

УДК 541.64:548.1:539.2

СТЕРЖНЕВЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ АТОМОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТОПА 240: СРАВНЕНИЕ СО СТРУКТУРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ МОДУЛЬНОГО ДИЗАЙНА

© 2023 г. Е. А. Желиговская^{а,*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: lmm@phycr.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

Рассмотрены некоторые стержневые структуры различной симметрии, состоящие из тетраэдрических атомов. Структуры получены как стереографическая проекция вершин политопа 240 в трехмерное евклидово пространство при качении политопа вдоль прямой, принадлежащей этому пространству. Осями стержневых структур являются проекции больших окружностей трехмерной сферы, содержащей вершины политопа 240. Показано, что стержневые структуры, полученные ранее методом модульного дизайна, топологически эквивалентны рассмотренным в настоящей статье, но изменяют свою симметрию. Приведены три возможные конформации углеводородной цепи C_nH_{2n} с плотной укладкой атомов, сохранением тетраэдрической координации атомов углерода и некристаллографической симметрией, вытекающие из результатов настоящей работы.

DOI: 10.31857/S2308114723700243, EDN: HHCJAC

ВВЕДЕНИЕ

Политоп {3, 3, 5} – правильный многогранник четырехмерного евклидова пространства E^4 , который состоит из 600 смежных по граням правильных тетраэдров. Все 120 вершин политопа {3, 3, 5} лежат на одной сфере S^3 , вложенной в E^4 . Можно взять два политопа {3, 3, 5}, вершины которых находятся на одной сфере S^3 , и повернуть их относительно друг друга таким образом, что в рассматриваемом пространстве S^3 вершины одного из политопов попадут в центры тетраэдров другого. Многогранник с таким набором вершин был назван политопом 240 [1, 2].

Модельные локальные структуры некристаллических веществ, состоящих из тетраэдрически координированных атомов, часто создаются на основе политопа 240. Так, были рассмотрены такие различные задачи, как построение модельной локальной структуры аморфного кремния на основе политопа 240 и расчет ряда характеристик этой модели [2], создание модельных структур связанной воды в гидратационных оболочках биомолекул и возможная роль этих структур в самоорганизации биосистем [3–5], изучение возможной плотной укладки алифатических цепей в биологических мембранах [6].

В водном растворе образуется непрерывная сетка водородных связей между молекулами воды, а также происходит самоорганизация структур из молекул связанной воды вблизи границ раздела фаз и вблизи молекул растворенных веществ [7, 8]. Это могут быть, например, гидратационные оболочки молекул с гидрофильными группами, полости, занятые молекулами растворенных газов, и т.д. В структурах связанной воды параметры водородных связей (длина связей и валентные углы) между молекулами воды не должны сильно отклоняться от своих равновесных значений при заданном давлении [3].

В работе [3] структурная единица для построения модельных структур связанной воды была выбрана в виде повторяющейся 12-атомной компоненты спирали (рис. 1а), полученной введением диспирации с угловой компонентой -60° и сдвигом на полпериода вдоль оси c в гексагональный канал льда Ih. Длина связей и валентные углы в этой структурной единице, названной H -модулем, не сильно отклоняются от своих равновесных значений, соответствующих атмосферному давлению и известных из структуры льда Ih [9], а рассматриваемые спирали могут соединяться друг с другом через 27-атомный кластер, полученный размножением H -модуля по элементам симметрии группы 23 и названный T -кластером

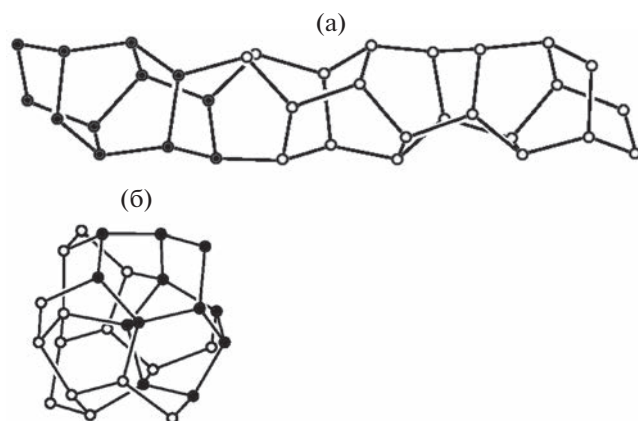


Рис. 1. Правая спираль 30/11 (а) и 27-вершинный кластер (б) как элементы структуры левого политопа 240. Черными кружками показаны атомы, составляющие один H -модуль. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

(рис. 16) [3]. Методом модульного дизайна соединением спиралей, полученных введением диспирации в гексагональный канал льда Ih (и состоящих из смежных H -модулей), через T -кластеры, были построены более крупные структуры в виде стержней, спиралей, замкнутых колец, решеток, плоского слоя и последовательности структур, служащих приближениями к фрактальной структуре. Их обзор приведен в работах [3–5]. Почти все эти структуры имеют кластерно-стержневое строение.

Было показано, что подобные модельные структуры соразмерны некоторым конформациям биомолекул, параметрам элементарных ячеек биокристаллов, биотканям и т.д., что заставило более внимательно изучить геометрию подобных структур. Оказалось, что T -кластер является стереографической проекцией соответствующего 27-вершинного фрагмента структуры политопа 240, а спираль, полученная введением диспирации в гексагональный канал льда Ih , может быть получена также качением сферы S^3 , содержащей вершины политопа 240, вдоль E^3 с одновременным построением стереографической проекции соответствующей области политопа в E^3 [1, 2].

Ранее в работе [9] методом модульного дизайна из смежных H -модулей были построены симметричные стержневые структуры с одномерной периодичностью. В настоящей работе будет показано, что данные структуры топологически эквивалентны стереографическими проекциями соответствующих областей политопа 240 в E^3 при качении его по прямой линии, принадлежащей этому пространству, с разными начальными ориентациями политопа относительно E^3 и этой прямой. На основе политопа 240 будут получены стержневые структуры разной симметрии, и сре-

ди них будут выявлены те, которые соответствуют стержневым структурам, построенным в работе [9]. В конце статьи будут приведены некоторые возможные структуры углеводородных цепей некристаллографической симметрии, вытекающие из результатов настоящей работы.

Отметим, что в работах [10, 11] уже рассматривались симметричные и прикладные аспекты отображения политопа 240 в E^3 на основе одного из видов расслоения Хопфа политопа 240. Однако полученных там результатов недостаточно, чтобы отождествить структуры работы [9] с соответствующими структурами на основе политопа 240.

МЕТОД РАСЧЕТА

Мы использовали тот же метод расчета, что и в предыдущей статье [12].

Координаты вершин политопов $\{3, 3, 5\}$ и 240

Использовался следующий набор $\{wxyz\}_I$ координат вершин исходного политопа $\{3, 3, 5\}_I$: восемь вершин с координатами $(\pm 2, 0, 0, 0)$ и их четными перестановками, шестнадцать вершин с координатами $(\pm 1, \pm 1, \pm 1, \pm 1)$ и 96 вершин с координатами $(\pm \tau, \pm 1, \pm \tau^{-1}, 0)$, где $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, и их четными перестановками [1, 2]. В этом случае радиус r сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа, равен двум.

В качестве вершин политопа 240 были выбраны вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ с приведенными выше координатами $\{wxyz\}_I$ и вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, который получали из политопа $\{3, 3, 5\}_I$ поворотом

$$\begin{bmatrix} w_{II} \\ x_{II} \\ y_{II} \\ z_{II} \end{bmatrix} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \right) \times \begin{bmatrix} w_I \\ x_I \\ y_I \\ z_I \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где (w_I, x_I, y_I, z_I) – координаты какой-либо вершины первого политопа, а $(w_{II}, x_{II}, y_{II}, z_{II})$ – координаты соответствующей вершины второго политопа [2]. Политоп 240 обладает энантиоморфизмом. Набор вершин с координатами $\{wxyz\}_I$, дополненный набором вершин с координатами $\{wxyz\}_{II}$, полученных согласно формуле (1), соответствует левому политопу 240. В работе [2] описаны и другие способы получения координат вершин как левого, так и правого политопов 240.

Стереографическая проекция и качение политопа 240 по прямой линии

Поскольку центр сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа, находится в начале координат, координаты стереографической проекции

точки (w, x, y, z) из точки $(r, 0, 0, 0)$ в трехмерное пространство xuz (при $w = -r$) вычисляются по формулам

$$x_P = \frac{2rx}{r-w}, \quad y_P = \frac{2ry}{r-w}, \quad z_P = \frac{2rz}{r-w},$$

где r – радиус сферы S^3 (напомним, что $r = 2$), а x_P, y_P, z_P – координаты проекции точки (w, x, y, z) в E^3 (xuz при $w = -r$).

Проекция области политопа $\{240\}$, ограниченной условиями $x^2 + y^2 + z^2 \leq 2.5$ и $w < 0$, из точки с координатами $(r, 0, 0, 0)$ приведена на рис. 1б. Это T -кластер, состоящий из 27 атомов и описываемый точечной группой симметрии T (она же $G_0^3 - 23$).

Напомним, что в пространстве E^4 вращение происходит вокруг плоскости, а не вокруг оси, как в E^3 . Локальный порядок, изображенный на рис. 1б, будем распространять в E^3 качением сферы S^3 , содержащей вершины политопа 240, вдоль оси x по прямой $w = -r, y = 0, z = 0$, так что плоскость, вокруг которой происходит вращение, все время параллельна uz , проходит через центр сферы S^3 и движется вместе с этой сферой. Точки большой окружности, полученной пересечением плоскости wx со сферой S^3 , будут поочередно совпадать с точками прямой $w = -r, y = 0, z = 0$.

При повороте на угол α в системе отсчета, связанной с центром сферы S^3 , исходные координаты w_0, x_0, y_0, z_0 какой-либо вершины станут равными $w_\alpha = w_0 \cos \alpha - x_0 \sin \alpha, x_\alpha = w_0 \sin \alpha + x_0 \cos \alpha, y_\alpha = y_0, z_\alpha = z_0$. Кроме того, произойдет смещение $r\alpha$ вдоль оси x . Тогда стереографическую проекцию в пространство xuz ($w = -r$) из точки с координатами $(r, r\alpha, 0, 0)$ с учетом смещения $r\alpha$ по x при качении можно вычислить по формулам

$$\begin{aligned} x_P &= \frac{2rx_\alpha}{r-w_\alpha} + r\alpha, & y_P &= \frac{2ry_\alpha}{r-w_\alpha}, \\ z_P &= \frac{2rz_\alpha}{r-w_\alpha}. \end{aligned} \quad (2)$$

В настоящей работе угол поворота α изменялся с шагом в $1^\circ = \pi/180 \text{ рад}$, и для каждого α проектировалась область с x в интервале $r(\alpha \pm \pi/360)$, ограниченная по остальным координатам условиями $y_\alpha^2 + z_\alpha^2 \leq d^2$ и $w_\alpha < 0$, где d^2 обычно было принято равным 2.5 или меньше.

Расслоение Хопфа трехмерной сферы S^3

Группы симметрии политопов $\{3, 3, 5\}$ и 240 описаны в [1, 2]. Оба политопа имеют центр симметрии и относительно некоторых плоскостей, проходящих через центр описанной трехмерной сферы S^3 , характеризуются поворотной симметрией второго и третьего порядка. Кроме того, политоп $\{3, 3, 5\}$ обладает поворотной симметрией

пятого порядка, отсутствующей у политопа 240. У обоих политопов некоторые плоскости служат “осями” винтовой симметрии 30/11, а у политопа 240 – также “осями” симметрии 40/9. Присутствуют и другие винтовые оси.

Политоп с центром симметрии в начале координат может быть различным образом ориентирован относительно системы координат. При описанной выше процедуре качения сферы S^3 , содержащей вершины политопа, по прямой вращения происходит в плоскости wx , а точки большой окружности, являющейся пересечением этой сферы и плоскости wx , поочередно совпадают с соответствующими точками данной прямой. Описывать положение этой большой окружности (и соответственно плоскости вращения) относительно вершин и элементов симметрии политопа удобно с помощью расслоения Хопфа сферы S^3 .

Каждой точке двумерной сферы S^2 можно взаимнооднозначным образом поставить в соответствие большую окружность на сфере S^3 так, что через каждую точку сферы S^3 будет проходить одна и только одна окружность. Такое разбиение сферы S^3 на большие окружности называется расслоением Хопфа сферы S^3 над сферой S^2 (так называемой базой расслоения) со слоем в виде окружности. Эти слои в виде окружностей могут называться также для краткости окружностями Хопфа.

Расслоение Хопфа сферы S^3 получим способом, описанным в работе [13]. Координаты точки на сфере S^3 радиуса r с центром в начале координат зададим как

$$\begin{aligned} w &= r \cos \theta \cos \varphi, & x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \cos \omega \sin \varphi, & z &= r \sin \omega \sin \varphi, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\theta \in [0, 2\pi], \omega \in [0, 2\pi], \varphi \in [0, \pi/2]$. Если положить

$$\theta = \omega + \omega_0, \quad (4)$$

то формулы (3) и (4) будут описывать систему непересекающихся больших окружностей на сфере S^3 , задаваемых параметрами ω_0 и φ . Эти же параметры одновременно задают координаты точки на сфере S^2

$$\begin{aligned} x &= (r/2) \cos \omega_0 \sin 2\varphi, \\ y &= (r/2) \sin \omega_0 \sin 2\varphi, & z &= (r/2) \cos 2\varphi. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, параметры ω_0 и φ и формулы (3)–(5) задают взаимнооднозначное соответствие между положением точки на сфере S^2 (базе расслоения) и положением слоя (окружности Хопфа) на сфере S^3 . Кроме того, при выборе радиуса сферы S^2 как в формуле (5) расстояние между двумя точками на сфере S^2 , измеряемое как длина соединяющей их дуги большого круга, равно рас-

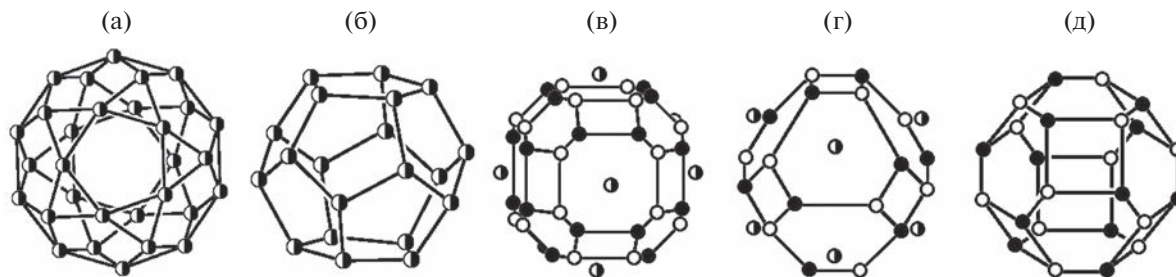


Рис. 2. Расслоения Хопфа политопа 240 (а, б, д) и некоторые совокупности расслоений политопов $\{3, 3, 5\}_I$ и $\{3, 3, 5\}_{II}$, составляющих политоп 240 (в, г). Белые или черные кружки соответствуют окружностям, проходящим через вершины только одного из политопов $\{3, 3, 5\}$, а кружки наполовину белые соответствуют окружностям, проходящим через вершины обоих политопов $\{3, 3, 5\}_I$ и $\{3, 3, 5\}_{II}$.

стоянию между соответствующими окружностями Хопфа на сфере S^3 [13].

Возможно [12] аналогичное расслоение сферы S^3 и на другую систему непересекающихся окружностей, описываемую формулами

$$\begin{aligned} w &= r \cos(\omega + \omega_0) \cos\varphi, & x &= r \sin(\omega + \omega_0) \cos\varphi, \\ y &= r \cos\omega \sin\varphi, & z &= -r \sin\omega \sin\varphi. \end{aligned} \quad (6)$$

Дискретное расслоение Хопфа

Подставляя известные значения координат вершин политопа (с центром в начале координат), ориентированного каким-либо заданным образом относительно системы координат, в систему уравнений (3) и (4) или систему уравнений (6), можно получить множество значений параметров φ и ω_0 окружностей, проходящих через вершины политопа и относящихся к одному и тому же расслоению Хопфа сферы S^3 , на которой лежат вершины политопа. При этом для каждой полученной пары значений ω_0 и φ , описывающих окружность Хопфа, можно найти и множество значений ω , определяющих положения вершин политопа, лежащих на данной окружности. Полученные значения ω_0 и φ определяют также, согласно формуле (5), дискретное множество точек, лежащих на сфере S^2 . Это множество точек на сфере S^2 названо дискретным расслоением Хопфа множества вершин политопа, если все окружности, определяемые параметрами ω_0 и φ , вместе с лежащими на них вершинами политопа идентичны (в частности, проходят через одинаковое число вершин политопа) [13].

Система уравнений (3) и (4) описывает не любые большие окружности сферы S^3 , а только те, проекции которых на обе плоскости wx и uz также являются окружностями. По этой причине для разных установок политопа относительно плоскостей wx и uz дискретные расслоения Хопфа, полученные подстановкой в формулу (5) наборов значений параметров φ и ω_0 , найденных из систе-

мы уравнений (3) и (4), также будут различаться. То же верно для системы уравнений (6). Кроме того, для одной и той же установки политопа могут различаться расслоения, описываемые системой уравнений (3) и (4) и системой (6).

Рассмотренный выше набор координат вершин $\{wxuz\}_I$ и $\{wxuz\}_{II}$ соответствует такой установке левого политопа 240, когда плоскости wx и uz являются его “осями” симметрии второго порядка. Для такой установки базой расслоения по уравнениям (3), (4) и (5) являются вершины икосидодекаэдра (рис. 2а). При этом каждая окружность Хопфа проходит через четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащие в вершинах квадратов, повернутых относительно друг друга на 45° .

При такой установке левого политопа 240, когда плоскости wx и uz являются его “осями” симметрии третьего порядка, базой расслоения по уравнениям (3), (4) и (5) служат вершины додекаэдра (рис. 2б). Каждая окружность Хопфа проходит через шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащих в вершинах правильных шестиугольников, повернутых относительно друг друга на угол $\arccos(\sqrt{10}/4) \approx 37.76^\circ$. Эта величина легко вычисляется, если выписать координаты всех двенадцати вершин политопа 240, лежащих на одной окружности рассматриваемого расслоения.

Расслоение левого политопа 240 в двух рассмотренных установках по уравнениям (6) и (5) приводит к совокупности расслоений двух политопов $\{3, 3, 5\}$, составляющих политоп 240 [12]. Установке по двойной оси соответствуют вершины двух икосидодекаэдров, повернутых относительно друг друга так, что они имеют шесть общих вершин (рис. 2в) [12]. Окружности Хопфа, соответствующие общим вершинам, проходят через четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и четыре вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$; остальные окружности Хопфа проходят через четыре вершины только какого-либо одного из двух политопов $\{3, 3, 5\}$.

Установке по тройной оси соответствуют вершины двух додекаэдров, повернутых относительно друг друга так, что они имеют восемь общих вершин (рис. 2г) [12]. Окружности Хопфа, соответствующие общим вершинам, проходят через шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ и шесть вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$; остальные окружности Хопфа проходят через шесть вершин только какого-либо одного из двух политопов $\{3, 3, 5\}$.

При такой установке левого политопа 240, когда плоскости ux и uz являются “осями” симметрии пятого порядка для политопа $\{3, 3, 5\}_I$, базой расслоения по уравнениям (6) и (5) служат 24 вершины двух правильных икосаэдров, имеющих общий центр и повернутых относительно друг друга на 90° (рис. 2д). Их можно рассматривать также как вершины усеченного октаэдра с ребрами разной длины [12]. Каждая окружность Хопфа проходит через десять вершин политопа $\{3, 3, 5\}_I$ или десять вершин политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$, лежащих в вершинах правильных десятиугольников.

Получение координат вершин политопа 240 в перечисленных установках относительно плоскостей ux и uz подробно описано в работе [12].

Положение большой окружности, на которой (по образному выражению J.F. Sados, как на колесе) происходит качение политопа 240, будем описывать как точку на базе соответствующего дискретного расслоения Хопфа политопа 240. Если политоп повернуть таким образом, что эта окружность будет лежать в плоскости ux , то проекция, согласно формулам (2), переведет ее в ось стержневой структуры.

Пусть окружность описывается системой (3) и (4) или системой (6) с некоторыми заданными значениями φ и ω_0 . Тогда ей принадлежат точки I с $\omega = 0$ (при этом $z_I = 0$) и II с $\omega = -\omega_0$. Если, например, политоп повернуть сначала в плоскости uw , чтобы y_I стало равно нулю, затем в плоскости ux , чтобы x_I стало равно нулю, далее в плоскости xz , чтобы z_{II} стало равно нулю, и, наконец, в плоскости xu , чтобы y_{II} стало равно нулю, то эта окружность будет лежать в плоскости ux , что и требуется. Соответствующие матрицы поворотов вычисляются довольно легко.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде усеченного октаэдра

Рассмотрим сначала стержневые структуры, оси которых являются проекциями окружностей Хопфа дискретного расслоения политопа 240 с базой в виде вершин усеченного октаэдра (рис. 3а). Интерес представляют шесть стержневых структур с осями в виде проекций больших окружно-

стей, представленных на базе мелкими белыми кружками.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая проходит через 10 вершин политопа 240 и соответствует вершине базы (точке 1 на рис. 3а), приведена на рис. 3б. Ось стержня — винтовая ось симметрии 10_1 (правая для левого политопа 240). Синим, желтым, красным и белым цветами показаны вершины, принадлежащие четырем разным окружностям Хопфа.

Стержневые структуры с осями в виде проекций окружностей Хопфа, соответствующих центру шестиугольника и центру квадрата на сфере S^2 , содержащей вершины базы (рис. 3а, точки 2 и 3), представлены на рис. 3в и 3г. Их оси — оси винтовой симметрии $30/11$ и $40/9$ соответственно [2]. Внутренняя часть структуры на рис. 3в — спираль $30/11$ из атомов, лежащих на шести окружностях Хопфа, показанная на рис. 1а. Для левого политопа 240 спирали $30/11$ правые, а $40/9$ левые.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей центру дуги на сфере S^2 , соединяющей вершины более короткого ребра усеченного октаэдра (рис. 3а, точка 4), приведена на рис. 3д. Это две смежные спирали $30/11$ (правые в левом политопа 240), закрученные друг за друга. В центральной части этой структуры находятся 20 атомов, лежащих на двух соседних окружностях Хопфа и образующих закрученную алифатическую цепочку (желтые и синие вершины на рис. 3д), принадлежащую обеим спиралям $30/11$. Положения вершин, принадлежащих только одной окружности Хопфа, образуют спираль 10_1 (правую у левого политопа 240). Спираль 10_1 из желтых вершин повернута на 162° и сдвинута вдоль оси стержня на полшага вперед относительно спирали из синих вершин, поэтому общая спираль из 20 вершин левая и описывается формулой $20/9$ (рис. 4а). В политопа 240 плоскости, в которых лежат окружности Хопфа, соответствующие на сфере S^2 серединам дуг, соединяющих вершины коротких ребер усеченного октаэдра, это “оси” симметрии $20/9$, переводящие вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ в вершины политопа $\{3, 3, 5\}_{II}$ и наоборот. Вместе с тем винтовая ось 2_1 как составляющая винтовой оси 10_1 и, следовательно, оси $20/9$, переводит вершины политопа $\{3, 3, 5\}_I$ или $\{3, 3, 5\}_{II}$ в вершины того же политопа.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей центру дуги на сфере S^2 , соединяющей вершины более длинного ребра усеченного октаэдра (рис. 3а, точка 5), показана на рис. 3е. Ось стержня — винтовая ось 10_1 . Центральная часть структуры представляет собой цепочку из гексациклов (из крас-

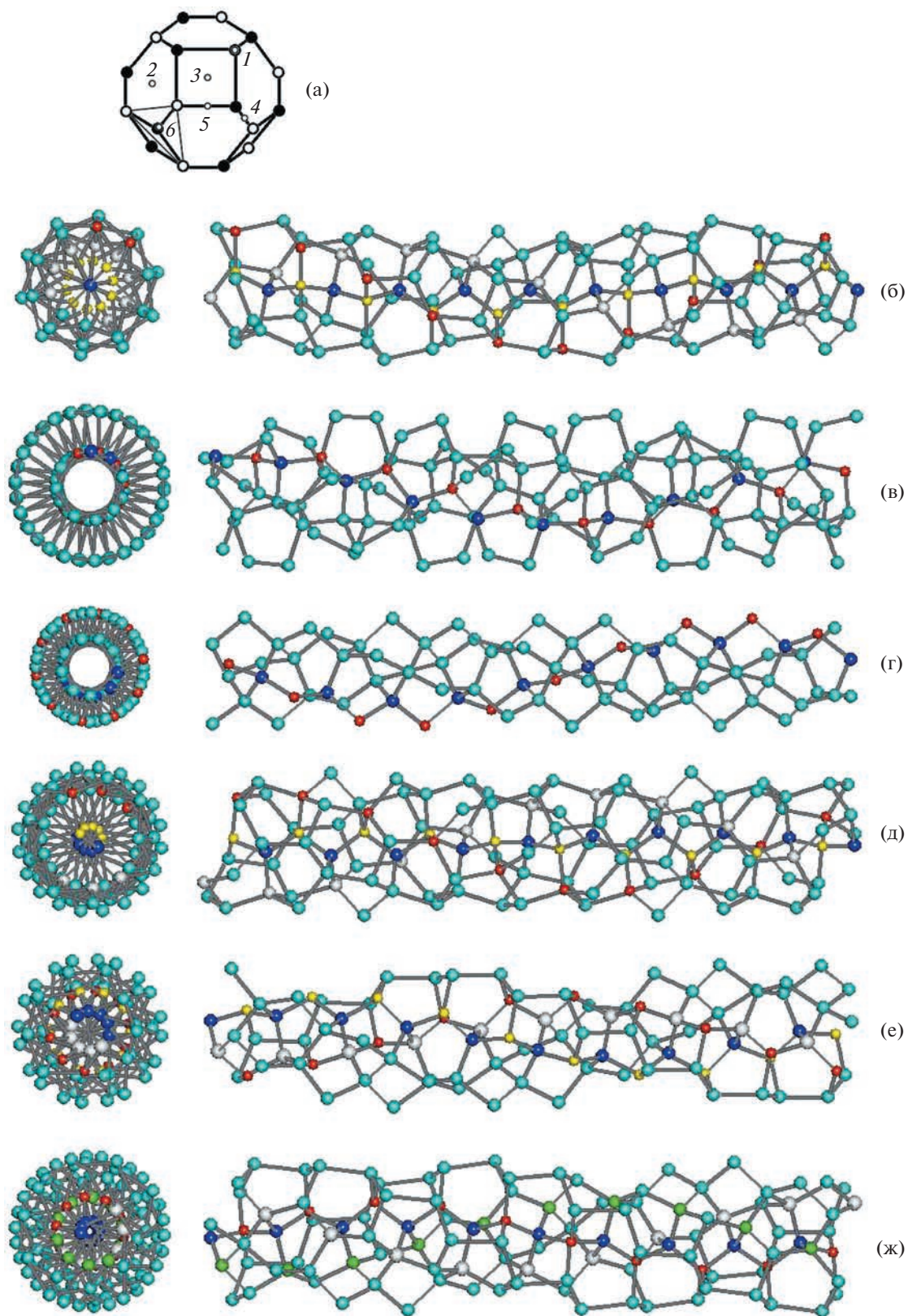


Рис. 3. База, состоящая из вершин двух икосаэдров (а). Точка б лежит на сфере S^2 на середине треугольной грани одного из двух икосаэдров, содержащей вершину другого икосаэдра. Ребра этой треугольной грани обозначены тонкими черными линиями. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базе (а) перенумерованными мелкими белыми кружками 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д), 5 (е) и 6 (ж). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа). Для каждой структуры атомы одного цвета (кроме голубого) принадлежат одной окружности Хопфа.

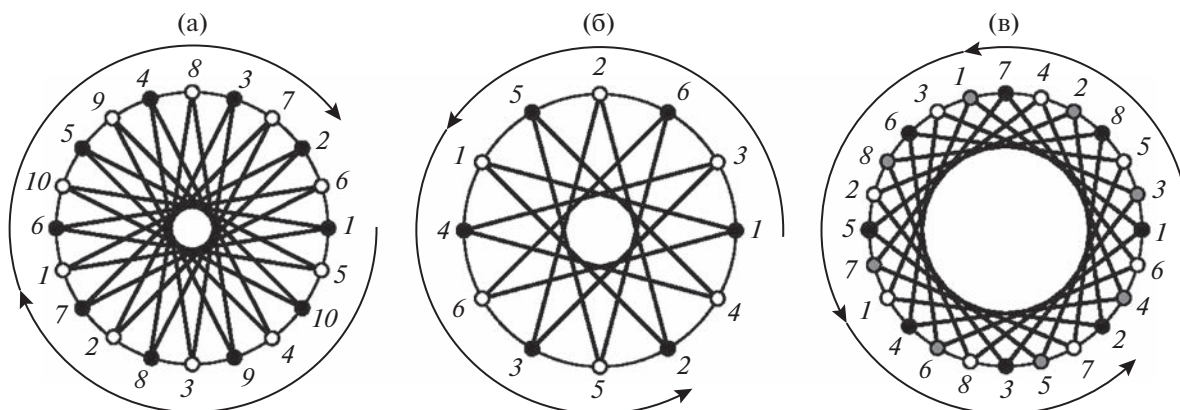


Рис. 4. Вид вдоль оси на левую спираль 20/9 (а) и правую спираль 12/5 (б) из чередующихся черных и белых атомов $1ч - 1б - 2ч - 2б - \dots$. Спирали состоят из двух правых спиралей 10_1 (а) или двух левых спиралей 6_1 (б) из черных или белых атомов $1 - 2 - \dots$, сдвинутых относительно друг друга на полшага вдоль общей оси спиралей и повернутых друг относительно друга на 162° влево (а) или 150° вправо (б). Вид вдоль оси на правую спираль 24/7 из чередующихся черных, серых и белых атомов $1ч - 1с - 1б - 2ч - 2с - 2б - \dots$, состоящую из трех левых спиралей 8_1 из черных, серых или белых атомов $1 - 2 - \dots$, сдвинутых друг относительно друга на треть шага вдоль общей оси спиралей и повернутых друг относительно друга на 105° вправо (в).

ных, синих, желтых и белых вершин), смежных по ребрам, соединяющим белые и синие вершины.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического треугольника, вершинами которого служат вершины треугольной грани одного из икосаэдров, и который содержит вершину другого икосаэдра (рис. 3а, точка б), представлена на рис. 3ж. Вершины одного из политопа $\{3, 3, 5\}$, лежащие на трех окружностях Хопфа (белые, красные и зеленые на рис. 3ж), соответствующих вершинам рассматриваемой грани икосаэдра, образуют спираль 30/11 из смежных тетраэдров (правую у левого политопа 240). Внутри этой спирали находится спираль 10_1 из вершин другого политопа $\{3, 3, 5\}$ (синие вершины на рис. 3ж). Ось стержня – ось симметрии 10_1 .

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде додекаэдра

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая проходит через 12 вершин политопа 240 и соответствует вершине базы (рис. 5а, точка 1), приведена на рис. 5в. Ось симметрии, совпадающая с осью стержня, это трехзаконная винтовая ось 6_3 . Синим, красным, белым, желтым и зеленым цветами отмечены вершины, принадлежащие пяти разным окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. Всю структуру стержня можно представить в виде трех смежных спиралей 30/11, закрученных вокруг общей оси, причем в левом политопа 240 эти спирали правые, а закручены относительно друг друга влево. Как показано в работах [3–5], при замене в какой-либо структуре из H -модулей каждой свя-

зи на фрагмент такого стержня, а вершин на 27-атомный кластер (рис. 1б) получается структура, являющаяся приближением к фрактальной структуре.

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует центру пятиугольной грани базы на сфере S^2 (рис. 5а, точка 2), является уже рассмотренной выше структурой с осью 30/11 (см. рис. 3в). Иными словами, у левого политопа 240 спираль 30/11 правая и состоит из трех (для $\{3, 3, 5\}$) или шести (для 240) правых спиралей 10_1 или пяти левых спиралей 6_1 .

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует на сфере S^2 середине дуги, соединяющей соседние вершины додекаэдра (рис. 5а, точка 3), представляет собой структуру из двух смежных спиралей 30/11, закрученных вокруг общей оси (рис. 5г). У левого политопа 240 спирали 30/11 правые, а их оси в отличие от случая, соответствующего рис. 3д, закручены друг за друга влево. Вершины, изображенные синим и красным цветами, принадлежат обоим спиральям 30/11 и лежат на двух окружностях Хопфа. Ось стержня – винтовая ось $12/5$ (правая у левого политопа 240, рис. 4б).

На рис. 5б приведена база расслоения в виде множества вершин двух додекаэдров (та же, что на рис. 2г) и мелким кружком обозначена точка 4 – центр сферического пятиугольника, вершины которого это вершины пятиугольной грани расслоения Хопфа одного из двух политопа $\{3, 3, 5\}$, образующих политопа 240. Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, которая соответствует этой точке на сфере S^2 , изображена на рис. 5д. Она представляет собой шесть

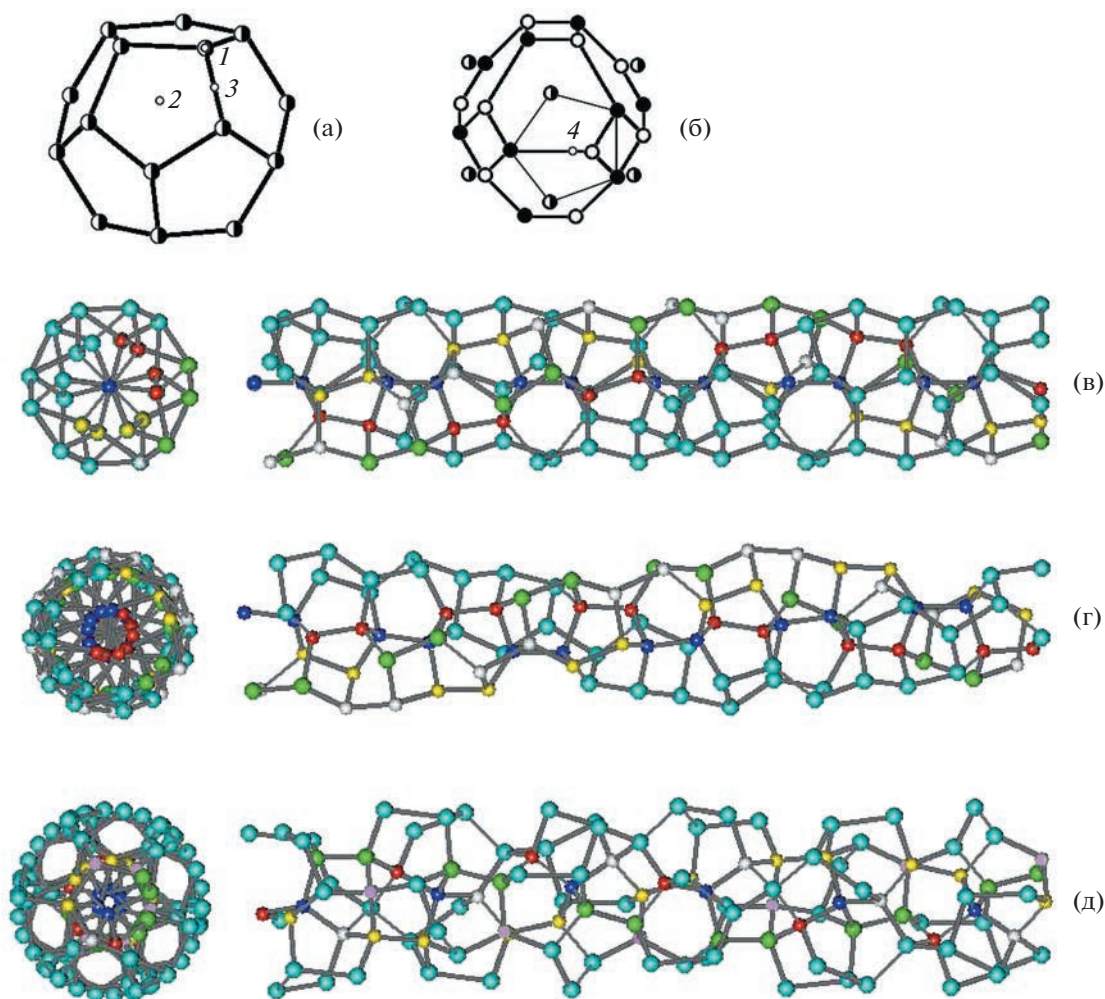


Рис. 5. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базах (а) и (б) мелкими белыми кружками 1 (в), 3 (г), и 4 (д). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа). Для структур (в и г) атомы синего, красного, белого, желтого, или зеленого цветов принадлежат пяти окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. Для структуры (д) атомы красного, белого, желтого, зеленого или светло-лилового цветов принадлежат пяти окружностям Хопфа, формирующим одну спираль 30/11. На базе (б) пятиугольная грань одного из двух додекаэдров обозначена тонкими линиями.

смежных по гексациклам T -кластеров. По шесть синих, белых, красных или светло-лиловых и по двенадцать зеленых или желтых вершин лежат на своих окружностях Хопфа. По шесть белых, красных, зеленых и желтых вершин, связанных с синими вершинами, и шесть светло-лиловых вершин принадлежат одному политопу $\{3, 3, 5\}$ и образуют спираль 30/11 из тетраэдров (в данном случае левую у левого политопа). Внутри нее находится спираль b_1 (в этом случае правая у левого политопа 240) из шести синих вершин, принадлежащих другому политопу $\{3, 3, 5\}$ и являющихся центрами T -кластеров.

Структура на рис. 5д топологически эквивалентна структуре из работы [12, fig. 3d]. Ось последней проходит через центральные атомы шести T -кластеров, принадлежащие только одному

из политопов $\{3, 3, 5\}$, и соответствует вершине, ближайшей к точке 4 на рис. 5б. Оси обеих стержневых структур винтовые b_1 .

Структуры на основе расслоения политопа 240 с базой в виде икосидодекаэдра

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, проходящей через 8 вершин политопа 240 и соответствующей вершине базы в виде икосидодекаэдра (рис. 6а, точка 1), представляет собой взаимопроникающие T -кластеры с общей двойной осью (рис. 6в). Центральная часть структуры — это цепь из гексациклов, соединенных через общую вершину. Все вершины гексациклов такой цепи лежат на пяти окружностях Хопфа. Ось стержня — ось двухзаходной спи-

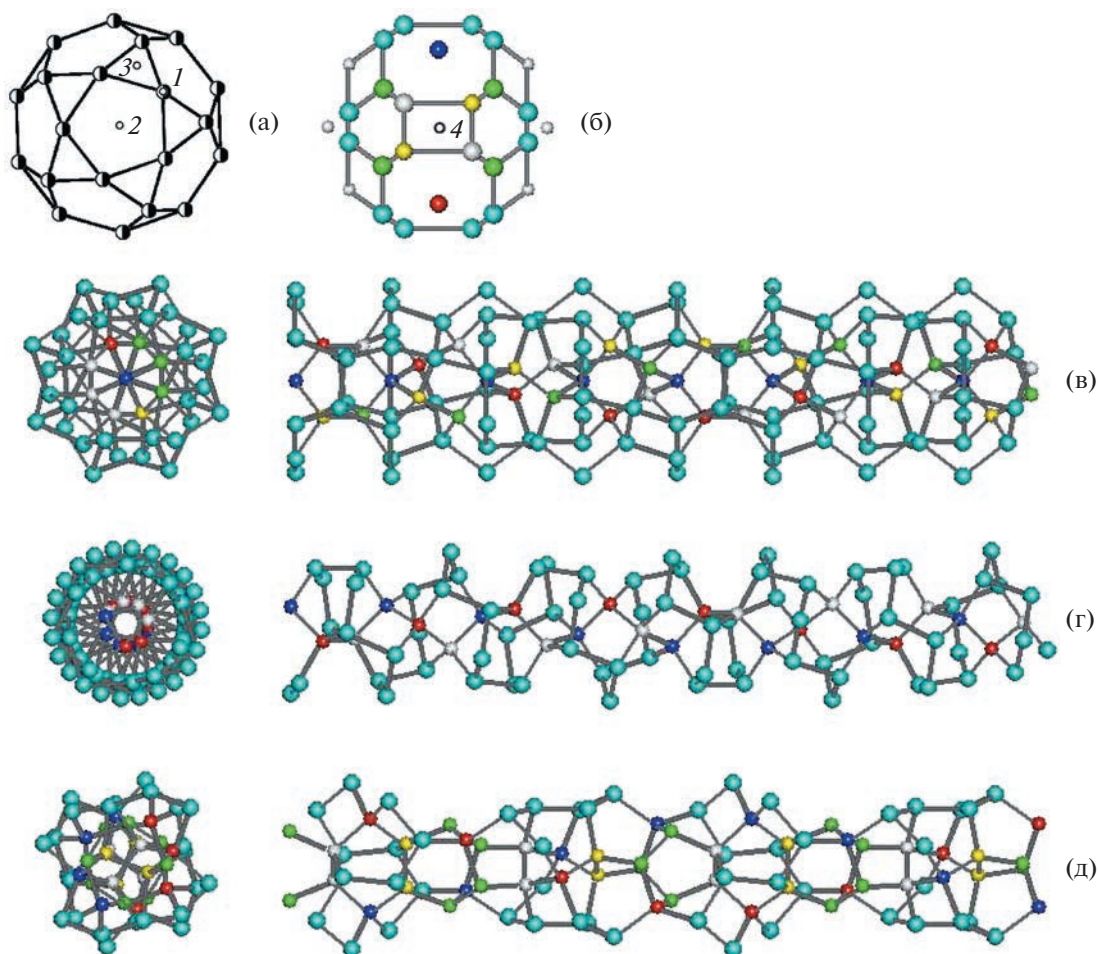


Рис. 6. Стержневые структуры с осями, являющимися проекциями окружностей, обозначенных на базах (а, б) перенумерованными мелкими белыми кружками 1 (в), 3 (г) и 4 (д). Вид вдоль оси (слева) и перпендикулярно оси (справа) (в–д). Для структур (в и г) атомы одного цвета, кроме голубого, лежат на одной окружности Хопфа. Цвет вершины на базе (б) тот же, что и цвет вершин структуры (д), лежащих на соответствующей окружности Хопфа.

рали, сочетающая симметрию второго порядка и винтовую симметрию 8_1 , то есть это винтовая ось 8_2 (левая у левого политопа 240).

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического пятиугольника с вершинами пятиугольной грани базы (рис. 6а, точка 2), представляет собой уже рассмотренную ранее структуру с осью $40/9$ (см. рис. 3г).

Стержневая структура с осью в виде проекции окружности Хопфа, соответствующей на сфере S^2 центру сферического треугольника с вершинами треугольной грани базы (рис. 6а, точка 3), изображена на рис. 6г. Центральная часть стержня — спираль из проекций вершин, лежащих по восемь (синих, красных или белых) на трех окружностях Хопфа. Ось стержня — винтовая ось $24/7$, правая у левого политопа 240 (рис. 4в).

На рис. 6б приведена база расслоения в виде множества вершин двух икосидодекаэдров (та же,

что на рис. 2в) и мелким кружком обозначена точка 4, лежащая на середине дуги, соединяющей две вершины базы, которые принадлежат обоим икосидодекаэдрам. На рис. 6д приведена структура, ось которой является проекцией окружности Хопфа, соответствующей этой точке. Вершины базы на рис. 6б и вершины структуры, лежащие на соответствующих окружностях Хопфа на рис. 6д, показаны одинаковыми цветами. Ось стержня — ось двухзаходной спирали 4_2 . Ось второго порядка (как составляющая оси 4_2) переводит вершины одного политопа {3, 3, 5} в вершины другого и наоборот. В частности, алифатическую цепочку с винтовой симметрией $20/9$ (центральная часть стержня на рис. 3д) такая ось, перпендикулярная оси спирали $20/9$, переводит саму в себя, причем десять вершин цепочки, принадлежащие политопу {3, 3, 5}₁ и лежащие на одной окружности Хопфа, переходят в десять вершин, принадлежа-

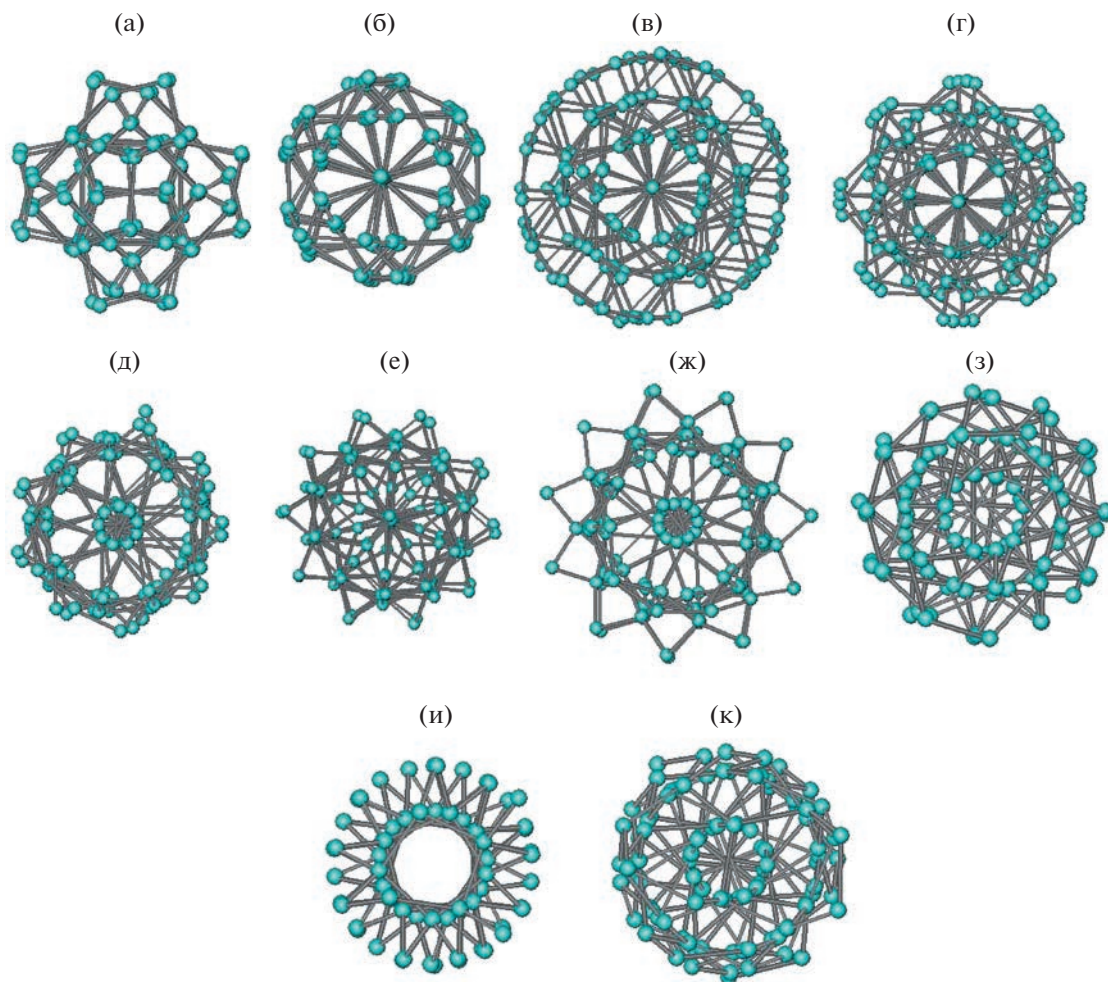


Рис. 7. Стержневые структуры, полученные в [9] методом модульного дизайна из H -модулей. Пояснения в тексте.

щие политопу $\{3, 3, 5\}_{II}$ и лежащие на другой окружности Хопфа (и наоборот).

Можно упомянуть также структуру из восьми T -кластеров, ось 4_1 которой проходит через центральные атомы четырех T -кластеров, принадлежащие только одному из политопов $\{3, 3, 5\}$, и соответствует вершине, обозначенной черным или белым кружком на рис. 2в [12, fig. 3b].

Сравнение со стержневыми структурами, полученными методом модульного дизайна

Стержневые структуры (рис. 7) получены в работе [9, также рис. 7] методом модульного дизайна из H -модулей. При этом отдельные H -модули или более крупные фрагменты из H -модулей до-страивались таким образом, чтобы они примыкали к уже построенной части структуры. Строились как модели из деревянных шариков и металлических стержней, так и компьютерные (с координатами атомов). Для состыковки фрагментов структуры приходилось несколько изменять параметры

связей. В компьютерных моделях для улучшения параметров связей построенной структуры производилась минимизация потенциальной энергии межатомного взаимодействия при условии сохранения связей. Используемый для этого потенциал межатомного взаимодействия отражал тетраэдрический характер связей (т.е. направленность четырех связей, образуемых каждым атомом, в вершины правильного тетраэдра) и реалистические значения коэффициентов упругости длины связей и валентных углов. Конкретный вид потенциала и способ минимизации описаны в работе [9]. Поскольку атомы уже исходно находились в тетраэдрическом, хотя и иногда сильно искаженном окружении, минимизация проблем не вызывала.

Если взять некоторые стержневые структуры, полученные в настоящей работе на основе политопа 240, поместить в каждую вершину атом с тем же тетраэдрическим потенциалом и провести минимизацию потенциальной энергии с сохранением связей, то получатся те же стержневые струк-

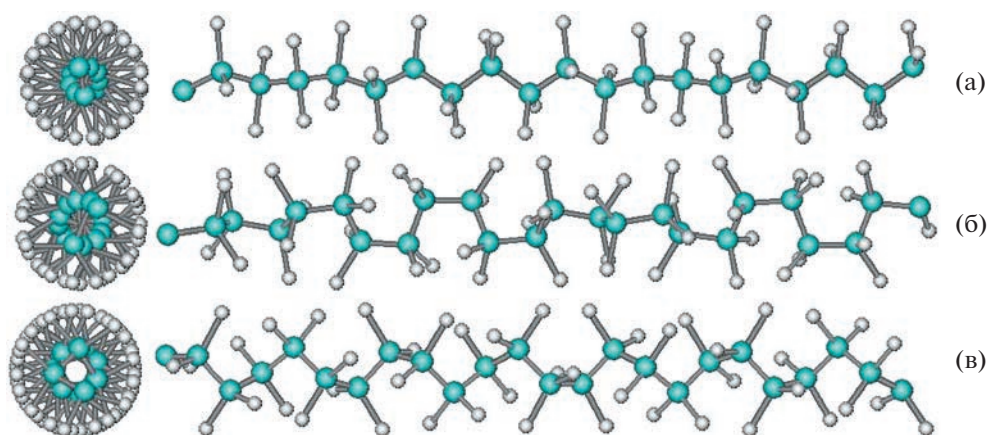


Рис. 8. Конформации цепи C_nH_{2n} с винтовыми осями 20/9 (а), 12/5 (б) и 24/7 (в). Вид вдоль оси (справа) и перпендикулярно оси (слева).

туры, что и в работе [9, рис. 7]. Они изображены также на рис. 7 настоящей работы. Таким способом было установлено, что структура на рис. 7а соответствует структуре с осью 4_2 на рис. 6д; на рис. 7б – структуре с осью 6_3 (рис. 5в); на рис. 7в – той же структуре, но с большим числом оболочек; на рис. 7г – структуре с осью 8_2 (рис. 6в); на рис. 7д – структуре на рис. 3д с осью 20/9; на рис. 7ж – той же структуре, но с большим числом оболочек; на рис. 7е – структуре с осью 10_1 (рис. 3б); на рис. 7з – структуре с осью 10_1 (рис. 3е); на рис. 7и – структуре с осью 40/9 (рис. 3г); на рис. 7б – структуре с осью 12/5 (рис. 5г). При этом в некоторых случаях (рис. 7а, 7б, 7г, 7е) симметрия сохраняется довольно хорошо, а в некоторых весьма сильно искажается. Это связано с тем, что при стереографическом проецировании фрагментов структур из сферического пространства в евклидово в них возникают искажения: к краям фрагментов увеличивается длина связей и соответственно изменяются валентные углы, а при минимизации потенциальной энергии длина связей и валентные углы стремятся к своим равновесным значениям.

Структуры в виде колец, решеток, крупных спиралей и т.д., полученные в работах [3–5] методом модульного дизайна из спиралей 30/11 и T -кластеров, также в принципе можно представить как стереографические проекции соответствующих областей политопа 240 в трехмерное пространство E^3 при качении политопа по сложной ломаной линии (с возвратами) вдоль этого пространства. (Понятно, что получать их таким способом было бы весьма не удобно.) Ширина проецируемой области не может быть слишком велика, так как иначе в полученной структуре пространства E^3 возникнут большие искажения и сильные отклонения от равновесных значений длин связей и валентных углов. В связи с этим

почти все упомянутые структуры, построенные из H -модулей, имеют кластерно-стержневое строение.

Некоторые возможные структуры углеводородных цепей некристаллографической симметрии

Идея использовать линейные подструктуры политопа 240 как модели плотноупакованных углеводородных цепей в биомембранах была высказана в работе [11]. На основе расслоения Хопфа с базой в виде усеченного октаэдра была получена модельная конформация цепи C_nH_{2n} в виде спирали с винтовой осью 20/9 (рис. 8а – центральная часть стержня на рис. 3д) [10, 11, 6].

В работе [6] было предложено строить различные конформации цепи C_nH_{2n} из фрагментов политопа {3, 3, 5} в виде тетраблока из четырех смежных правильных тетраэдров (точнее, фрагментов спирали Бердийка–Коксетера), декорированного тремя разными способами вершинами другого тетраблока, чтобы получить тетраэдрическую координацию атомов исходного тетраблока. Конкретный вид полученных конформаций цепей и их симметрия в работе [6] представлены не были.

Приведем еще две возможные конформации цепи C_nH_{2n} некристаллографической симметрии, непосредственно следующие из результатов настоящей работы. Это конформация в виде спирали с осью 12/5 (рис. 8б) – центральная часть структуры на рис. 5г, и конформация в виде спирали с осью 24/7 (рис. 8в) – центральная часть структуры на рис. 6г.

В сферическом пространстве S^3 , в котором лежат вершины политопа {3, 3, 5}, плотность их упаковки выше, чем у плотнейшей упаковки атомов в E^3 (0.774 [1] против 0.74). Соответственно также различаются плотности упаковки тетраэдриче-

ских атомов в политопа 240 и в кристаллической структуре типа алмаза. Примерно настолько же плотнее укладки атомов в трех предложенных структурах цепочек некристаллической симметрии (рис. 8), чем в обычных алифатических цепях C_nH_{2n} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя расслоения Хопфа политопа 240 и составляющих его политопа $\{3, 3, 5\}$ с базами в виде вершин усеченного октаэдра, додекаэдра и икосидодекаэдра, были построены стержневые структуры различной симметрии, состоящие из тетраэдрически координированных атомов. Поскольку они были получены качением политопа вдоль прямой с одновременным построением стереографической проекции в E^3 , все они обладают винтовой симметрией. Для каждой из полученных стержневых структур был определен порядок винтовой оси, совпадающей с осью стержня. В частности, помимо известных структур с осями $30/11$, $40/9$, 10_1 , 6_1 , 6_3 и 8_2 были построены стержневые структуры на основе политопа 240 с винтовыми осями $20/9$, $12/5$, $24/7$, 4_1 и 4_2 .

Показано, что структуру спирали $30/11$ можно получить как на основе расслоения политопа $\{3, 3, 5\}$ с базой в виде вершин икосаэдра из трех спиралей 10_1 или расслоения политопа 240 с базой в виде вершин усеченного октаэдра из шести спиралей 10_1 , так и на основе расслоения политопа с базой в виде вершин додекаэдра из пяти спиралей 6_1 , соответствующих вершинам пятиугольной грани додекаэдра. Последнее довольно очевидно, но в работе [10] почему-то отрицалось.

Стержневые структуры, построенные ранее методом модульного дизайна из наименьшего фрагмента политопа 240 (H -модуля) удалось идентифицировать как соответствующие линейные подструктуры политопа 240, часто с сильно измененной симметрией.

Для сохранения связанности локальный порядок укладки смежных H -модулей методом модульного дизайна в E^3 должен быть такой же, как

в политопа 240. Изменение (нарушение) симметрии в структурах, полученных методом модульного дизайна по сравнению со стереографическими проекциями связано с тем, что при построении стереографической проекции расстояния между вершинами увеличиваются к краям проецируемой структуры и искажаются валентные углы, а при минимизации потенциальной энергии связей для уменьшения этих искажений и их длина, и валентный угол стремятся к своим равновесным значениям.

В принципе полученные структуры могут служить модельными для получения одномерных кристаллических структур из тетраэдрических атомов. В частности, приведены три конформации цепи C_nH_{2n} с винтовыми осями $20/9$, $12/5$ и $24/7$ и более плотной упаковкой атомов, чем в обычных алифатических цепях C_nH_{2n} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sadoc J.F., Mosseri R.* Geometrical Frustration. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999.
2. *Mosseri R., DiVincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3974.
3. *Bulienkov N.A.* // Biophysics. 1991. V. 36. № 2. P. 181.
4. *Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A.* // Struct. Chem. 2017. V. 28. № 1. P. 75.
5. *Zheligovskaya E.A., Bulienkov N.A.* // Phys. Wave Phenomena. 2021. V. 29. № 2. P. 141.
6. *Rabinovich A.L., Talis A.L.* // Bull. Russ. Acad. Sci., Phys. 2021. V. 85. № 8. P. 863.
7. *Габуда С.П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. Новосибирск: Наука, 1982.
8. *Pollack G.H.* The Fourth Phase of Water. Seattle: Ebner and Sons, 2013.
9. *Lobyshev V.I., Solovei A.B., Bulienkov N.A.* // Biophysics. 2003. V. 48. № 6. P. 932.
10. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2020. V. 65. № 5. P. 687.
11. *Talis A.L., Rabinovich A.L.* // Crystallogr. Rep. 2021. V. 66. № 3. P. 367.
12. *Zheligovskaya E.A.* // Struct. Chem. 2022. V. 33. № 1. P. 237.
13. *Sadoc J.F.* // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 575.