

УДК 548.0;548.1

РЕГУЛЯРНЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО Т-УЗЛА

В. П. Мартовицкий

Регулярные тетраэдрические структуры могут быть получены по принципу "система систем" при использовании некристаллографического кластера из 27 атомов (Т-узла) в качестве элементарного "кирпича". Т-узел образуется при построении трех первых координационных сфер вокруг центрального атома при соблюдении бинарного параметра $\Theta \approx 38^\circ$ на каждой связи. Трехцветная раскраска второй координационной сферы – икосаэдра – была использована для построения замкнутых циклов из Т-узлов с тетраэдрическими углами между их центрами и различными бинарными параметрами закручивания $\Theta \approx 0^\circ$ и $\Theta \approx 60^\circ$. В результате были получены тетраэдрический аналог ленты Мебиуса, а также плоский пентагональный цикл и конфигурации "кресло" и "ванна" из Т-узлов, аналогичные таким же хорошо известным конфигурациям из атомов.

Для соединений с тетраэдрической координацией атомов бинарный параметр Θ , равный углу закручивания троек атомов вокруг общей связи, определяет конечную структуру [1]. В кластере из 17 атомов, соответствующем двум первым координационным сферам вокруг центрального атома (1+4+12), возможны только три значения этого торсионного угла Θ : 0° , 60° и $\approx 38^\circ$, при которых сохраняются равными или практически равными все межатомные расстояния [2]. Сочетание первых двух торсионных углов в отношении 1:3 приводит к образованию кристаллической структуры лонсдейлита или гексагонального льда 1Н (вюртцита для двухатомных соединений); равенство

всех углов $\Theta = 60^\circ$ ведет к образованию структуры алмаза (сфалерита); а когда $\Theta \approx 38^\circ$, образуются энантиоморфные (правые или левые) некристаллографические кластеры – триплет (20 атомов) или T -узел (27 атомов) [3, 4]. T -узел является фрагментом политопа {240}, применяемого для описания строения аморфных тетраэдрически координированных структур [3], а конденсация триплетов по принципу "системы систем" (кластер из атомов становится строительной единицей для построения фрагмента структуры следующего уровня, который, в свою очередь, является основой для структуры следующего уровня и т.д. [1]) была применена для построения 11 различных структур "связанной воды" в биополимерах (ДНК, РНК, коллаген и др.) [4, 5]. Непротиворечивый переход от кристаллических структур, описываемых традиционной кристаллографией, путем выделения в них модуля и последующего диспирационного преобразования этого модуля для получения структур, описываемых в рамках обобщенной кристаллографии, был проделан в работах Н. А. Бульenkova [1, 6]. Однако, хотя именно он ввел название " T -узел" и описал его как тетраэдрический аналог тетракоординированного атома при объединении T -узлов по трикветрам (семеркам общих атомов), он использовал в качестве элементарного "кирпича" триплет для вывода возможных структур при конденсации кластеров вдоль осей 30/11. Нам представляется, что T -узел в силу своей изометричности и большего числа возможных вариантов их объединения друг с другом (в нем имеется 12 спиральных осей 30/11 вместо 9 у триплета) является более удачным кандидатом для вывода всех возможных регулярных структур.

В настоящей работе предложен способ получения регулярных тетраэдрических структур при объединении T -узлов по общим гексациклам, рассматриваемых как объединение по серым граням трехцветных икосаэдров.

T -узел (рис. 1) может быть получен различными путями. В работе [3] был применен алгоритм объединения у каждого атома четырех "petit barrellans", состоящих из трех гексациклов типа "твист-ванна", тогда как в работе [4] T -узел был получен присоединением семи атомов (трикветра) к триплету, который, в свою очередь, получается при конденсации трех модулей, диспирационно преобразованных из решетки гексагонального льда 1Н. Нам удалось показать, что T -узел представляет собой также и устойчивый кластер (все атомы, имеющие одну связь с кластером, отбрасываются) при построении первых трех координационных сфер вокруг центрального атома с соблюдением бинарного параметра $\Theta \approx 38^\circ$ на каждой связи (рис. 1в). Представление T -узла в виде трех первых координационных сфер очень близко к предложенному ранее сложению его из платоновых тел: двух тетраэдров, икосаэдра и октаэдра [1]. Интересно, что триплет по-

лучается при построении двух координационных сфер с тем же бинарным параметром, но вокруг пары атомов.

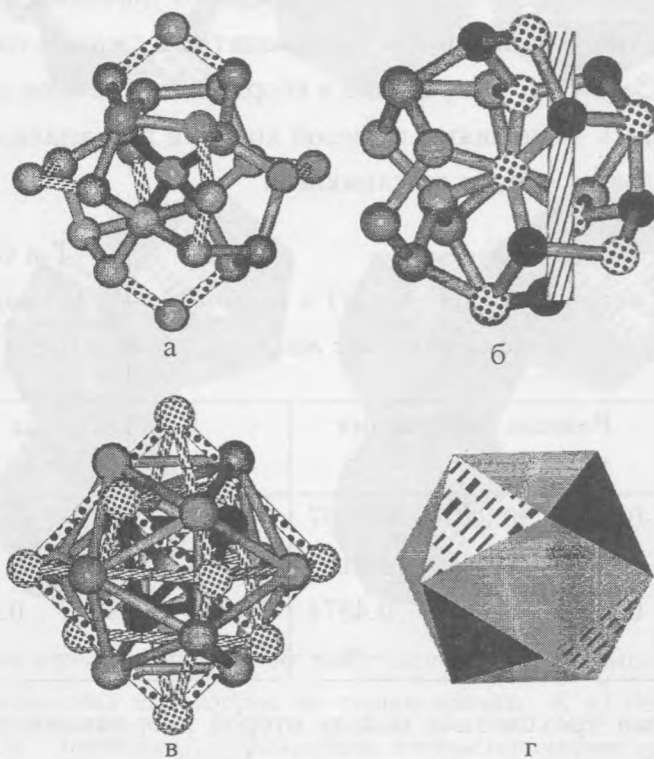


Рис. 1. а) Атомное строение T -узла с укороченными (темными) и удлиненными (с точками) связями; б) чередование атомов двух подрешеток вдоль одной из 12 осей 30/11; в) T -узел в виде трех координационных сфер вокруг центрального атома; г) трехцветная модель второй координационной сферы – икосаэдра.

На рис. 1а показан T -узел в атомном изображении. Поскольку кластер некристаллографический, то для него невозможно подобрать такие координаты атомов, чтобы одновременно выполнялось равенство как всех межатомных расстояний, так и углов. В табл. 1 приведены координаты атомов для правого T -узла, отвечающие равенству либо всех расстояний, либо всех углов. Даны координаты одного атома малого тетраэдра (t), икосаэдра (i), второго тетраэдра (T) и октаэдра (O). Начало координат помещено в центр T -узла, координатные оси выбраны проходящими через вершины октаэдра, отсекающими единичные отрезки на осях. Тогда все сорок межатомных расстояний равны 0.5175. Если же координаты атомов соответствуют правой колонке в табл. 1, то все углы у центрального атома и четырех ближайших к нему атомов в точности рав-

ны тетраэдрическому углу (109.47°), тогда как углы у всех остальных атомов равны 104.79° . При этом наблюдается закономерное распределение длин связей: четыре связи центрального атома (0.4806) оказываются меньше среднего значения, а все связи шести октаэдрических атомов (0.5442) – больше среднего значения. Эти связи выделены на рис. 1а. То есть внутренняя часть T -узла находится в сжатом состоянии, а внешняя часть – в растянутом. Заметим, что разница в координатах атомов для двух моделей невелика и мы пользовались значениями из левой колонки при анализе искажений связей при объединении T -узлов по общим гексациклам.

Т а б л и ц а 1

Координаты атомов первой (t), второй (i) и третьей (T, O) координационных сфер правого T -узла для двух моделей оптимизации

Атом	Равные расстояния			Равные углы		
	X	Y	Z	X	Y	Z
t	0.2897	0.2897	0.2897	0.2775	0.2775	0.2775
i	0.6915	0.0175	0.4150	0.6679	0.0185	0.4307
T	0.4874	-0.4874	0.4874	0.4857	-0.4857	0.4857
O	1	0	0	1	0	0

На рис. 1г приведена трехцветная модель второй координационной сферы, раскрашенная в соответствии с искажениями его длин и положениями атомов малого и большого тетраэдров. Темные грани, расположенные точно над атомами малого тетраэдра, имеют все три удлинённых ребра по сравнению со средним значением, тогда как параллельные им противоположные грани со штриховкой характеризуются тремя укороченными связями. Все оставшиеся двенадцать серых граней соответствуют двенадцати гексациклам, по которым возможно объединение T -узлов между собой.

Известно [7], что алмазная решетка состоит из двух гранцентрированных кубических решеток, сдвинутых одна относительно другой на четверть пространственной диагонали. Такие же две подрешетки можно выделить и в T -узле. Одна подрешетка состоит из центрального атома и икосаэдра, тогда как другая составлена атомами первой и третьей координационных сфер. В результате, каждый гексацикл состоит из троек атомов этих двух подрешеток, что хорошо видно на рис. 1б, на котором выделены атомы обеих подрешеток одной из двенадцати спиралей 30/11.

На рис. 2а показаны атомы гексациклов для такого способа объединения T -узлов вдоль осей 30/11, в котором атомы одинаковых подрешеток совпадают друг с другом.

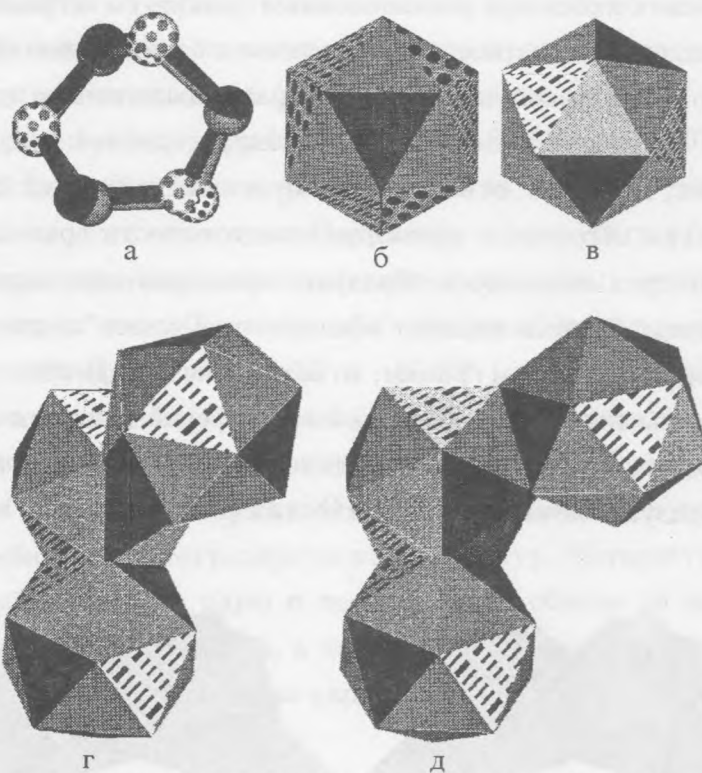


Рис. 2. а) Совпадение атомов одинаковых подрешеток двух T -узлов, позволяющее представить их в виде объединения икосаэдров по серым граням; б, в) две тройки граней икосаэдра (со штрихами и с точками), образующие тетраэдрические углы с гранью, лежащей на плоскости рисунка, которые соответствуют четырем серым и двум цветным граням после установки икосаэдра на серую грань; г, д) два варианта объединения икосаэдров по серым граням с тетраэдрическим углом между их центрами.

Такое объединение T -узлов можно представить как объединение по серым граням икосаэдров. Заметим, что положение атомов на рис. 2а соответствует минимальным средним искажениям связей у объединяемых атомов (1.6%), тогда как для кристаллографической ориентации, в которой тройные оси триплетов, перпендикулярные к объединяемым осям 30/11, параллельны [1, 6], усредненная величина искажения связей равна 2.8%. В работе [4] T -узел рассматривается как тетраэдрический аналог атома при соединении T -узлов по общим трикветрам. В полиэдрическом изображении это соответствует объединению икосаэдров по цветным граням, когда темная грань одного икосаэдра совмещается с гранью со штриховкой другого икосаэдра. Мы покажем, что еще большее число тетраэдрических структур может быть получено при объединении T -узлов по общим гексациклам, которое соответствует объединению икосаэдров по серым граням.

На рис. 2б изображен икосаэдр, установленный гранью со штриховкой на плоскость рисунка. Хорошо видно, что тетраэдрические углы с этой гранью образуют не только три других грани со штриховкой, но и еще три грани, выделенные темными кружками. Проекция нормалей к этим граням повернута вокруг тройной оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, на 44.48° относительно проекций нормалей ближайших граней со штриховкой. Таким образом, в икосаэдре имеется шесть граней, при объединении по которым центры трех икосаэдров образуют примерно тетраэдрический угол. Поскольку рассматриваемый здесь вариант объединения T -узлов по гексациклам отвечает объединению икосаэдров по серым граням, то возможны объединения по четырем таким граням, которые видны после установки икосаэдра серой гранью на плоскость рисунка (рис. 2в). Два возможных варианта объединения трех икосаэдров по серым граням, центры которых образуют почти тетраэдрический угол, показаны на рис. 2г и 2д.

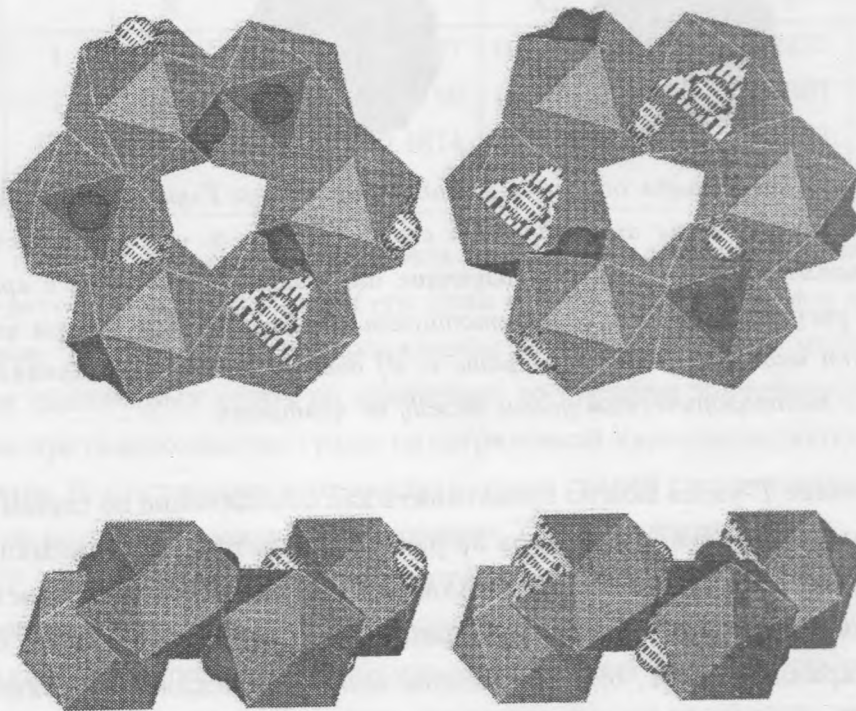


Рис. 3. Тетраэдрический аналог ленты Мебиуса из шести T -узлов, в котором грани каждого цветного тетраэдра разбиваются на пары, переходящие друг в друга после каждого прохода по замкнутому циклу. Выделена одна пара таких граней.

Если два объединенных по серым граням икосаэдра сориентировать вдоль оси z , к

каждому из них добавить в тетраэдрическом положении еще по одному икосаэдру и соединить их центры с центрами близлежащих икосаэдров, то можно проанализировать углы между проекциями этих линий (проекция Ньюмена [8]). Для слегка искаженных икосаэдров в T -узлах эти углы равны 11.09° , 55.32° , -67.60° и -168.07° . Для образования замкнутых гексациклов необходима не только близость значений углов к 0° , 60° или 38° , но также и определенное их сочетание. Например, конфигурация "кресло" образуется при попеременном присоединении последующих строительных единиц под углами $+60^\circ$ и -60° , а конфигурация "твист-ванна" – при сочетании двух поворотов на $+38^\circ$ с одним поворотом на -82° . Два угла $+55.32^\circ$ и -67.60° (которые становятся практически равными $\pm 60^\circ$ при кристаллографической ориентации T -узлов) позволяют построить слегка искаженный замкнутый цикл из шести T -узлов (рис. 3), аналогичный атомному гексациклу "кресло" алмазной решетки. Этот цикл замечателен тем, что он является аналогом ленты Мебиуса для тетраэдрических структур. Четыре грани каждого цветного тетраэдра разбиваются на пары и после первого обхода по циклу каждая грань переходит в сопряженную с ней грань, а после второго обхода – возвращается в исходное положение. На рис. 3 выделена одна пара таких граней для двух последовательных обходов по замкнутому циклу.

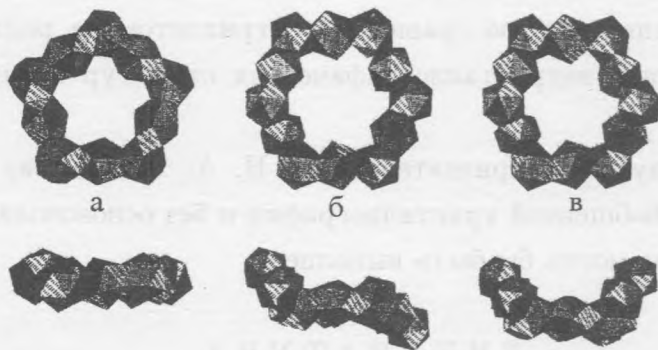


Рис. 4. Почти плоский пентацикл (а) и конфигурации "кресло" (б) и "ванна" (в), образующиеся при тетраэдрических объединениях пар T -узлов.

Гораздо больше возможностей для образования замкнутых петель с тетраэдрическими углами между центрами T -узлов получается при объединении пар T -узлов, поскольку дополнительный поворот второго икосаэдра примерно на 60° приводит к появлению углов, близких как к $\pm 60^\circ$, так и к $\pm 11.09^\circ$. Поэтому можно построить почти не искаженный плоский пентацикл ($\Theta \approx 0^\circ$, рис. 4а), "кресло" ($\Theta \approx \pm 60^\circ$, рис. 4б) и "ванну"

($\Theta \approx 0^\circ$ и 60° , рис. 4в). Эти циклы могут стать строительными единицами для получения кластеров следующего уровня. Например, из 12 плоских пентациклов собирается реберная форма пентагондодекаэдра. Особенность таких циклов в том, что объединение по четвертому тетраэдрическому направлению возможно только по другому алгоритму, то есть не по гексациклам, а по трикветрам. Поэтому из таких циклов по одному алгоритму могут собираться только поверхности. Кроме замкнутых циклов, присоединение каждого последующего T -узла под одним и тем же углом приводит к нескольким спиральным структурам, в которых центры каждых трех близлежащих T -узлов образуют тетраэдрические углы.

Таким образом, в настоящей работе показано, что один из двух возможных способов объединения T -узлов по общим гексациклам можно рассматривать как объединение трехцветных икосаэдров по серым граням и можно выделить несколько различных вариантов присоединения T -узлов с соблюдением примерно тетраэдрического угла между центрами каждых трех смежных T -узлов. В результате получен шестичленный цикл, являющийся тетраэдрическим аналогом ленты Мебиуса, а при использовании сдвоенных T -узлов – плоский пентацикл и конфигурации "кресло" и "ванна", которые встречаются в атомных конфигурациях структур алмаза и гексагонального льда 1Н. То есть T -узел является аналогом тетраэдрического атома не только при его конденсации по общим трикветрам, но и по общим гексациклам. Следовательно, он является более предпочтительным кандидатом по сравнению с триплетом на роль кластера второго уровня для построения некристаллографических структур по принципу "система систем".

Автор выражает глубокую признательность Н. А. Бульенкову за многократные разъяснения проблем обобщенной кристаллографии и без основополагающих работ которого данная работа не могла бы быть выполнена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Boulienkov N. A. In Quasicrystals and Discrete Geometry, The Fields Institute Monograph Series, ed. J. Patera, Amer. Math. Soc., Providence R. J., **10**, 73 (1998).
- [2] Ishii Y. Technical Report of ISSP, ser. A, **1881**, 58 (1987).
- [3] Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc J. F., and Brodsky M. H. Phys. Rev., **B32**, 3974 (1985).
- [4] Бульенков Н. А. Кристаллография, **35**, 147 (1990).
- [5] Бульенков Н. А. Биофизика, **36**, 181 (1991).

- [6] Бульенков Н. А. Кристаллография, **33**, 424 (1988).
- [7] Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М., Мир, 1947, с. 236.
- [8] Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика, М., Мир, 1989, с. 496.

Поступила в редакцию 16 июня 2000 г.