13	4a,4c,4e,4f, 6a,8e,8f,8g	P6/mmm	Не рассчитана	3,6,8T45; 3,4,5T427	-
NAT	NAT_1	G	3	4a,8b; 4a,8c	I41/a	Не рассчитана	srs; srs	B
NPO	NPO_1	H	3	12c	P63/mmc	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B
NPT	NPT_1	O,C-TO	10	8a,8b	Pm-3m	(3 <sup>3</sup> ,4 <sup>7</sup> ,5 <sup>4</sup> ,6, 8 <sup>3</sup> -c)	reo; reo-d	NB
OBW	OBW_1	*21OBW	21	8a,8b,8c,10a	I4/mmm	Не рассчитана	8,8,13T1; 8,8,13T1	-
OFF	OFF_1	H	3	4a,4c,6a,8b; 4a,4b,4c,12b	P-6m2	(6 <sup>2</sup> -c)	hms; hms	B
OWE	OWE_1	D	3	4a,4b,6c,8d	Pmma	(hxg)	dia; dia	B

Таблица Б.1 продолжается с предыдущей страницы

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	ПГ сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
PAU	PAU_1	*27PAU	27	4b,4c,4d,4e, 4f,4g,4h,4i, 4j,4k,6a,8a, 8b	Im-3m	Не рассчитана	3,6,6T105; 3,3,4,4T403	-
PHI	PHI_1	*5PHI	5	4a,4b,4c,4d, 4e,4f,4g,4h, 4i,8c,8e,8h	Cmcm	Не рассчитана	3,3,3,4,5T104; 3,3,3,4,5T104	-
PON	PON_1	D	3	4a,4b,4c,6c, 6f	Pca21	(hxg)	utp( $\leftrightarrow$ dia); utp( $\leftrightarrow$ dia)	B
PTT	PTT_1	*9PTT	9	4a,4b,4d,4g, 4h,6c,6d,6e, 6f,6g,6h,8a	P-3m1	Не рассчитана	3,4,7T235; 4,6,6T9	-
RHO	RHO_1	P	3	4a,4b,6a	Im-3m	(nbo)	pcu; pcu	B
RHO	RHO_2	I-WP	4	4a,8a	Im-3m	(4,6 <sup>^</sup> 3,8 <sup>^</sup> 2,12, 14-c)	nbo; bcu	NB
RHO	RHO_3	C(P)	9	4b,6a,8a	Im-3m	(14 <sup>^</sup> 2,16,22,28 <sup>^</sup> 3, 32 <sup>^</sup> 2,36,44,46, 50,52,56,58, 60 <sup>^</sup> 3,62,66,68-c)	ftw; ftw	B
SAF	SAF_1	*11SAF_1	11	4a,6a,6i,6k,6m, 6o,6s,6u,6x, 6aa,6ac	C2/m	Не рассчитана	3,4,5,8T39; 3,4,5,8T39	-
SAF	SAF_2	*11SAF_2	11	4a,6e,6h,6i, 6m,6o,6s,6u, 6x,6aa,6ac	C2/m	Не рассчитана	3,3,4,4,4,6T24; 3,3,4,4,4,6T24	-
SAF	SAF_3	*11SAF_3	11	4a,6e,6h,6j, 6m,6o,6s,6u, 6y,6z,6ac	C2/m	Не рассчитана	3,3,3,3,3,4,4,6T3; 3,3,3,3,3,4,4,6T3	-
SAO	SAO_1	D	3	4a,4b,4c,4e, 6d,6e	I-4m2	(hxg)	tfa( $\leftrightarrow$ dia); tfa( $\leftrightarrow$ dia)	B
SAS	SAS_1	P	3	4a,4b,6a	I4/mmm	(nbo)	pcu; pcu	B
SAT	SAT_1	D	3	4a,4c,6a,6b	R-3m	(hxg)	dia; dia	B
SAV	SAV_1	*17SAV	17	4b,4c,4d,4e, 4f,4g,4j,6a, 6c,8d,8j,8k, 8m,8o	P4/-m	Не рассчитана	3,8,8T13; 5,5,9T8	-
SBE	SBE_1	*6SBE	6	4b,4c,4d,4e, 4f,6b,8d,8i	I4/mmm	Не рассчитана	hao; fcu	-
SBS	SBS_1	*9SBS	9	4a,4b,4d,4e, 4f,6c,6e,12d	P63/mmc	Не рассчитана	cfc; nia-d	-
SBT	SBT_1	D	3	4a,4b,4c,4d, 6a,6e,12e	R-3m	(hxg)	dia; pcu( $\leftrightarrow$ dia)	B
SFO	SFO_1	*5SFO	5	4b,4c,4d,6c, 6d,12a	C2/m	Не рассчитана	4,8T249; 4,8T249	-
SIV	SIV_1	*9SIV	9	4b,4c,4d,4e, 4f,4g,4h,4i, 4k,4l,4m,4n, 4o,4p,4q,8a, 8b,8f,8i,8k	Cmcm	Не рассчитана	3,3,3,3,3,4,4,5T9; 3,3,3,3,3,4,4,5T9	-
SOD	SOD_1	P	3	6a	Im-3m	(nbo)	pcu; pcu	B

Таблица Б.1 продолжается с предыдущей страницы

Цеолит	Имя тайлинга	Имя поверхности	Род	Кольца	ПГ сетки	Топология сетки Хопфа	Топология лабиринтовых сеток	Баланс
SOR	SOR_1	*7SOR	7	4b,4c,4e,4f, 4h,5b,6b,8b, 8d,8h	Cmmm	Не рассчитана	4,6,8T77; 3,4T61	-
SWY	SWY_1	*9SWY	9	4a,4d,4e,6a, 6b,6c,8b	P63/mmc	Не рассчитана	xby; nia-d	-
THO	THO_1	CLP	3	4c,8d,8e; 4c,8b,8f	Pmna	(10,12-c)	tfc; tfc	B
TOL	TOL_1	*9TOL	9	4a,4b,4d,4e, 6b,6c,6e,6f, 6h,6j,6k,6l, 6m,6n	P-3m1	Не рассчитана	3,4,4,4,6,7T8; 3,4,4,4,6,7T8	-
TOL	TOL_2	*15TOL	15	4f,6a,6d,6e, 6g,6h,6i,6l, 6m	P-3m1	Не рассчитана	3,3,4,4,5,7T10; 3,3,4,4,5,7T10	-
TOL	TOL_3	*19TOL	19	4c,4d,4f,6a, 6b,6c,6d,6f, 6g,6i,6j,6k, 6n	P-3m1	Не рассчитана	3,4,4,4,6,9T4; 3,4,4,4,6,9T4	-
TSC	TSC_1	F-RD	6	4a,4b,4c,4d, 6a,8d	Fm-3m	(4 <sup>3</sup> ,6,8 <sup>2</sup> ,10 <sup>3</sup> , 22-c)	flu; fcu	NB
TSC	TSC_2	*11TSC	11	4a,4c,4d,6b, 6c,8a	Fm-3m	(4 <sup>2</sup> ,6,12,24, 28-c)	tbo; wzz	NB
TSC	TSC_3	*16TSC	16	4b,6a,6b,6c, 8a,8d	Fm-3m	Не рассчитана	xbk; rht	-
UEI	UEI_1	P	3	4a,4b,4c,4d, 6b,8e	Fmm2	(nbo)	pcu; pcu	B

## В

Дополнительные материалы к главе 4. Программный код алгоритмов триангуляции, трансляции, наращивания толщины и сглаживания. Графики компонентов модулей относительного сжатия, относительного сдвига, коэффициентов Пуассона и энергии упругой деформации пористых образцов

Листинг В.1 Код алгоритма триангуляции поверхностей формата .t3g

```

def triangulate(array, vertices):
    for i in range(2, len(array)):
        if len(array[i]) == 1:
            for j in range(array[i][0]):
                array[i + j + 1].append(vertices.index(array
5 [i + j + 1]))
            mean_id = len(vertices)
            fac = []
            ver = np.empty([0, 3])
            dec = np.array([[1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]])
            pr = np.array(
10 [[array[i][0], array[i][1] * m.cos(m.radians(array
[i][2])), array[i][2] * m.cos(m.radians(array[i][1]))],
[array[i][0] * m.cos(m.radians(array[i][1])), array
[i][1], array[i][2] * m.cos(m.radians(array[i][0]))],
[array[i][0] * m.cos(m.radians(array[i][0])), array
[i][1] * m.cos(m.radians(array[i][0])), array[i][2]]])
            ocs = np.linalg.solve(dec, pr)
            means = np.empty([0, 3])
15 for i in range(2, len(array)):
            if len(array[i]) == 1:
                faces = np.empty([0, 4])
                for j in range(array[i][0]):
20 faces = np.vstack((faces, array[i + j + 1]))
                mean = np.sum(faces[:, 0:3], axis=0) * (1 /
faces.shape[0])
                mean = np.append(mean, mean_id)

```

```

    mean = np.reshape(mean, (1, 4))
    faces = list(faces)
25     fac.append([int(faces[-1][-1]), mean_id, int(
faces[0][-1])])
    for h in range(0, len(faces) - 1):
        ver = np.vstack((ver, np.dot(faces[h][0:3],
ocs)))
        fac.append([int(faces[h][-1]), mean_id, int(
faces[h + 1][-1])])
        ver = np.vstack((ver, np.dot(faces[-1][0:3], ocs
)))
30     means = np.vstack((means, np.dot(mean[:, :3],
ocs)))
    mean_id += 1
    ver = np.vstack((ver, means))
    fac = np.array(fac)
    return fac, ver, ocs

```

Листинг В.2 Код алгоритма трансляции элементарной ячейки поверхности

```

def translate(self, trX, trY, trZ):
    x, y, z = self.true_coords()
    temp_mesh = self.mesh.copy()
    temp_cell = self.cell.copy()
5     meshes = [temp_mesh]
    cells = [temp_cell]
    for i in range(trX):
        temp_mesh.vertices += x
        temp_cell.vertices += x
10     meshes.append(temp_mesh.copy())
        cells.append(temp_cell.copy())
    temp_mesh = trimesh.util.concatenate(meshes)
    temp_cell = trimesh.util.concatenate(cells)
    trimesh.repair.fix_normals(temp_mesh)
15     trimesh.repair.fix_normals(temp_cell)
    for i in range(trY - 1):
        temp_mesh.vertices += y
        temp_cell.vertices += y

```

```

    meshes.append(temp_mesh.copy())
    cells.append(temp_cell.copy())
20 temp_mesh = trimesh.util.concatenate(meshes)
    temp_cell = trimesh.util.concatenate(cells)
    trimesh.repair.fix_normals(temp_mesh)
    trimesh.repair.fix_normals(temp_cell)
25 for i in range(trZ - 1):
    temp_mesh.vertices += z
    temp_cell.vertices += z
    meshes.append(temp_mesh.copy())
    cells.append(temp_cell.copy())
30 temp_mesh = temp_mesh.copy()
    temp_cell = temp_cell.copy()
    combined = trimesh.util.concatenate(meshes)
    repair.fix_normals(combined)
    combined.vertices -= combined.centroid
35 combined.merge_vertices(merge_norm=True)
    self.temp_mesh = combined
    combined = trimesh.util.concatenate(cells)
    repair.fix_normals(combined)
    combined.vertices -= combined.centroid
40 combined.merge_vertices(merge_norm=True)
    self.temp_cell = combined
    return combined

```

### Листинг В.3 Код алгоритма наращивания толщины поверхности

```

def thickness(self, value, progress_callback):
    progress_callback.emit(1)
    trimesh.repair.fix_normals(self.mesh)
    trimesh.repair.fix_inversion(self.mesh, multibody=False)
5 trimesh.repair.fix_winding(self.mesh)
    trimesh.grouping.merge_vertices(self.mesh, digits_vertex
=2)
    trimesh.repair.broken_faces(self.mesh)
    self.mesh.vertices -= self.mesh.center_mass
    self.mesh.remove_duplicate_faces()
10 distance = value

```

```

vertex_norm = self.mesh.vertex_normals
verts = np.array(self.mesh.vertices)
new_verts = verts + distance * vertex_norm
progress_callback.emit(10)
15 unshared_edges = self.set_diff2d(self.mesh.edges_sorted,
self.mesh.face_adjacency_edges)
rim_vertices = []
progress_callback.emit(30)
for edge in unshared_edges:
    rim_vertices.append(list(self.mesh.vertices[edge
20 [1]]))
    rim_vertices.append(list(self.mesh.vertices[edge
[0]]))
    rim_vertices.append(list(new_verts[edge[0]]))
    rim_vertices.append(list(new_verts[edge[0]]))
    rim_vertices.append(list(new_verts[edge[1]]))
    rim_vertices.append(list(self.mesh.vertices[edge
25 [1]]))
rim_vertices = np.array(rim_vertices)
progress_callback.emit(65)
_, idx = np.unique(rim_vertices, axis=0, return_index=
True)
rim_vertices_unique = rim_vertices[np.sort(idx)]
rim_faces = np.arange(0, len(rim_vertices))
30 for ind1, vertex in enumerate(rim_vertices_unique):
    for ind in np.where(np.all(rim_vertices == vertex,
axis=1)):
        rim_faces[ind] = ind1
    progress_callback.emit(80)
    rim_faces = np.reshape(np.array(rim_faces), newshape=(
rim_faces.shape[0] // 3, 3))
35 rim = trimesh.Trimesh(vertices=rim_vertices_unique,
faces=rim_faces)
new_mesh = trimesh.Trimesh(vertices=new_verts, faces=
self.mesh.faces)
self.t_mesh = trimesh.util.concatenate([self.mesh.copy()
, new_mesh, rim])

```

```

    trimesh.repair.fix_normals(self.t_mesh)
    trimesh.grouping.merge_vertices(self.t_mesh,
40  digits_vertex=1)
    self.t_mesh.vertices -= self.t_mesh.centroid
    progress_callback.emit(100)
    return self.t_mesh

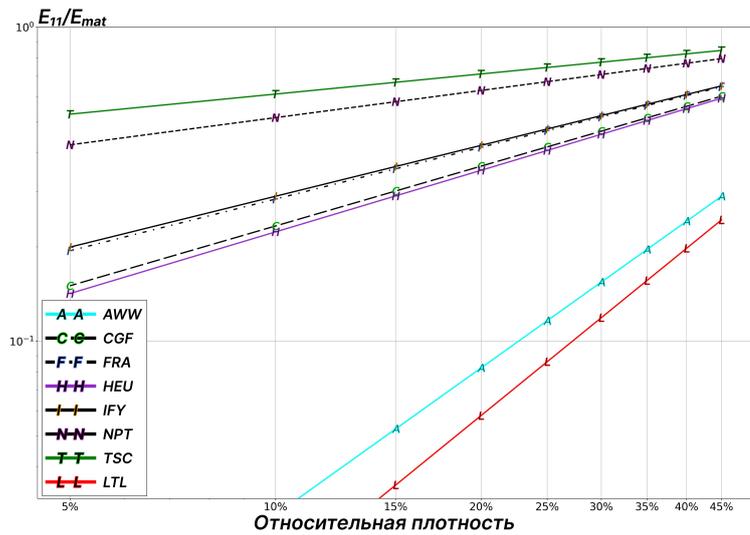
```

#### Листинг В.4 Код алгоритма наращивания толщины поверхности

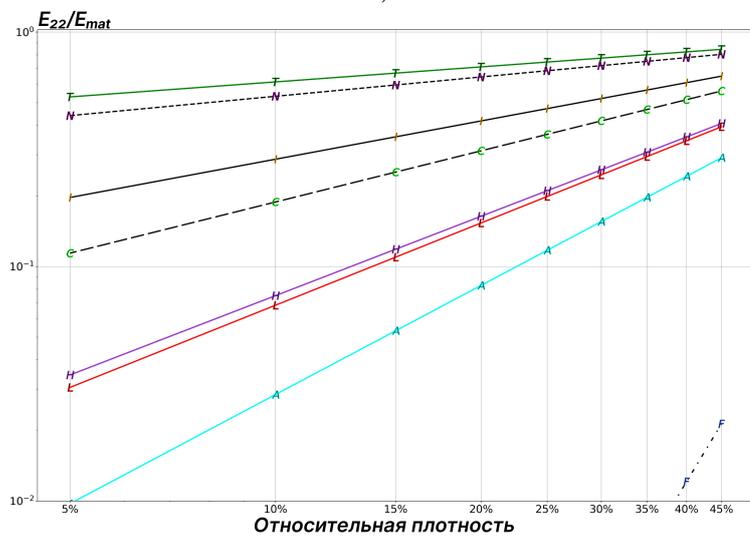
```

def smooth_no_pce(self, iterations, subdiv):
    ...
    p = 0
    self.create_x(3, 3, 3)
5  inc = 100 // ((iterations + subdiv) / 2)
    old_extents = self.x_mesh.extents
    for i in range(subdiv):
        self.x_mesh = self.x_mesh.subdivide()
        p += inc
10  self.minimize_curvature_v2(self.find_vertices_v2(4))
    for i in range(iterations - 1):
        self.minimize_curvature_v2(self.find_vertices_v2(4))
        p += inc
    scale = self.x_mesh.extents / old_extents
15  matrix = np.eye(4)
    matrix[:3, :3] /= scale[:3]
    self.x_mesh.apply_transform(matrix)
    self.s_mesh = self.slice_mesh(self.x_mesh, 2)
    repair.fix_normals(self.s_mesh)
20  ...
    return self.s_mesh

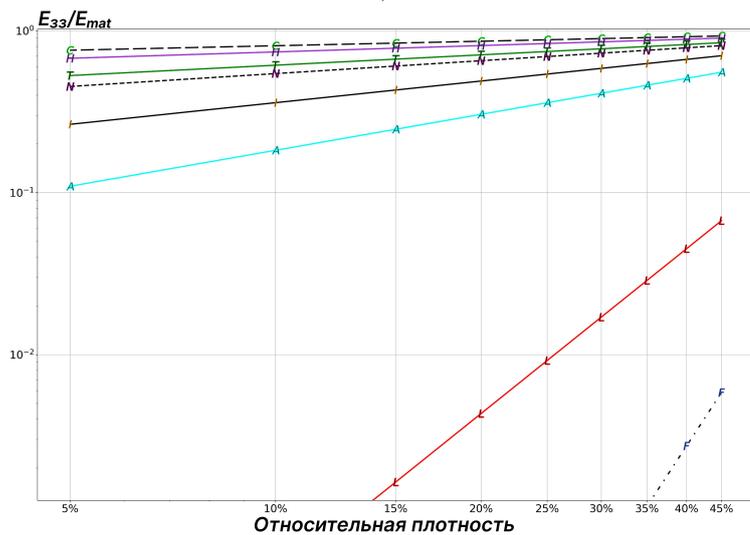
```



а)



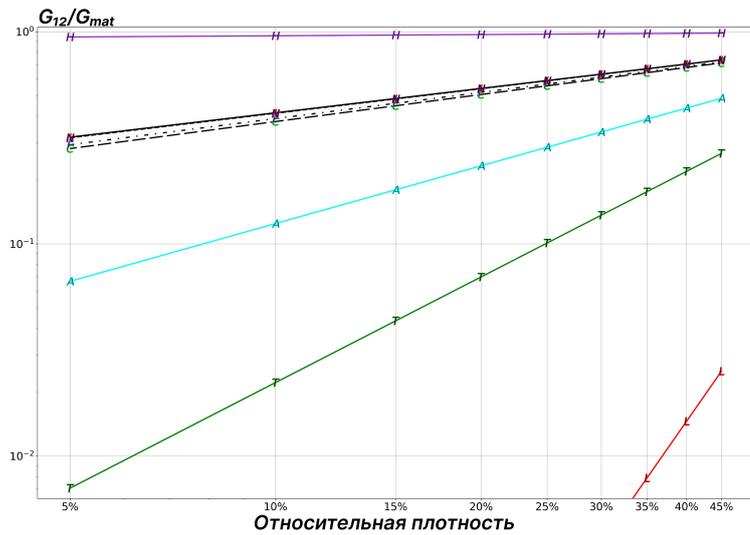
б)



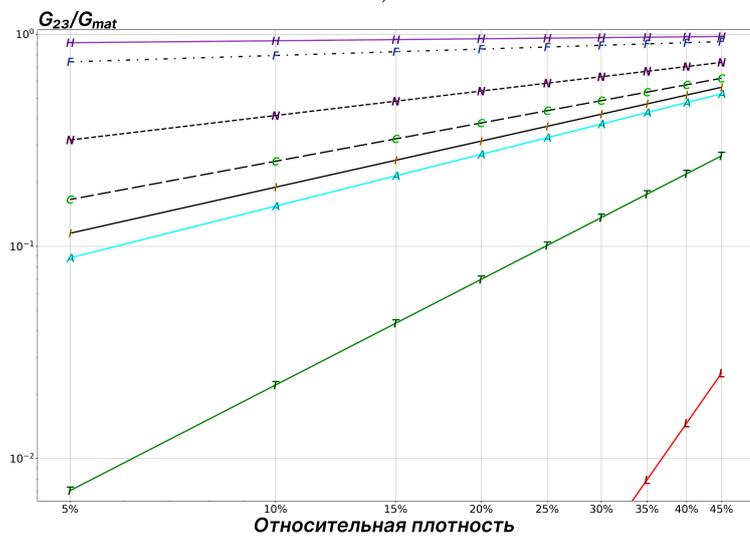
в)

Рис. В.1 — Графики компонентов модулей относительного сжатия при сжатии по осям  $x$  — (а),  $y$  — (б),  $z$  — (в) для пористых структур на основе ТПП/ТПМП из таблицы 4.5 в зависимости от относительной плотности

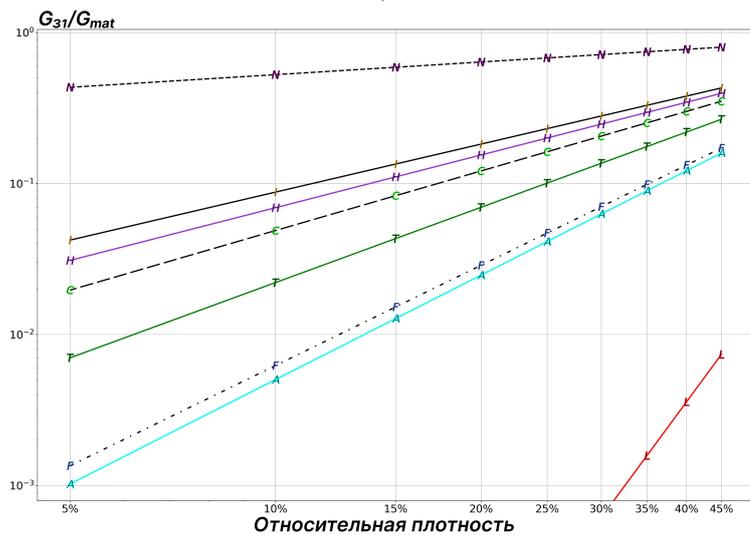
$$\frac{\rho^*}{\rho_{mat}} \quad (4.6)$$



а)

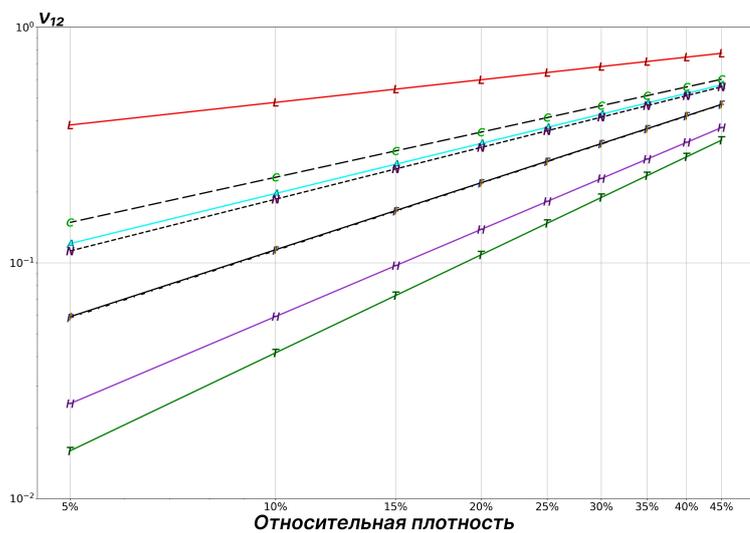


б)

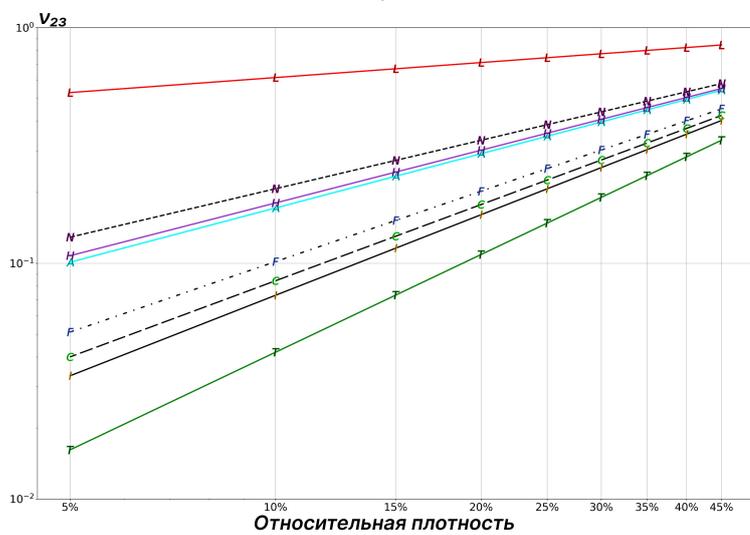


в)

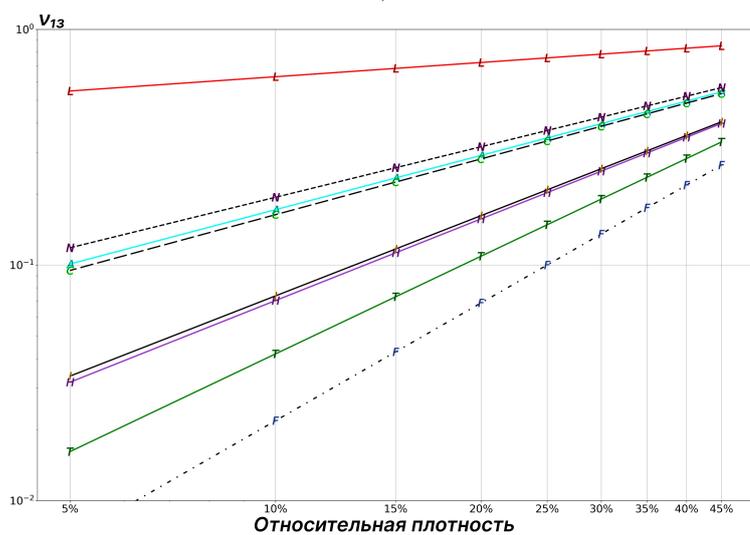
Рис. В.2 — Графики компонент модулей относительного сдвига при сдвиге по осям  $x$  — (а),  $y$  — (б),  $z$  — (в) для пористых структур на основе ТПП/ТПМП из таблицы 4.5 в зависимости от относительной плотности  $\frac{\rho^*}{\rho_{mat}}$  (4.6). Условные обозначения к графику соответствуют использованному на рисунке В.1а



а)

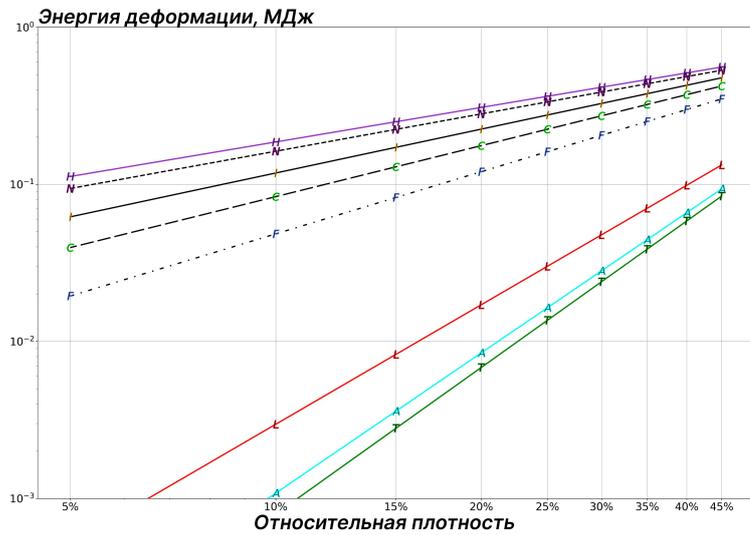


б)

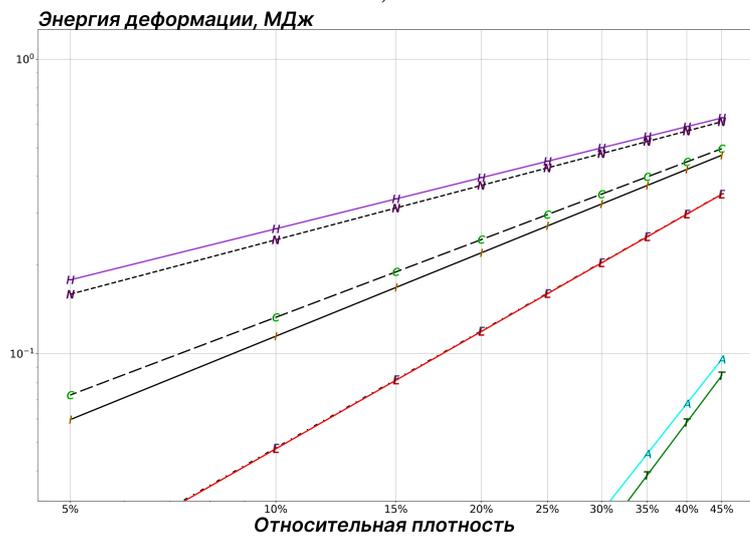


в)

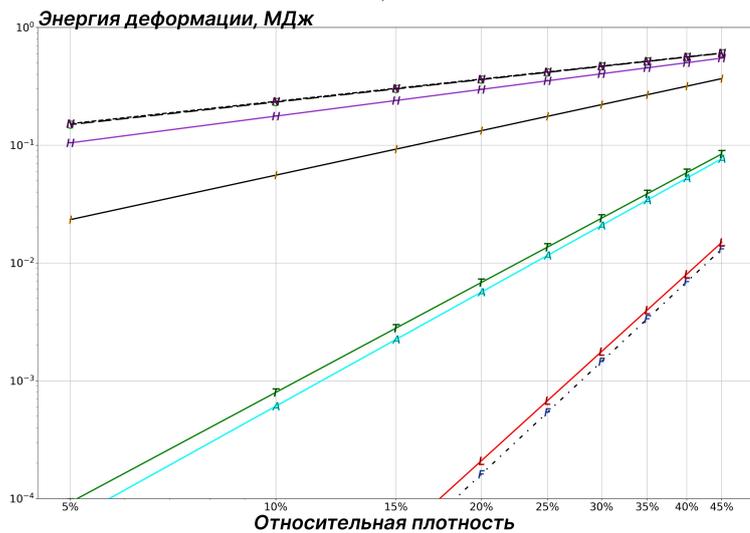
Рис. В.3 — Графики компонентов коэффициентов Пуассона по осям  $x$  — (а),  $y$  — (б),  $z$  — (в) для пористых структур на основе ТПП/ТПМП из таблицы 4.5 в зависимости от относительной плотности  $\frac{\rho^*}{\rho_{mat}}$  (4.6). Условные обозначения к графику соответствуют использованным на рисунке В.1а



а)



б)



в)

Рис. В.4 — Графики энергии упругой деформации пористых образцов при сжатии по осям  $x$  – (а),  $y$  – (б),  $z$  – (в) для пористых структур на основе ТПП/ТПМП из таблицы 4.5 в зависимости от относительной плотности  $\frac{\rho^*}{\rho_{mat}}$  (4.6). Условные обозначения к графику соответствуют использованным на рисунке В.1а