

НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БУЛЬЕНКОВ

ТРИ ВОЗМОЖНЫЕ ВЕТВИ ДЕТЕРМИНИРОВАННОГО МОДУЛЬНОГО ОБОБЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИИ¹

1. Введение

В данной работе поставлена цель - установить возможности: а) детерминированного возникновения порядка в иерархических некристаллических структурах и б) дедуктивного вывода алгоритмов их образования.

Детерминизм предполагает важную роль симметрии на всех уровнях самоорганизации иерархических структур, в которых дальний порядок может быть реализован только за счёт короткодействующих межатомных взаимодействий. В решёточной кристаллографии эта проблема не решена, так как трансляционная решётка постулируется («глобальный подход»), хотя физические причины её возникновения не очевидны. В 1976 году была сделана попытка доказать в общем виде существование локального критерия правильной системы точек в кристаллах («локальный подход»).

Оказалось, что для правильности структуры кристалла не надо требовать одинаковости окружения атома до бесконечности. Вполне достаточно одинаковая скоординированность всех атомов одного сорта в сфере, радиус которой того же порядка, что и межатомные расстояния, на которых проявляются химические связи. Но химические связи характеризуются не только длиной, но и определёнными направлениями (валентными углами).

Для определения условий полной стыковки всех направленных связей в структуре недостаточно двух параметров R и r ($r/R < 2$) [1], где r должно быть больше расстояния между двумя точками в такой (R,r) системе, а расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы меньше R . В ряде случаев недостаточно также локальной симметрии кластера в (R,r) системе, выделенной сферой радиусом $4R$ [1]. Например, в икосаэдрическом кластере из 13 атомов его точечная группа симметрии (I_h) недостаточна для определения условий полной стыковки всех направленных связей (по осям C_5) атомов с икосаэдрической симметрией.

Подгруппа C_{5v} допускает две взаимных ориентации остальных направленных связей атомов по линии связи в этом кластере (D_{5d} и D_{5h}). Полная стыковка всех связей, в том числе и по всем рёбрам этого кластера, реализуется только при симметрии связи D_{5h} , не являющейся подгруппой группы симметрии кластера (I_h). Следовательно, необходима дополнительная информация об ориентации атомов по линиям связи, учитывающая взаимное положение остальных направленных связей у этих атомов.

Достаточность локального подхода для объяснения самоорганизации лишь за счёт короткоживущих межатомных связей можно показать на ряде частных примеров, если эквивалентные атомы занимают специальные положения и имеют направленные связи,

¹ Авторская редакция статьи, опубликованной в монографии: Bulienkov N.A. Three Possible Branches of Determinate Modular Generalization of Crystallography / in "Quasicrystals and Discrete Geometry" Editor J.Patera, Fields Institute Monographs, Amer. Mathem. Soc., Providence, R.I., 1998, vol.10, p.67-134.

соответствующие симметрии атома. В пространственных группах симметрии таких кристаллов (алмаз кубической и гексагональной разновидностей, ГЦК металлы и др.) часть бинарных элементов симметрии (C_2 , C_i , C_s) делит пополам все межатомные расстояния. Следовательно, они задают взаимную ориентацию, обеспечивающую стыковку всех остальных направленных связей (перколяцию) у каждой пары атомов с остальными, которые также «связаны» этими бинарными элементами симметрии. Поэтому становится возможным введение бинарного параметра «качения», однозначно соответствующего бинарной операции симметрии, который позволит обойти все атомы и связи в структуре, т.е. реализовать дальний порядок. В структуре кубического алмаза ($Fd\bar{3}m$) в середине каждой связи $C-C$ находится центр симметрии, которому соответствует бинарная операция «качения» в виде диэдрического или азимутального (вдоль связи) угла $\theta=60^\circ$. Этот параметр «качения» имеет и физический смысл, так как положение и глубина минимумов на кривой потенциальной энергии связи $C-C$ в ряду предельных углеводородов определяется значениями угла θ [2].

Симметрия каждой связи в структуре кубического алмаза одна и та же (D_{3d}), тогда как симметрия связей в гексагональной разновидности алмаза ($P6/mmc$) разная: в плоскости $(0001) - D_{3d} (\theta=60^\circ)$, а в плоскости $(11\bar{2}0) - D_{3h} (\theta=0^\circ)$.

Бинарный элемент симметрии C_2 в отличие от C_i и C_s не имеет фиксированного значения диэдрического угла θ в димере $C-C$ и может изменяться в интервале $0^\circ < \theta < 60^\circ$. Однако в перколяционных тетраэдрических скрученных структурах возможно единственное фиксирование значения параметра $\theta \approx 38^\circ$ [1].

Такое частное решение проблемы самоорганизации дальнего порядка на основе локального подхода позволяет применить его и к самоорганизации детерминированных иерархических структур, построенных по принципу «система систем». В этом случае приходится ввести ещё одно ограничение – «золоточисленные» отношения в метрике несоразмерных субъединиц структур - систем предыдущих уровней иерархии. Благодаря аддитивному и мультипликативному свойствам числа $\tau = 1,618\dots$ «золоточисленное» отношение является неременным условием самоорганизации всех иерархических природных и искусственных систем. Поэтому для реализации поставленной цели - создания алгоритмов систем в виде иерархических детерминированных структур можно использовать только атомы с симметрией I_h и T , а также C_{5v} (в мозаиках и двумерных структурах).

Именно этим объясняется то, что возможны только три ветви модульного обобщения кристаллографии. Пентагоны в мозаиках следует рассматривать не как атомные кластеры, а как области, соответствующие разбиениям Дирихле в двумерных структурах, в которых симметрия направленных связей атомов соответствует группе C_{5v} . Три других типа «пустых» тайлов этой мозаики (ромб, звезда и кораблик) только определяют форму замкнутых петель, образованных состыкованными связями в двумерных атомных структурах, однозначно соответствующих мозаикам (рис.15,а-д).

Бинарный параметр θ реализует качение атомов в этих структурах не только по направлениям (ГЦК металлах и в кубическом алмазе – по $\langle 110 \rangle$, в политопах $\{3,3,5\}$ по всем осям C_5), но и по замкнутым циклам петель). В кубическом алмазе эти петли в виде гофрированных гексациклов с конформацией «кресло» [2] целиком заполняют двумерные атомные сетки плоскостей $\{111\}$, но сами не являются ячейкой их двумерной решётки. В

шаре радиуса $4R$, помещённом в любой точке кристаллического пространства алмаза, обязательно окажется трёхмерная замкнутая петля из семи (шести внешних и одной внутренней) двумерных петель гексациклов (рис.2,*e*). Эта замкнутая параллелоэдрическая петля (кристаллический M_3 -модуль алмаза), также, не являясь ячейкой решётки, может целиком заполнить всё кристаллическое пространство. Кристаллическая ромбоэдрическая решётка, по трансляции которой модуль переносятся параллельно самому себе, может быть выбрана единственным образом: её трансляция соответствует кратчайшим межатомным расстояниям $a/2\langle 110 \rangle$, где a - период кубической решётки алмаза.

В любом кристалле с непрерывной трёхмерной сеткой связей можно однозначно выделить: 1) кристаллические модули в виде параллелоэдрического многогранника, в оболочке которого все атомы жёстко связаны между собой состыкованными связями, а внутри неё нет других атомов; 2) транслирующую модуль решётку.

Однако основной смысл введения нового понятия «кристаллический модуль» связан с возможностью преобразования этого модуля путём «разрезания – склеивания» его жёсткой замкнутой оболочки, в которой находятся все атомы модуля. Вводя, таким образом, в жёсткую оболочку кристаллических модулей дисклинации разных типов и знаков, можно получить связанные оболочки преобразованных модулей регулярных структур искривлённых пространств, в малом ($\leq 4R$) совпадающих с евклидовым пространством. Отказавшись от идеи сплошного заполнения евклидова пространства этими преобразованными модулями, следует рассмотреть возможности: 1) их одномерного распространения в нём по бинарным операциям качения; 2) образования самоподобных замкнутых иерархических модульных петель, совпадающих с «траекториями» качения преобразованных кристаллических модулей.

Таким образом, построение регулярных структур из преобразованных из преобразованных модулей по данной схеме позволит показать, что с евклидовым пространством можно «фрактально» (частично) совместить периодические модульные структуры искривлённых пространств по непрерывной, системе самоподобных иерархических замкнутых модульных петель, которые соответствуют траекториям качения (разделы 3-5).

Затем следует исследовать возможности заполнения полостей модульных петель модульными элементами структуры предыдущих уровней иерархии с учётом действия локальных групп симметрии в «вершинах» заполняемых модульных петель (рис.15,*a* и 17,*a,b*).

Возможность частичного вложения в евклидово пространство рёберного каркаса модульных иерархических структур искривлённого пространства в виде замкнутых циклов из одномерных стержней, соответствующих качению преобразованных кристаллических модулей, только в малом совпадающих с ним, связана с реальностью существования таких фрактальных структур. Все известные нам атомные модели реальных кристаллических и аморфных структур характеризуются тем, что длина связей между атомами всегда измеряется по прямым линиям и, следовательно, все они соответствуют евклидову пространству.

Преобразование жёстких оболочек кристаллических модулей тетраэдрических структур (кубическая и гексагональная разновидности алмаза) « \pm » 60° диспирациями, содержащими трансляционную и дисклинационную компоненты, не изменяет числа

атомов и связей в преобразованных M_s - и M_w -модулях. Длина прямолинейных связей и валентные углы при этом также практически не изменяются [4,6,7].

Бинарный элемент симметрии, размножающий атомы в структуре бинарной операцией «качения», сохраняется и при размножении модулей на всех иерархических уровнях. Таким образом, сохраняется единая бинарная операция в самоподобных иерархических структурах. Например, модули двух кристаллических разновидностей алмаза (M_s и M_w) могут размножаться не только трансляциями $1/2\langle 110 \rangle$, но и теми же бинарными элементами симметрии (C_i и C_s), что и отдельные атомы. В тетраэдрических модульных структурах H -модуль, преобразованный $+60^\circ$ диспирацией из кристаллического M_w -модуля [6], размножается тем же бинарным элементом C_2 , что и отдельные атомы в тех же структурах ($\theta \approx 38^\circ$) [8]. Подобные алгоритмы развития иерархических модульных структур наблюдаются и в икосаэдрических квазикристаллах (раздел 4) и в пента- и декагональных $P1$ мозаиках (раздел 5).

В основу обозначения модулей и образованных ими циклическим двойникованием модульных элементов, как и полагается в кристаллографии, положена симметрия их точечных групп, часто совпадающая с симметрией связи, определяющая бинарные операции «качения» в самоподобных иерархических структурах: D_{3d} , D_{5h} , C_{2v} -модули (рис.2,*i,b,d* соответственно); T -, D_{3h} - и T_d -элементы (рис.6,*i-l*). Для обозначения других модулей со сходными точечными группами симметрии используются заглавные буквы их названий: R -модуль и R -решётка – ромбоэдрические, M_s и M_w - исходные кристаллические модули кубической и гексагональной разновидностей алмаза (рис.2,*e,f*) со структурами, изоморфными сфалериту (s) и вюртциту (w); P -модуль («пропеллер», D_{3d}) (рис.6,*g*). Для обозначения $K_{L,D}$ и $H_{L,D}$ -модулей (рис.2,*g,h*), полученных диспирационными преобразованиями из кристаллических модулей (M_s и M_w) двух разновидностей алмаза, использованы заглавные буквы названий симметрии их исходных кристаллических модулей; $K_{L,D}$ – от русского названия «кубический» (левая и правая разновидности), $H_{L,D}$ – от названия «гексагональный» (левая и правая разновидности).

Для модулей в виде в виде сложных полиэдров, лучше использовать общепринятые цифровые обозначения [5]. Большая цифра обозначает число вершин и ребер в двумерных циклах, образующих замкнутую жесткую оболочку модуля, а маленькие цифры вверху – их общее количество в оболочке трехмерного модуля: (5^{12}) –пентагондодекаэдрический модуль (I_h , рис.10,*g*), (6^25^{12}) - тетракадекаэдрический модуль (D_{6d} , рис.10,*i*) и (6^45^{12}) -гексакадекаэдрический модуль (T_d , рис.10,*h*), По такому же принципу обозначены двумерные иерархические модульные петли мозаик (раздел 5).

Одна система обозначений модулей может быть однозначно заменена другой. Например, кристаллический M_s -модуль алмаза (D_{3d} , рис.2,*e*) можно обозначить как D_{3d} -модуль, так и (6^{6+1}) -модуль, учитывая, что в нем помимо шести «внешних» гексациклов имеется один «внутренний».

В разделе «Заключение» подводятся итоги, устанавливающие:

- а) возможность дедуктивного развития модулей из общего начала - R -модуля (раздел 3, рис.2,*a-l*);
- б) общие закономерности вывода алгоритмов модульных иерархических структур всех трех ветвей модульного обобщения кристаллографии, охвативших все нам типы структур твердого тела.

Определены перспективы дальнейшего развития модульной концепции и поля охвата структур обобщенной модульной кристаллографии:

- 1) матричная роль модульных иерархических структур воды в самоорганизации биосистем на молекулярном [6] и надмолекулярном уровнях [8,9], а также в образовании кристаллов глобулярных белков [9];
- 2) самоорганизация икосаэдрических квазикристаллов [10];
- 3) конфигурационные дефекты солитонного типа в совершенных алмазоподобных кристаллах [11, 12];
- 4) регулярное строение областей корреляции аморфных алмазоподобных тел [4] и т.д.

2. Модули трехмерных структур кристаллов и обобщенной кристаллографии

2.1. Кристаллические R-модули плотнейших упаковок шаров и M_s - и M_w -модули производных от них тетраэдрических структур (алмаз, лёд III) - исходные структуры для трёхмерного модульного обобщения кристаллографии. Отсутствие теории структурообразования и неэффективность энергетического подхода делают необходимым использование в качестве исходных структур модули кристаллических плотнейших упаковок - основу структур многих простых неорганических веществ, в которых тетраэдрические и октаэдрические пустоты упаковки крупных атомов заполнены по определённым структурным мотивам более мелкими атомами [13-15].

Непротиворечивость понятия «модуль» и однозначность его выбора очевидны из взаимосвязи R-модулей (рис.1,V,*a-c*) с решетками кристаллических упаковок (рис.1,I,*a-c*) и (R) системами Делоне (рис.1,II-IV,*a-c*) [16]. Все R-модули трёх типов кристаллических упаковок шаров являются примитивными параллелоэдрическими петлями, без пропуска заполняющими E^3 -пространство. В ГЦК R-модуль соответствует R-решётке на кратчайших трансляциях $1/2\langle 110 \rangle$ и образуется в результате объединения в общий эллипсоид пустых шаров всех трёх неэквивалентных типов полиэдров Делоне (двух различно ориентированных тетраэдров и октаэдра). Возможность вывода модулей кристаллических структурных типов, производных от этих упаковок (алмаз, лёд III, $NaCl$, CaF_2 , BiF_3 , $CaTiO_3$ и т.д.), добавлением базисных атомов к атомам упаковки в вершинах R-модулей в соответствии со структурными мотивами заселения пустот упаковки в этих структурах [15] показывает, что вся информация о дальнем порядке в кристалле может быть записана на уровне модуля. Этот минимальный повторяющийся фрагмент структуры достаточен для дальнейшей самоорганизации кристалла.

2.2. Кристаллические модули - производные от плотнейших упаковок и их свойства. Атомы R-модуля к дополнительные атомы, соответствующие мотиву заселения тетраэдрических пустот кубической и гексагональной упаковок, образуют полностью связанные параллелоэдрические оболочки из гексациклов M_s - и M_w -модулей (рис.1,VI,*a,c*), которые уже не являются решёткой, но могут без пропуска заполнить E^3 -пространство без пропусков.

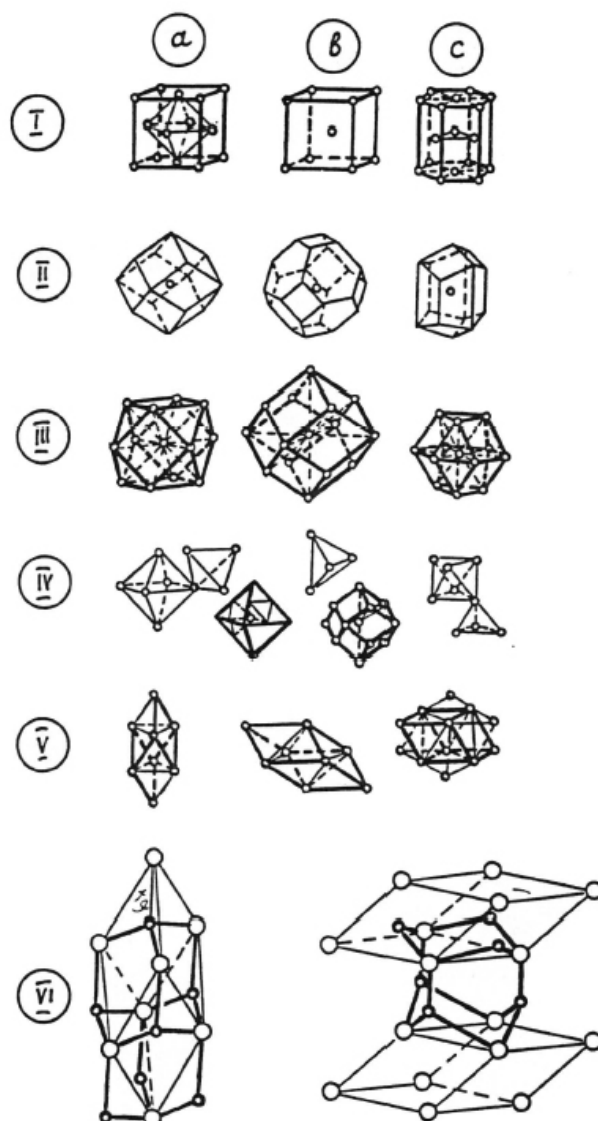


Рис.1,I-VI,*a-b*. Генезис исходного ромбоэдрического *R*-модуля кристаллических упаковок шаров из их решеток (I, *a-b*: ГЦК, ГПУ, ОЦК) через соответствующие области Дирихле (II, *a-b*); звезды векторов смежности (III, *a-b*), полиэдра и звезды Делоне (IV,V, *a-b*); связанные параллелоэдрические оболочки из гексациклов M_s - и M_w -модулей (VI,*a,c*).

Гексациклы этих модулей соответствуют двумерным модульным петлям атомных сеток всех четырех граней $\{111\}$ алмаза и граней $\{0001\}$, $\{11\bar{2}0\}$ льда II Цепочки атомов двух смежных циклов соответствуют периоду атомного ряда ребра пересечения граней, которым параллельны эти циклы. Таким образом, в модуле содержится информация не только о трансляциях, но и об атомном строении важнейших в морфологии кристалла ребрах и гранях, а также об их направлениях. Кроме того, в структуре модуля содержится информация об общей формуле упаковки слоёв: в структуре $.../\gamma A\alpha B\beta C/...$ алмаза и $.../\beta A\alpha B/...$ льда II, где A, B, C - слои плотнейшей упаковки *R*-модуля, α, β, γ - дополнительные слои атомов в тетраэдрических пустотах [9]. Модуль структурного типа *NaCl* в виде куба не является примитивной решёткой, так как половина его вершин является вершинами незаселённого тетраэдра (атомы *Cl*), а другая - центрами четырех заселенных октаэдрических пустот (атомы *Na*), контактирующих с незаселённым тетраэдром по всем его граням. Модулем структурного типа *CaF₂*, в котором заселены оба типа тетраэдрических пустот в ГЦК-упаковке, является ромбододекаэдр, четверть вершин

которого является вершинами незаселенного октаэдра (атомы Ca), а тройные вершины (атомы F) центрами всех заселённых тетраэдров, контактирующих с октаэдром по всем 8 общим граням. Стехиометрия состава в растущем кристалле поддерживается за счёт того, что элементарным актом роста является завершение петли модуля, по составу соответствующей стехиометрии с учётом способа сочленения модулей в кристалле. Например, ромбододекаэдр (модуль CaF_2) заполняют E^3 -пространство, сочленяясь друг с другом по шесть в каждой из шести четверных вершин, занятых атомами Ca ($6 \times 1/6 = 1$), и по четыре в каждой из восьми тройных вершин с атомами F ($8 \times 1/4 = 2$) в соответствии со стехиометрией 1:2

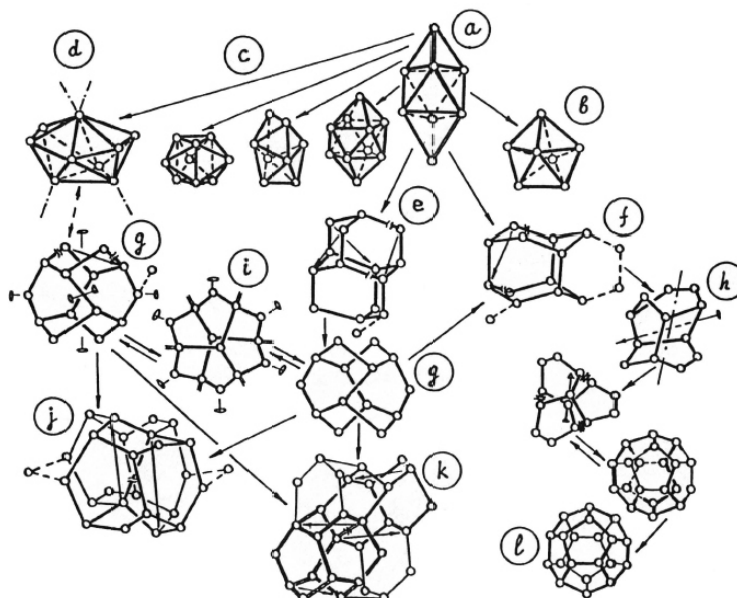


Рис.2.a-l. Модули структур кристаллов и обобщённой кристаллографии, производные от исходного R -модуля (a); D_{5h} -модуль (b); полиэдры (модули) Бернала (c); C_{2v} -модуль (d); M_s - и M_w -модули (e,f); $K_{L,D}$ и $H_{i,L}$ модули (g,h); D_{3d} -модуль (i); $(K_L + K_D)^{C_s}$ и $(K_L + K_D)^{C_i}$ -бимодули (j,k); 5^{12} -модуль (l).

2.3. Система модулей плотноупакованных структур обобщённой кристаллографии, производных от R -модуля. Вводя и удаляя треугольные грани по линии разреза R -модуля (двойная линия на рис.2,a), что соответствует введению «-» и «+»-дисклинаций в оболочку R -модуля, можно получить все модули регулярных плотноупакованных структур в пространствах с разными знаками кривизны. В положительно искривлённом сферическом пространстве D_{5h} -модуль (7 атомов) структуры политопа $\{3,3,5\}$ (рис.2,b) соответствует объединению в одну полость пяти тетраэдров Делоне с пустыми шарами, соответствующих ячейкам политопа. Для отрицательно искривлённого пространства, возможны две группы модулей: 1) полиэдры Бернала (рис.2,c), соответствующие модулям в структуре статистической упаковки шаров с постоянной плотностью (возможная модель аморфной структуры чистых металлов) [17]; 2) C_{2v} -модуль (9 атомов) кристаллоида² (рис.2,d) с пространственной группой $P2$, очевидно, в H^3 -пространстве (рис.3,e).

² Кристаллоид – регулярная структура с искривленными линейчатыми (седловидными) слоями, в которой можно выделить пространственную группу симметрии и решетку, транслируемую хотя бы только по одной её оси.

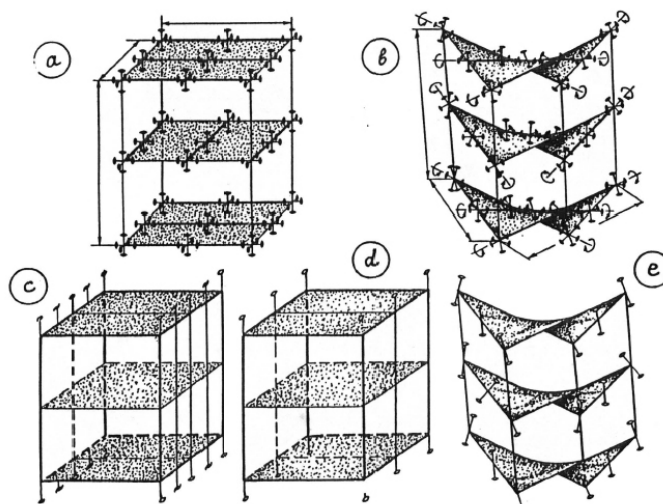


Рис.3,а-е. Пространственные группы симметрии в $R^3 - H^3$ -пространствах: $P222$ – (а,б); $C2$ – (с); $P2$ – (д,е).

На рис 4,а точками выделены треугольные грани, удаляемые из оболочки R -модуля при образовании D_{5h} -модуля политопа $\{3,3,5\}$ и их положение в модулях структур пространства отрицательной кривизны.

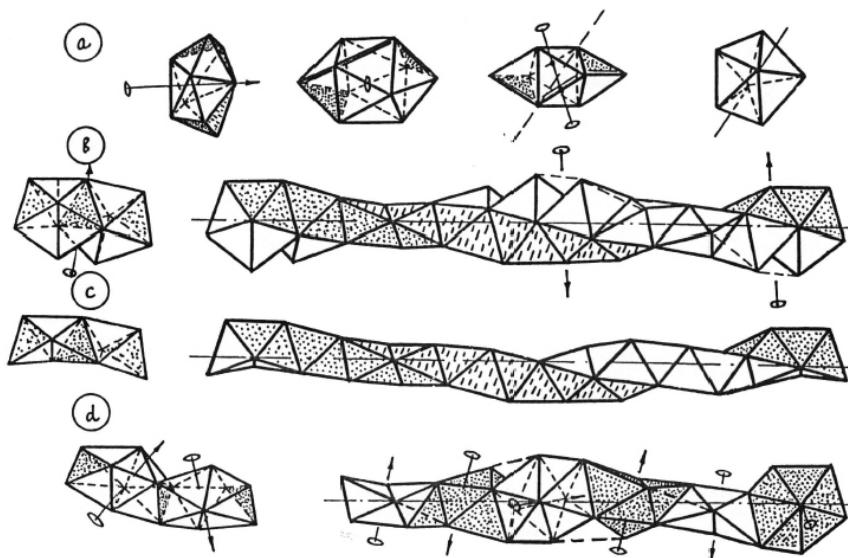


Рис.4,а-д. Дисклинационное преобразование R -модуля в D_{4h} -, D_{5h} - и C_{2v} -модули (а); трансляционное двойникование D_{5h} -модулей в цепочку тетраэдров Бернала ($p112$) в политопа $\{3,3,5\}$ (b,c); трансляционное двойникование C_{2v} -модулей в стержень ($p112$) политопа в H^3 -пространстве (d).

3. Тетраэдрические детерминированные структуры пространств разных знаков кривизны

Изучение модульных структур началось в 1984 году со структур тетраэдрического типа и охватывает следующие типы:

а) кристаллоид с пространственной группой $P222$ в H^3 -пространстве, совместимой с E^3 -пространством в пределах стержня, образованного элементарной ячейкой, (рис.3,б),

транслируемой только по её оси «С» [4];

б) одномерных структур в виде спирализованных лент и стержней с симметрией S_M и $S_M/2$ [6];

в) двумерных кристаллических слоёв, толщина которых ограничена в одном из измерений размером модуля [6];

г) иерархических идеальных фракталов, самоподобных модулям [8,9] и

д) фрактальных трёхмерных решёток [9].

Цель этого раздела – показать, возможно, полную схему детерминированного образования тетраэдрических иерархических модульных структур, подробности строения которых достаточно полно описаны, и структуры иллюстрированы в [4,6-12].

3.1. Канализированная, система единичных модулей структур, обобщённой кристаллографии, производных от исходных алмазоподобных кристаллических M_S - и M_W -модулей. M_S - и M_W -модули алмаза и льда ІН (рис.1,VI,*a,c*; рис.2,*e,f*) могут быть преобразованы « $\pm 60^\circ$ » диспирациями, содержащими дисклинационную $\{\alpha_N\}$ и трансляционную $\{\tau_N\}$ компоненты [18] в энантиоморфные единичные левые и правые $K_{L,D}$ - и $H_{L,D}$ -модули (рис.2,*g,i*) [4,6,9]. Схема классификации параметрических модульных тетраэдрических структур по знакам кривизны и размерности пространства, а также по значениям «бинарного» параметра θ дана в [9]. Между $K_{L,D}$ - (рис.2,*g*) и C_{2v} -модулями (рис.2,*d*) существует такая же аналогия, как между исходными M_S - и M_W - модулями (рис.2,*e,f*). Возможно преобразование $K_{L,D}$ -модуля в D_{3d} -модуль (рис.2,*i*) фазы высокого давления кремния «BC-8» [19] и переход $K_L \leftrightarrow D_{3d}$ -модуль $\leftrightarrow K_D$, изменяющий знак энантиоморфизма в K -модулях. Последовательность трёх диспирационных переходов (на рис.2,*e*, соответствующие им трансляционные сдвиги указаны стрелками) переводит $M_S \leftrightarrow K_{L,D}$ ($H_{L,D}+2$)-модуль (рис.2,*e,g,f*), что делает возможным новый тип конфигурационных салитоподобных дефектов, в совершенных алмазоподобных структурах: $(K_L + K_D)^{C_5} \leftrightarrow 2M_S$ в структуре алмаза [11] и $(K_L + K_D)^{C_i} \leftrightarrow 2M_W$ в структуре CdS (лёд ІН) [12] (рис.2,*j,e*). Кроме того, возможна схема переходов $H_{L,D}$ -модулей в (5^{12}) модуль (пентагондодекаэдр) кристаллической структуры газогидратов (рис.2,*l*) [20].

3.2. Одномерные периодические структуры из единичных модулей (D_{5h} -, $K_{L,D}$ - и $H_{L,D}$). Роль периодических одномерных модульных структур в создании регулярных структур искривлённого пространства велика. Стержни создают: а) либо перколяционную рёберную структуру иерархических модульных петель фрактального типа в пространстве положительной кривизны [8-10], б) либо линейчатые поверхности слоёв кристаллоидов в пространстве отрицательной кривизны, элементарные ячейки которых, транслируемые только по оси «С», образуют стержни, «совместимые» с E^3 -пространством [4]. Трансляционное двойникование по общим граням и осям C_2 модуля D_{5h} (рис.4,*b*) образуют одномерный стержень $p112$, из которого путём удаления необобщённых в этом стержне вершин D_{5h} -модуля получается стержень из тетраэдров (рис.4,*c*), соответствующий цепочке Бернала из тетраэдрических ячеек политопа $\{3,3,5\}$ с формулой спирали $(30/11)$ [21]. Обобщение в цепочке D_{5h} -модулей каждых трёх из четырёх вершин,

отрезанных в стержне (30/11), приводит к цепочке C_{2v} -модулей политопа, но уже отрицательно искривлённого пространства (на рис.4,*d* обобщённые вершины показаны жирным пунктиром).

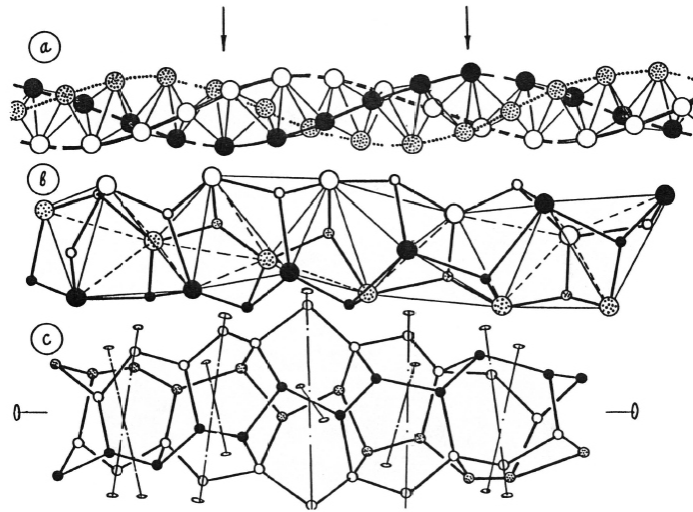


Рис.5,*a-c*. Спираль (30/11) в цепочке тетраэдров Бернала, образованная тремя винтовыми осями 10_1 (*a*); тетраэдрическая спираль (30/11) в политопе $\{240\}$ (*b*); стержень из K_L -модулей ($p222$) - тетраэдрический аналог стержня ($p122$) из C_{2v} -модулей (*c*).

Цепочки тетраэдров, представляющие три декагональных винтовых оси 10_1 , смещённых относительно друг друга на 120° и на $1/30$ периода её спирали (30/11) (рис.5,*a*) преобразуется в стержень из $H_{L,D}$ -модулей политопа $\{240\}$ [21] с той же формулой спирали (30/11), путём заселения половины пустых тетраэдрических ячеек политопа $\{3,3,5\}$ (через одну), сопряжённых с боковыми гранями цепочки тетраэдров Бернала (рис.5,*b*). Стержни $K_{L,D}$ - (рис.5,*c*) и C_{2v} -модулей (рис.4,*d*) с симметрией $p222$ и $p112$ могут образовывать структуры из седловидных линейчатых поверхностей слоёв кристаллоидов (политопов) в H^3 -пространстве с двумя возможными пространственными группами $P222$ и $P2$ (рис.3,*e*). Группа C_2 (рис.3,*c*) невозможна в H^3 -пространстве из-за наличия в ней винтовых осей 2_1 , которые не сохраняются в виде прямых, параллельных оси «С», при скручивании плоских слоёв в линейчатые поверхности. Кроме того, преобразование плоских слоёв в линейчатые возможно только, при чередовании противоположно скрученных слоёв, образованных стержнями из правых K_L - и левых K_D -модулей [4].

3.3. Структурные иерархические элементы из единичных $H_{L,D}$ -модулей, их симметрия и достаточность единого «бинарного» параметра ($\theta \approx 38^\circ$) для их структур из димеров. Достаточность единственного «бинарного» параметра ($\theta \approx 38^\circ$) для образования модульных тетраэдрических структур можно показать на примере витка спирали самоподобной фрактальной самоорганизации, начиная с отдельного тетраэдрического атома (рис.6,*a*), и кончая его фрактальным аналогом T -элементом (рис.6,*i*) [8,9]. Симметрия иерархических структур, организованных по принципу «система систем», во многом сходному со множественным комплексным двойникованием частей, образующих систему, удобно описывать веночным произведением групп (сплетением):

$P^L(r) \wr G = (P^{g_1}(r) \times \dots \times P^{g_i}(r) \times \dots \times P^{g_n}(r)) \wr G$, $g \in L \in G$, $P^{g_i}(r) = g_i P(r) g_i^{-1}$, где $P(r)$ и G – пассивная и активная (центральная) группа симметрии. Орбитальная подгруппа L группы G является группой комплексного двойничивания частей системы с симметрией P , смещённых на вектор r относительно особой точки центральной (активной) группы G [28]. Избирательность взаимодействия частей в системе, образованной ими, достигается за счёт реализации в её структуре таких групп пересечения $P(r) \cap G$, которые допускали бы образование систем с той же общей симметрией G при комплексном двойничивании частей по группе L , факторизующей группу $G = (P(r) \cap G)L$ [8]. Если сплетение групп - симметрии в димере из двух атомов (рис.6,b) записать в виде $(T_d^{C_2} \wr D_3, T_d \cap D_3 = C_3, L = C_2)$, то симметрия общего для всех тетраэдрических модульных структур с параметром $(\theta \approx 38^\circ)$ двумерного модуля - гексацикла с конформацией «твист-ванна» [2] – $[(T_d^{C_2} \wr D_3)^{C_2} \wr D_2]$, $D_3 \cap D_2 = C_2, L = C_2, C_2 \cdot C_2 = D_2$ (рис.6,c).

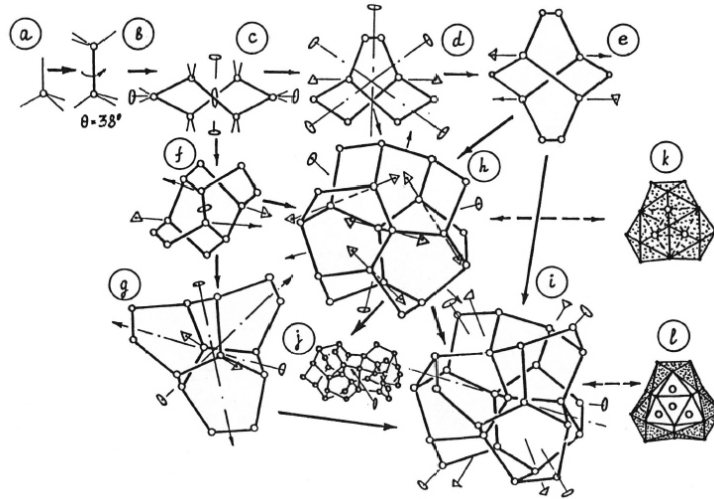


Рис.6,a-l. Полный цикл последовательной системной агрегации от тетраэдрического атома (a) до его фрактального аналога T -элемента (i); триплет (h) и его двойниковый комплекс (j); D_{3h} - и T_d -элементы политопа $\{3,3,5\}$ (k,l)- аналоги триплета и T -элемента в политопе $\{240\}$ (h,i).

Ось C_2 орбитальной группы L перпендикулярна к плоскости рисунка 6,b. Однозначное присоединение димера к выступам гексацикла превращает моноцикл в трицикл (рис.6,d) с общей симметрией D_3 : $\{[(T_d^{C_2} \wr D_3)^{C_2} \wr D_2]^{C_3} \wr D_3\}$, $D_2 \cap D_3 = C_2, L = C_3, C_3 \cdot C_2 = D_3$.

Кроме двойных осей, соответствующих группам $P \cap G$ и проходящих через связь димера и центр противоположного гексацикла (рис.6,d), в этом трицикле есть и другие оси C_2 сплетения. Все остальные связи в трицикле попарно связаны двойными осями, соответствующими орбитальным группам C_2 , объединяющими димеры в гексациклы типа «твист-ванна» (рис.6,c). Присоединение ещё одного димера к трициклу превращает его в (H-2)-модуль из пяти циклов («твист-ванна») с общей симметрией D_2 (рис.6,e). В соответствии с симметрией сплетения $\langle \{[(T_d^{C_2} \wr D_3)^{C_2} \wr D_2]^{C_3} \wr D_3\}^{C_2} \wr D_2 \rangle$ этот модуль можно представить двойником трицикла по C_2 . На рисунке 6,e показаны оси C_3 обоих

трициклов и двойкикующая их ось C_2 орбитальной группы сплетения. Присоединение еще одного димера, к ($H-2$)-модулю превращает его H -модуль с общей симметрией C_2 (рис.6.f), также представляющий двойник из трициклов по C_2 , но с другой, чем для ($H-2$)-модуля, группой пересечения (C_1 вместо C_2) и с другим вектором (\vec{r}) смещения орбит P относительно особой точки группы G в сплетений $P^L(r) \text{ с } G$. Тот же H -модуль - период спирали (30/11) в политопах $\{240\}$, собранный поэтапно из димеров с одним «бинарным» параметром ($\theta \approx 38^\circ$), можно получить сразу диспирационным преобразованием исходного кристаллического M_w модуля (рис.2.f,h). Но в обоих случаях необходима исходная информация: либо значение «бинарного» параметра θ , либо структура кристаллического M_w -модуля и параметры диспирационного преобразования $\{\alpha_n / \tau_n\}$ модулей $M_w \rightarrow H_{L,D}$, α_n - дисклинационная и τ_n - трансляционная компоненты [18].

Остановимся на одном принципиальном различии кристаллов и детерминированных модульных структур, хотя в тех и других модуль минимальная повторяющаяся трёхмерная перколяционная петля. В кристалле структура модуля, достаточна для дальнейшей самоорганизации, не допускающей образования других вариантов структур. Модуль транслируется в направлении рёбер важнейших граней, которым в кристалле соответствуют самые крупные каналы в его структуре, а в модуле - цепочки атомов (периоды атомных рядов рёбер), общие для двух смежных циклов - модульных петель атомных сеток граней, пересекающихся по этим рёбрам. В отличие от кристалла, возможно разнообразие детерминированных модульных структур при одних и тех же: модуле, «бинарном» параметре и симметрии всей системы. Сплетения с одинаковой симметрией центральной группы G могут различаться по: а) величине и направлению вектора (\vec{r}) в $P^L(r) \text{ с } G$; б) по группе пересечения и, следовательно, по орбитальной группе; в) ориентации концов осей C_n в полярных группах пересечения (C_n, C_{nv}) по отношению к центральной точке сплетения. Эту удивительную особенность модульных структур покажем на примере образования из H -модулей P -тримодуля (рис.6.g) и иерархической системы модульных элементов³: триплет (рис.6.h), T -элемент (рис.6.i) и сдвойникованный по C_2 триплет (рис.6.j). Концы двойных осей C_2 , перпендикулярных оси H -модуля, полярные: один конец проходит через связь димера, а другой - через центр гексацикла (рис.2.f). Следовательно, при комплексном двойниковании H -модуля по одинаковым орбитальной группе C_3 и группе $P \cap G = C_2$ возможны два варианта: P -тримодуль (рис.6.g) и модульный элемент - триплет (L,D) (рис.6.h). Первый можно также получить из H -модуля присоединением димера к одному из его боковых гексациклов и поэтому он остаётся модулем, не содержащим в своей полости атомов. В триплете на оси C_3 активной G -группы сплетения оказались трижды совмещёнными атомы димера. Кроме того, P -тримодуль и $L(D)$ -триплет можно рассматривать как тройник трицикла (рис.6.d) с различно ориентированными концами его полярных осей C_2 по отношению к центральной точке сплетения. Вследствие полярности осей C_3 в группе $T-23$ таким же образом из P -тримодулей (рис.6.g) и $L(D)$ триплетов (рис.6.h) с одинаковой симметрией D_3 путём их комплексного двойникования по группе

³ В отличие от модулей с вписанными в них пустыми эллипсоидами, внутри перколяционных оболочек модульных элементов находятся атомы, оказавшиеся там вследствие комплексного двойникования модулей.

D_2 можно получить T -кластер с симметрией $T-23$ [8,9]. Дальнейшее повышение симметрии в тетраэдрических модулях и элементах невозможно: симметрия T -элемента такая же, как у тетраэдрического атома в энантиоморфных структурах. Возможно только самоподобное развитие фрактальных модульных структур с симметрией D_3 , T и с тем же «бинарным» параметром $\theta \approx 38^\circ$, в которых T -элемент является фрактальным аналогом тетраэдрического атома [8]. T -узел обладает уникальной симметрией: через середину каждой его связи проходит ось C_2 , а через каждые два атома на одной прямой проходят оси C_3 сплетения, причём это относится не только к прямым, совпадающим со связями в атомах димеров. T -узел является фрагментом структуры центральной части политопа $\{240\}$, производного от политопа $\{3,3,5\}$ путём упорядоченного заселения $1/5$ его тетраэдрических ячеек. Поэтому в T -элементе 26 из 27 атомов являются вершинами всех трёх тел Платона с треугольными гранями: двух тетраэдров (частное положение на осях C_3), октаэдра (частное положение на осях $C_2=S_4$) и икосаэдра (общее положение). В T -элементе имеется 12 спиралей $(30/11) \equiv 3 \times 10_1$ с индексами $\langle \tau^2 \tau 1 \rangle$ в кубических координатах (рис.7,*a*) и по 6 спиралей $(40/9)$ и $(40/11)$ с индексами $\langle \tau^2 1 0 \rangle$ и $\langle \tau^3 1 0 \rangle$, соответственно. Во взаимосвязи тетраэдрических модульных элементов (L и T) и фрагментов структуры политопа $\{3,3,5\}$ (D_{3h} - и T_d -элементы[10]) (рис.6,*h,k* и *6,i,e*) существует такая же аналогия, как во взаимосвязи алмазоподобных кристаллических структур с плотнейшими кубическими и гексагональными упаковками [23].

Модульный подход позволил однозначно выделить фрагменты икосаэдрических четырёхмерных политопов $\{240\}$ и $\{3,3,5\}$, в малом совместимых с E^3 -пространством [24] и установить их взаимосвязь с модульным обобщением кристаллографии. Именно этими элементами образована вся модульная тетраэдрическая структура [8-9]. Возможность релаксации неизбежных напряжений за счёт изгиба в слабых тетраэдрических H -связях и в шарнирных ($Si-O-Si$) мостиковых связях [9] определяет только два вещества (H_2O^4 и SiO_2), которые могут образовывать эти модульные структуры.

3.4. Параметрические триплетные структуры в виде скрученных лент, спиралей и поверхностей с нулевой кривизной. В триплете из 12 эквивалентных по длине и направлениям спиралей $(30/11)$ T -элемента сохраняется только 9 (три неэквивалентных тройки), различающихся по длине ($H-2$)-, H - и $(H+2)$ -модулей и по их наклону к оси C_3 триплета (20.84° , 54.89° и 90°) [6]. Соединить между собой триплеты можно H -модульными спиральями $(30/11)$, причем форма образующейся структуры зависит от двух параметров: наклона соединяемых спиралей в обоих триплетах и числа H -модулей в спирали, соединяющей оба триплета в структуре, от оси C_3 одного триплета до оси C_3 другого [6]. Соединяя триплеты по эквивалентным спиральям, перпендикулярным их осям C_3 , получаем скрученные ленты с симметрией $n a_i \alpha_i / 2$ (a_i -период H -модуля, равным $1/10$ периода спирали $(30/11)$, n -число H -модулей между осями C_3 соединяемых триплетов, 2-ось C_2 перпендикулярная оси спирали $(30/11)$, соединяющей триплеты, α_i -угол скручивания, приходящийся на H -модуль или $1/10$ периода спирали $(30/11)$:

⁴ Вода – единственное в природе вещество, которое образует трехмерные тетраэдрические структуры только за счёт слабых H -связей [20].

$132^\circ \times 3 = 396^\circ \equiv 36^\circ$ (по mod 360°) или $360^\circ/10 = 36^\circ$.

Соединение триплетов по неэквивалентным спиральям, образующим углы с осями $C_3 = 54.89^\circ$ и 90° , образует полярные спирали с симметрией $S_M: M \approx 5$, $n=1$ и $M=6$, $n=2$ [6,9]. Триплеты, соединённые попарно по всем трём эквивалентным направлениям спиралей (30/11) перпендикулярным осям C_3 , образуют двумерный кристалл с симметрией $P622$ [6,9] в виде сетки-кагоме, ограниченной в третьем измерении размером триплета по C_3 (рис.7,г). Этот плоский слой можно свернуть в цилиндрическую поверхность с различным дислокационным смещением по линии разреза, кратным периоду сетки-кагоме слоя [24,25]. Неполярные спирали с симметрией $S_n/2$ (три возможных типа) из модульных элементов в виде сдвойникованных триплетов (рис.6,г) [10] по симметрии, метрике и форме совпадают с тремя известными формами ДНК (A, B, Z) и могли быть матрицей на стадии их химической эволюции [6,9].

3.5. Фрактальные решетки связанной воды и особенности строения биокристаллов. В структуре связанной воды длина водородной H -связи $O-H...O$ равна $2,7 \text{ \AA}$ [25]. Период H -модульной спирали (30/11) равен 44.4 \AA . Элементарный шаг этой спирали ($a_i/3$), соответствующий присоединению димера к двум выступам гексацикла «твист-ванна», расположенных по её оси (рис.6,с,д), равен $1/30$ периода спирали ($1,48 \text{ \AA}$), а угол «скручивания» боковых гексациклов спирали, образующихся при присоединении каждого димера, равен $(360^\circ \times 11)/30 = 132^\circ$.

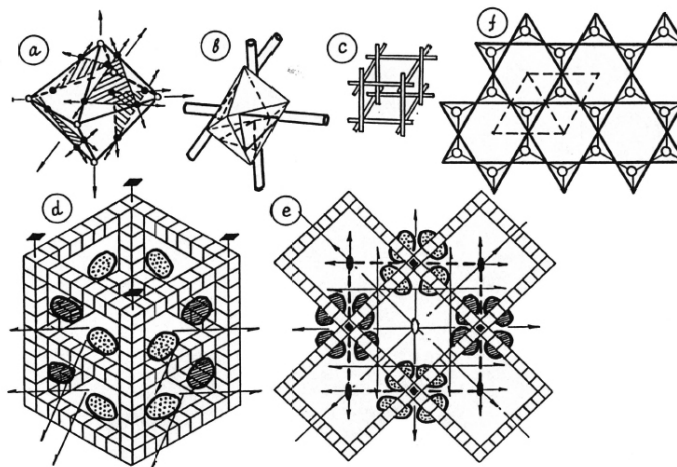


Рис.7,а-г. Тетраэдрические структуры из $H_{L,D}$ -модульных спиралей (30/11): T -элемент и направления спиралей (30/11) в нем (а,б); ортогональная ячейка решетки из спиралей (30/11); фрактальная решетка, образованная стержнями ячеек этой решетки, и возможное положение глобул белков в полостях модульных петель фрактальной решетки связанной воды – каркаса биокристаллов (д,е); сетка-кагоме ($P622$), образованная спиральями (30/11) (г).

В одномерной спирали (30/11) возможны следующие квазипериоды (a_n) с минимальным углом скручивания от положения, соответствующего настоящей трансляции, при соответствующих значениях n -элементарных шагов спирали :

$$\begin{array}{lll}
 n = 4 & a_1 = 1.48 \text{ \AA} \times 4 = 5.92 \text{ \AA} & \alpha_1 = 132^\circ \times 4 = 528^\circ \equiv -12^\circ \pmod{180^\circ} \\
 n = 11 & a_2 = 1.48 \text{ \AA} \times 11 = 16.28 \text{ \AA} & \alpha_2 = 132^\circ \times 11 = 1452^\circ \equiv +12^\circ \pmod{180^\circ \text{ и } 360^\circ}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 n=15 & a_3 = a_1+a_2=22.2\text{Å} & \alpha_3 = 132^\circ \times 15 = 1980^\circ \equiv 0^\circ \pmod{180^\circ} \\
 n=19 & a_4 = 2a_1+a_2=28.12\text{Å} & \alpha_4 = 132^\circ \times 19 = 2508^\circ \equiv -12^\circ \pmod{180^\circ} \\
 n=30 & a_5 = 1.48\text{Å} \times 30 = 44.4\text{Å} & \alpha_5 = 132^\circ \times 30 = 3960^\circ \equiv 0^\circ \pmod{180^\circ \text{ и } 360^\circ}
 \end{array}$$

Спирали (30/11) пересекаются и перекрещиваются под углами $\sim 36^\circ$, 60° , 72° и 90° , так как их индексы в кубических осях T -элемента - $\langle \tau^2 \tau 1 \rangle$ (на рис.7,*a* большими стрелками указаны кубические оси T -элемента, а маленькими – ориентация всех 12 спиралей (30/11) в нём). Возможно перекрещивание спиралей в T -элементе по трём одинаковым углам, например, под 90° (рис.7,*b*), вследствие чего возможно образование ячеек решётки всех семи видов сингоний с T -элементами в вершинах и спиральями по их рёбрам (рис.7,*c*). Угловые несоответствия ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$), соответствующие псевдопериодам (a_1, a_2, a_3) одномерных спиралей для образования таких ячеек решёток, не существенны, потому что они не суммируются от ячейки к ячейке в этой своеобразной решётке. Вследствие антипараллельного положения равных по длине (a_n) спиралей, в замкнутых двух- и трёхмерных модульных петлях в виде примитивных ячеек решётки возможна почти полная взаимная компенсация углов закручивания спиралей по всем параллельным рёбрам ячейки. Полная компенсация углов скручивания в плоских параллелограмных петлях трёхмерной ячейки решётки происходит за счёт незначительных искажений валентных углов и торсионных скручиваний в противоположном направлении многочисленных связей по всей длине стержня. Этот эффект напоминает механизм макроскопической упругой деформации пружины за счет многочисленных обратимых очень небольших изменений длин всех связей во всей пружине.

Модульные ячейки решёток (рис.7,*c*) образуют одномерные структуры рёбер ячейки иерархической фрактальной примитивной решётки (рис.7,*d*), в свою очередь являющейся трёхмерной модульной петлёй, образованной двумерными модульными петлями. Полости этих решёток нельзя целиком заполнить ни H -модулями, ни триплетами, ни T -элементами, поскольку они не являются ни параллелепипедами, ни стероэдрами [26]. Такие решётки могли бы быть структурным каркасом биокристаллов [9], которые отличаются от кристаллов неорганических и органических веществ тем, что они гетерогенные по составу, причем. на долю биоединиц (макромолекулы, их агрегаты, вирусы, органеллы и т.д.) приходится от 20% до 60% объёма кристалла. Остальную часть объёма занимает растворитель (вода, полиэтиленгликоль и т.д.) [27]. Структуры связанной воды - матрицы или «строительные леса» для сборки пространственных структур биополимеров, определяющих их нативность, соразмерны с водными структурами каркаса биокристаллов, определяющего неплотное размещение биоединиц в кристаллическом пространстве. В соответствии с модульной концепцией они могут занимать положение только на гранях модуля (P -ячеек)⁵. Такая модель биокристаллов (рис.7,*d,e*) соответствует экспериментально наблюдаемому строению биокристалла белка сыворотного альбумина человека (HSA) [28], представленного на обложке «Science» vol. 244 №4909 от 09.06.1989г.

⁵ В иерархических P -решётках вершины и ребра уже заняты водными структурами из T -элементов и спиралей (30/11) (рис.7,г,д).

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений периодов решетки био-кристаллов

N	Наименование биоединицы	Простр. группа, период решетки (Å)	Расчетный период фрактальной решетки связанной воды $(16.28 \times n + 5.92 \times m)(\text{Å})$ биокристалла	Расхождение (%)	Ссылка
1	Оксигемоглобин лошади (Horse oxy Hb)	C_2 $a=108.1$ $b=63.2$ $c=54.5$	$a = 16.28 \times 4 + 22.2 \times 2 = 109.52$ $b = 16.28 + 5.92 \times 8 = 63.64$ $c = 16.28 \times 2 + 22.2 = 54.76$	0.05 0.36 0.9	29
2	Дезоксигемоглобин человека (Human deoxy Hb)	$P2_1$ $a=63.4$ $b=83.6$ $c=53.9$ $\beta=99.25^\circ$	$a = 16.28 + 5.92 \times 8 = 63.64$ $b = 22.2 \times 3 + 16.28 = 82.88$ $c = 16.28 \times 2 + 22.2 = 54.76$	0.37 0.86 1.6	29
3	Дезоксигемоглобин лошади (Horse deoxy Hb)	$C222_1$ $a=77$ $b=81.7$ $c=92.6$	$a = 16.28 \times 2 + 22.2 \times 2 = 76.96$ $b = 16.28 \times 5 = 81.4$ $c = 22.2 \times 2 + 5.92 \times 8 = 91.76$	0.05 0.36 0.9	29
4	Human Serum Albumin	$P42_12$ $a=186.5$ $a\sqrt{2}/2 = 131,5$ $c=81$	$a\sqrt{2}/2=22,2 \times 6=133,2$ или $(16.28 \times 8 = 130.24)$ $c = 16.28 \times 5 = 81.4$	1.3 0.96 0.5	28
5	Penicillin acylase from E.coli	$P1$ $a=52.2$ $b=65.11$ $c=76.3$ $\alpha=100.2^\circ$ $\beta=111.4^\circ$ $\gamma=105.8^\circ$	$a = 16.28 + 5.92 \times 6 = 51.8$ $b = 16.28 \times 4 = 65.12$ $c = 22.2 \times 2 + 16.28 \times 2 = 76.96$	0.77 0.05 0.86	30
6	I form Bovine Pancreatic Ribonuclease(BPR)	$P2_12_1$ $a=44.63$ $b=76.3$ $c=37.6$	$a=22.2 \times 2=44.4$ $b=22.2 \times 2 + 16.28 \times 2 = 76.96$ $c=22.2+16.28=38.48$	0.51 0.86 2.34	31
7	IV form BPR	$P6_322$ $a=b=88.2$ $c=112.6$	$a=22.2 \times 4=88.8$ $c=22.2 \times 4 + 5.92 \times 4 = 112.48$	0.68 0.11	31
8	Catalase Penicillin Vitale	$P3_12$ $a= 144$ $c=134$	$a=22.2 \times 5 + 16.28 \times 2 = 143.56$ $c=22.2 \times 6 = 133.2$	0.3 0.6	32
9	Heterodimetric bZip transcription factor c-Fos-c-Jun bound to DNA	$P2_12_1$ $a=241.1$ $b=48.69$ $c=66.0$	$a=122.2 \times 2 + 16.28 \times 12 = 239.76$ $b=16.28 \times 3 = 48.84$ $c=22.2 \times 3 = 66.6$	0.55 0.41 0.9	33
10	Bacterial Chaperonin GroEL	$C222_1$ $a=178$ $b=204$ $c=278$	$a=16.28 \times 11 = 179$ $b=22.2 \times 9 + 5.92 = 205.72$ $c=16.28 \times 17 = 276.8$	0.56 0.84 0.43	34
11	Integral membrane light harvesting complex photosynthetic bacteria	$R32$ $a=b=120.3$ $c=296.2$	$a=16.28 \times 6 + 22.2 = 119.88$ $c=22.2 \times 13 + 5.92 = 295.52$	0.3 5 0.57	35
12	Picornaviral 3C cysteine proteinasa	$P6_322$ $a=b=65.2$ $c=246.1$	$a=16.28 \times 4 = 65.12$ $c=22.2 \times 11 = 244.2$	0.12 0.77	36
13	Вирус желтой мозаики репы	Кубическая решетка с «алмазной» упаковкой капсул вирусов $a=700$	$a= 16.28 \times 43 = 700.04$	<0.1	37
14	Bluetongue virus VP7	$P2_1$ $a=83.6$ $b=110.1$ $c=129.8$	$a= 22.2 \times 3 + 5.92 \times 3 = 84.3$ $b=22.2 \times 5 = 110.0$ $c=16.28 \times 8 = 130.24$	0.84 0.82 0.34	38

В таком случае периоды решёток всех биокристаллов, независимо от их симметрии и иерархического уровня кристаллизуемых биоединиц, должны быть равны

$a = na_1 + ma_2 = n(a_1 + a_2) + (m - n)a_2$, где a_1 и a_2 - псевдопериоды спирали (30/11), равные 5.92Å и 16.28Å , а n и m - целые числа, начиная с нуля $a_1 + a_2 = 22.2\text{Å}$ [9].

Выражение $a = m \times 5.92 + n \times 16.28$ можно записать в виде $a = 1.42 \times (m \times 4 + n \times 11)$. Величина 1.48Å равна $c/30$, где c - период спирали 30/11, равный для структуры воды 44.4Å при длине H -связи 2.7Å . Поэтому значение периодов решетки биокристаллов можно с достаточной точностью записать в общем виде $a \approx (m \times e^{-2} + n \times e^{-1}) \times c$, где e - основание натуральных логарифмов.

В таблице 1 приведено сравнение экспериментальных и расчётных значений периодов решётки биокристаллов: а) различных видов белков (гомологических 1-3, негомологических 4,5, модификаций одного и того же белка 6,7, олигомеров 8,9; б) сложных комплексов макромолекул 10,11; в) вирусов 12,13,14.

Такая модель гетерогенной кристаллизации биоединиц разных уровней иерархии объясняет удивительную стабильность их микродиспергированных растворов и их жидкокристаллическое строение [37]. Фрактальные решётки, нестабилизированные, как это имеет место при росте кристаллов специальными добавками типа полиэтиленгликоля [39], в жидкокристаллических биосистемах находятся за порогом перколяции, но тем не менее реализуют клеточный механизм образования стабильных коллоидных водных растворов.

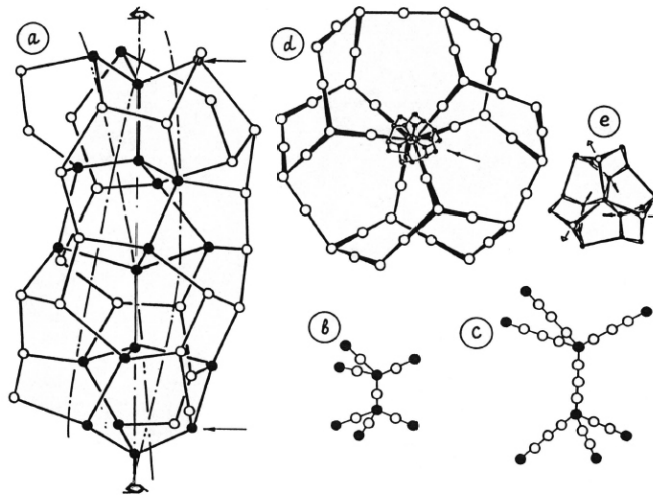


Рис.8,а-е. Ступени (I-II) идеальных тетраэдрических фракталов, определяемые псевдопериодами стержней $(T - mL - T)$, $m=1,3,5$ вследствие их симметрии $P6_322$ (а); схема строения этаноподобной фрактальной структуры первого порядка первой (б) и второй (с) ступеней; схема строения фрактального триплета первого порядка и первой ступени (L_I^1) (d); схема строения самоаффинного полярного фрактального триплета ($L_{I,II}^1$) (e).

3.6. Стержни из T -элементов (pG_322) и самоподобные фракталы с симметрией D_3 и T . T -элемент можно транслировать в E^3 -пространство только в одном измерении, но зато по всем четырем его осям C_3 в виде стержней [8,9] (рис.8,а), что делает его фрактальным аналогом тетраэдрического атома (рис.6,а). Симметрия этих стержней pG_322 предусматривает два псевдопериода $C/3$ и $2C/3$, вследствие чего возможны три ступени иерархии с масштабами M_I , M_{II} , M_{III} и фрактальными размерностями d_{F_I} , $d_{F_{II}}$ и $d_{F_{III}}$ [8].

Атомы на оси стержня и связанные с ними между собой тройки атомов (на рис.8 показаны в виде тёмных шаров) образуют цепочку из димеров и трициклов (рис.6,*b,d*) с углами разворота троек в них 38° и 22° [8]. Поэтому тройка атомов, присоединённая к димеру верхнего конца стержня (на рис.8,*a* она не показана) окажется развернутой на 38° относительно двух троек, соответствующих псевдопериоду $C/3$, указанных на этом рисунке стрелками. Таким образом, фрактальные структуры самоподобны всем уровням иерархической самоорганизации атомных структур от отдельного атома до его фрактального аналога – T -элемента (рис.6,*a-i*). Единственный бинарный параметр межатомной связи ($\theta \approx 38^\circ$) обеспечивает перколяцию и дальний порядок в самоорганизующихся структурах как на уровне атомных связей в стержнях ($T-mL-T$, $m=1, 3, 5$) [8,9], так и на уровне стыковки самих стержней во фрактальных структурах. Схема образования фрактальных димеров I и II ступеней и триплета I ступени показаны на рис.8,*b-d*. Стержень $T-L-T$ (рис.8,*a*) соответствует масштабу I ступени, равному 5.8 и фрактальной размерности $d_{F_i} = 2.28$. Масштабы II и III ступеней равны 10,6 и 15.45, а соответственно их размерности d_F равны 2.0 и 1.87 $d_{F_j} = \log_{M_j}(N_j/N_0)$, где M_j - масштабы соответствующих ступеней. N_0 - число атомов в триплете (20), N_j - число атомов во фрактальном триплете: $N_j = 20N_T + 28mN_0$, 20 и 28 - число атомов и связей в триплете. N_T - число атомов в T -элементе (27) $m=3$ и 5 - число триплетов в стержнях, соответствующих I, II и III фрактальным ступеням. Возможно дальнейшее развитие фракталов всех трёх ступеней (j) на последующих уровнях (порядках) иерархии (i) по схеме: $L \rightarrow T, mL \rightarrow L_j^1 \rightarrow T_j^1 \rightarrow T_j^2, mL_j^1 \rightarrow L_j^2 \dots L_j^i \rightarrow T_j^i \rightarrow T_j^i, mL_j^i$ [8]. Эти самоподобные модульные фракталы обладают свойством самоаффинности. Возможно преобразование фрактального триплета I уровня и II ступени (L_{II}^1) с общей симметрией D_3 в полярный фрактал $L_{II,i}^1$ с общей симметрией C_3 (рис.8,*e*). Стержни ($T-3L-T$), соответствующие II ступени, показаны на этом рисунке тёмными стрелками, а стержни ($T-L-T$) I ступени - двойными линиями.

Икосаэдрическая модель каркаса капсулы вирусов, собранная из таких фрактальных полярных триплетов связанной воды [40], позволяет разместиться глобулы белков, образующих капсулу, во фрактальных циклах «твист-ванна» в соответствии с симметрией и параметрами капсулы ($P=3, T=3$): глобулы крупных белков $VP1, VP2$ и $VP3$ в наружном слое капсулы (II ступень) и глобула вчетверо меньшего белка $VP4$ - во внутреннем слое (I ступень) [41].

4. Модульная модель икосаэдрического квазикристалла

Помимо создания детерминированной альтернативной иерархической модульной модели квазикристалла, эта часть преследует ещё более общие цели, относящиеся к решению двух проблем: модульного обобщения кристаллографии для структур с икосаэдрической симметрией атомов и критерию системной достоверности для оценки найденных решений.

Возможность применения модульного принципа для создания модели квазикристалла [10] позволяет проанализировать причину специфических различий двух

ветвей модульных структур (тетраэдрических и икосаэдрических в 3 и 4 частях), проявившихся вследствие разной симметрии атомов и их межатомных взаимодействий. Очевидно, только системное соответствие (по принципу «всё или ничего») особенностей, строения модульной модели квазикристаллов всей совокупности свойств, физико-химических условий образования и форм квазикристаллов, особенностей состава и т.д., может служить критерием её достоверности. Кроме того, достоверная модель должна объяснять: 1) механизм возникновения дальнего порядка за счёт ближнедействующего межатомного взаимодействия; 2) физическую реальность в структуре квазикристалла многомерных евклидовых пространств [42] и, очевидно, минимальных квазикристаллических поверхностей [43]; 3) выяснение обоснованности представления о квазикристаллических аппроксимантах квазикристаллов [44].

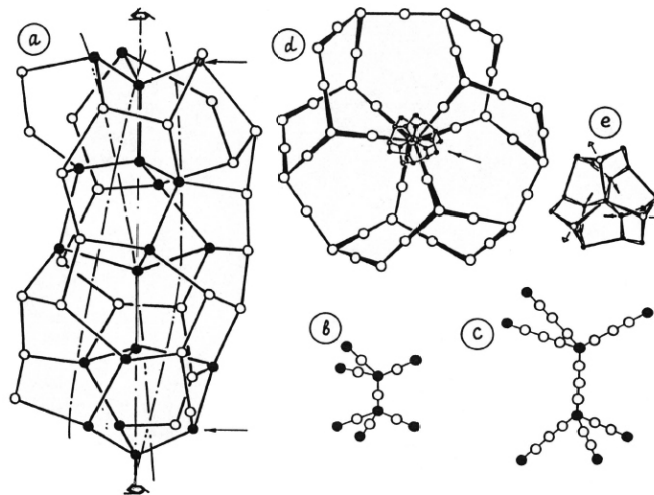


Рис.8,а-е. Ступени (I-II) идеальных тетраэдрических фракталов, определяемые псевдопериодами стержней ($T - mL - T$), $m=1,3,5$ вследствие их симметрии $P6_322$ (а); схема строения этаноподобной фрактальной структуры первого порядка первой (b) и второй (c) ступеней; схема строения фрактального триплета первого порядка и первой ступени (L_I^1) (d); схема строения самоаффинного полярного фрактального триплета ($L_{I,II}^1$) (e).

4.1. Иерархическая система модулей и элементов структур с икосаэдрической симметрией атомов. Одномерные стержни, образованные ими, и сетка-кагоме из этих стержней. Все атомы в структуре политопа $\{3,3,5\}$ и его D_{5h} -модуля (рис.9,а) взаимодействуют между собой только во осях C_5 . Симметрия этого межатомного взаимодействия соответствует сплетению групп симметрии обоих атомов I_h^D с D_{5h} , $G \cap P = C_{5v}$, $L = C_s$. В отличие от тетраэдрических модульных структур, бинарным параметром (угол взаимного поворота двух икосаэдрических атомов по оси их связи) будет угол $\theta=0^\circ$, соответствующий плоскости симметрии, перпендикулярной направлению связи в группе D_{5h} , характеризующей межатомное взаимодействие. Начальным по иерархии элементом структуры, образованной из D_{5h} -модуля, производного от R -модуля – родоначальника всех трёхмерных модульных структур (рис.2,а,б), является икосаэдр (рис.9,ф), полученный по тому же, что и элементы тетраэдрических структур, алгоритму комплексного двойничивания D_{5h} -модулей по

орбитальной группе D_{5d} ($D_{5h}^{D_{5d}} \text{ s } I_h, G \cap P = C_{2h}, L = D_{5d}$) и удаления всех вершин, оставшихся необобщественными. На рис.8,*b,d* тёмными шарами показаны все обобщественные вершины в комплексных двойниках D_{5h} -модулей по орбитальным группам сплетений C_{5v} и D_{5d} , соответствующие D_{5h} -модулю (в иной, чем исходный D_{5h} -модуль (рис.9,*a*) ориентации) к икосаэдру. На рис.9,*d* показаны неизбежные искажения в положениях атомов, возникающие при двойниковании по $L = D_{5h}$. Все вершины икосаэдра охватывают два D_{5h} -модуля, находящиеся на общей оси C_5 и развёрнутые относительно друг друга на угол 72° . Не следует путать этот угол с бинарным параметром связи икосаэдрических атомов ($\theta=0^\circ$), так как 72° - это взаимный разворот D_{5h} -модулей, а не атомов по линии связи, обусловленный икосаэдрической симметрией (I_h) атома, а не самой связи. Одномерная трансляция D_{5h} -модулей возможна по оси C_5 с образованием стержня с симметрией $p1\bar{0}m2$ (рис.9,*g*), что соответствует образованию стержней взаимопроникающих (по оси C_5) икосаэдров в политопе $\{3,3,5\}$ (рис.9,*h*). Естественно, что такие одномерные стержни могут образовывать двойственный икосаэдру пентагондодекаэдр (5^{12}) (рис.9,*i*) в направлении осей C_5 политопа $\{5,3,3\}$. В E^3 -пространстве возможно развитие только одномерных стержней из икосаэдров и (5^{12}), которые могут взаимно пересекаться в одной плоскости под углами 60° , образуя гексагональную сетку-кагоме $\{6363\}$. (На рис.9,*g,h* пунктирными линиями показаны направления пересекающихся стержней в сетке-кагоме, которую образуют стержни обоих типов в E^3 -пространстве).

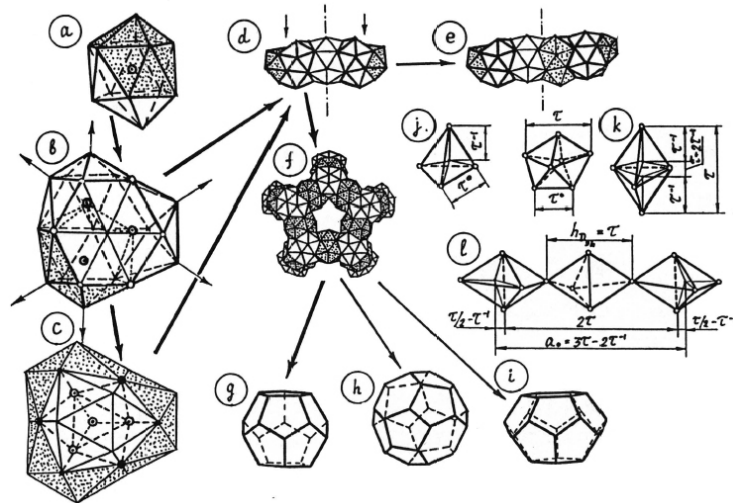


Рис.10,*a-l*. Иерархические элементы (I_h, D_{3h}, T_d) (*a-c*); стержни ($T_d - D_{3h} - T_d$), $\theta=0^\circ$ (*d*) и ($T_d - 2D_{3h} - T_d$), $\theta=60^\circ$ (*e*); образованный стержнями ($T_d - D_{3h} - T_d$) двумерный 5-модуль (*f*); трёхмерные модули 5^{12} (*g*); $6^4 5^{12}$ (*h*) и $6^2 5^{12}$ (*i*); «золоточисленная» метрика стержня ($T_d - D_{3h} - T_d$)-ребра 5^{12} -модуля (*j,k,l*).

4.2. Иерархические элементы из икосаэдров. Одномерные, стержни из этих элементов. Трёхмерные иерархические 5^{12} и $6^4 5^{12}$ -модули из этих стержней. Комплексным двойникованием икосаэдра по L -группе C_{3v} сплетения $I_h^{C_{3v}} \text{ s } D_{3h}$ ($G \cap P = C_{2v}, L = C_{3v}$) можно получить D_{3h} -элемент из 23 атомов (рис.10,b). Комплексным двойникованием D_{3h} -элемента по L -группе D_2 сплетения ($D_{3h}^{D_2} \text{ s } T_d, G \cap P = C_{3v}, L = D_2$) образуется T -элемент (рис.10,c) из 27 атомов. (На рис.10,a-c точками выделены грани исходных элементов, которые сохраняются в морфологии элементов последующего уровня). Отчётливо видно сходство триплетов и T -элементов в тетраэдрических структурах с D_{3h} - и T_d -элементами икосаэдрических структур (рис.6,h,k и 6,i,l). Поэтому, как триплеты и T -элементы, D_{3h} - и T_d -элементы образуют $[T_d - m(D_{3h}) - T_d]$ -стержни (рис.10,d,e). Для этих стержней реализуются условия перколяции тетраэдрических связей [3], но с другими бинарными параметрами $\theta=0^\circ$ и 60° , чем для энантиоморфных тетраэдрических фрактальных структур, вследствие наличия параллельных и перпендикулярных оси стержня плоскостей симметрии в D_{3h} - и T_d -элементах.

Стержни $(T_d - mD_{3h} - T_d, m = 1)$ с параметром $\theta=0^\circ$ образуют двумерные пентагональные и гексагональные модульные петли (на рис.10,f точками выделены D_{3h} -элементы в пентагональной модульной петле). Стержни $(T_d - mD_{3h} - T_d, m = 2)$ с $\theta=60^\circ$ в принципе могли бы образовать иерархический модуль, самоподобный кристаллическому M_s -модулю структуры алмаза (на рис.10,e пунктирной линией, перпендикулярной оси стержня, показано положение центра симметрии, а толстыми линиями выделены T_d -элементы на концах стержня).

Двумерные пентагональные модульные петли образуют жесткий каркас пентагондодекаэдра – иерархического 5^{12} -модуля (рис.10,g). Комбинация пента- и гексациклических модульных петель образует еще два иерархических модуля: гексакадекаэдр - $(6^4 5^{12})$ -модуль (рис.10,h) и тетракадекаэдр $(6^2 5^{12})$ -модуль (рис.10,i). Комбинация модулей 5^{12} , $(6^2 5^{12})$ и 5^{12} и $(6^4 5^{12})$ могла бы привести к иерархическому структуре самоподобной атомной кристаллической структуре газогидратов I и II типа [20]. Иерархические структуры из 5^{12} -модулей могут быть «вложены» в E^3 -пространство в виде одномерных стержней (рис.9,i), образованных ими двумерных сеток-кагоме {6363} (рис.11,a) и трёхмерных фрактальных R -решёток, эквивалентных R -модулям следующего уровня иерархии (рис.12,a,b).

4.3. «Золоточисланная» метрика модульных структур. Во всех иерархических модульных структурах (тетраэдрических, икосаэдрических и пентагональных мозаиках) любое расстояние можно выразить в «золоточисленной» метрике, приняв за единицу величину межатомного расстояния. Для икосаэдрических структур оно равно ребру тетраэдрической ячейки политопа {3,3,5} (рис.10,j). Высота тригональной бипирамиды, образованной двумя тетраэдрами, равна диагонали экваториального сечения D_{5h} -модуля политопа {3,3,5} (рис.10,k) и соответствует $\tau \cdot \tau^0$, где τ^0 - величина ребра тетраэдра и

межатомного расстояния в икосаэдрических структурах. С весьма большой точностью ребро тетраэдра (τ^0) в политопе $\{240\}$ и, следовательно, в тетраэдрических модульных структурах можно выразить через длину тетраэдрической связи, равную τ^{-1} (рис.10,j). Интересно, что вся метрика тетраэдрических связей модульных структур связанной воды окажется увеличенной в τ раз по сравнению с метрикой икосаэдрических модульных структур, так как величина межатомного расстояния у кислорода ($O...O$) в Н-связи воды (2.7Å) практически равна межатомному расстоянию $Al-Mn$ (ребро тетраэдра) в квазикристаллах. [45]. Величину ребра иерархических (6^45^{12}) - и (5^{12}) -модулей (рис.10,g,h) можно выразить через величину межатомного расстояния (ребро тетраэдра), выделив цепочку тетраэдрических ячеек по оси стержня ($T_d - D_{3h} - T_d$) и обозначив точки тетраэдрического ветвления стержней в центрах тетраэдров на концах стержня (рис.10,e). Рёбра иерархических (6^45^{12}) - и (5^{12}) -модулей равны $a_0 = (3\tau - 2\tau^{-1}) \cdot \tau^0$, где τ^0 - величина межатомного расстояния в модульных квазикристаллах ($\approx 2.7\text{Å}$). Через величину рёбер (5^{12}) -модуля можно определить диаметр вписанной в него окружности ($d_{5^{12}}$), а затем рёбра двух- и трёхмерных модулей следующего уровня, образованных 5^{12} -модулями: гексагональная петля сетки-кагоме и R-решётка, образованная этими петлями (рис.11,a и 12,a,b).

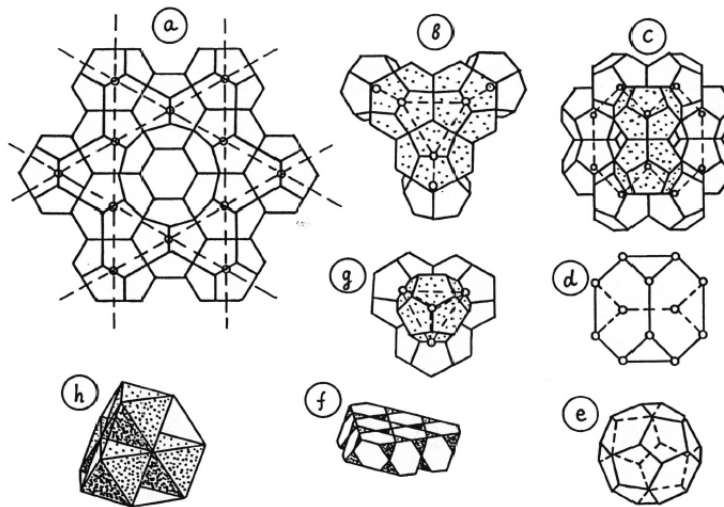


Рис.11,a-h. Двумерные и трехмерные иерархические модули, образованные стержнями из 5^{12} -модулей: ячейка сетки-кагоме ($P6/mmm$) (a); тригональный и тетраэдрический комплексы из 5^{12} -модулей (b,g); 6^45^{12} -модуль в полости полиэдра Лавеса из двенадцати 5^{12} -модулей (c-e); укладка полиэдров Лавеса в слое (f) и его разбиение на октаэдры и тетраэдры (h).

4.4. Двумерные сетки-кагоме и трёхмерные R-решётки на основе стержней из 5^{12} -модулей. Помимо одномерных стержней 5^{12} -модули могут образовывать в E^3 -пространстве двумерную сетку-кагоме $\{6363\}$ с симметрией $P6/mmm$ (на рис.11,a пунктирными линиями показаны оси стержней, а кружками - центры 5^{12} -модулей). Если в одну из двух троек тригональных впадин в гексациклах сетки-кагоме, образованной 5^{12} -модулями (треугольники на рис.11,a) вложить три изолированных 5^{12} -модулей, а на них сверху ещё три таких же модуля, но контактирующих по смежным граням (последние

выделены точками на рис.11,*b*), то образуется новый иерархический модуль из 12 пентагондодекаэдрических модулей. Этот тетраэдрический модуль, самоподобный полиэдру Лавеса [15] в фазах $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$ показаны на рис.11,*c,d* в установке по оси C_2 . В центре модуля имеется полость, точно заполняемая ($6^4 5^{12}$)-модулем (рис.10,*h* и 11,*e*), у которого все рёбра в виде $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержней ($p\bar{6}m2$) общие со всеми двенадцатью 5^{12} -модулями, контактирующими с ним по общим пентагональным граням (рис.10,*f*) и рёбрам. Тетраэдрические модули, подобные полиэдру Лавеса (рис.11,*d*), заполняют всё E^3 -пространство, если на каждый из них приходится ещё по одному маленькому тетраэдру из четырёх 5^{12} -модулей (рис.11,*g*), с той же длиной ребра, что и у тетраэдрического модуля. Комбинация полиэдра Лавеса с четырьмя четвертинками маленького тетраэдра образует стереоэдр, подобный полиэдру Дирихле в структуре алмаза [16], целиком, заполняющей E^3 -пространство. Если полиэдр Лавеса представить в виде комбинации из четырёх октаэдров и семи тетраэдров (рис.11,*h*), то станет видно, что при таком разбиении E^3 -пространства на тетраэдрические ячейки в виде полиэдров Лавеса и маленьких тетраэдров ($7 + 4 \times 1/4 = 8$) и октаэдров (4) такое же, как и при обычном разбиении кристаллического пространства плотнейших упаковок на тетраэдры и октаэдры [15].

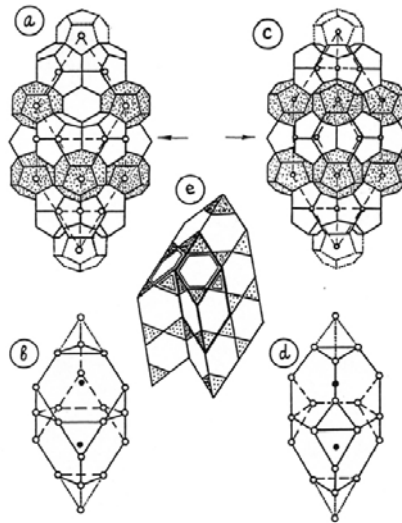


Рис.12,*a-e*. R -ячейка решетки, эквивалентная R -модулю из двух иерархических полиэдров Лавеса (*a,b*); двойниковое соединение полиэдров Лавеса (*c,d*), соответствующее образованию двойниковой границы в структуре R -решетки (*e*).

К гексагональному циклу из 5^{12} -модулей сетки-кагоме (рис.11,*a*) можно присоединить сверху и снизу две шестёрки 5^{12} -модулей (рис.11,*b*) двумя способами: 1) центросимметричным (рис.12,*a,b*) и 2) зеркальным (рис.12,*c,d*). Первый соответствует образованию параллелоэдрдческого R -модуля последующего уровня иерархии, поэтому эквивалентного ромбоэдрической ячейке ($R\bar{3}m$) кристаллической решётки с восемью 5^{12} -модулями в ее вершинах, двенадцатью в середине рёбер, а также с двумя $6^4 5^{12}$ -модулями. Центры последних находятся на объёмной диагонали R -ячейки (на рис.12,*b* и 13,*b* показаны тёмными кружками). Линиями, выделенными точками, на рис.12,*a,c* и рис.12,*b,d*

показаны 5^{12} -модули, их вершины и рёбра маленьких тетраэдров, дополняющих до centrosymmetricной R -ячейки и ее зеркального аналога две возможных комбинации стереоэдрических модулей, подобных полиэдру Лавеса. Присоединение стереоэдров вместе с дополняющими их маленькими тетраэдрами и гексациклом сеток-кагоме трёх пар граней R -ячейки приводит к образованию ещё трех возможных направлений ориентации таких же R -ячеек по осям C_3 ячейки кубической решётки с периодам $a_c = a_R \sqrt{2}$, в которой рёбра R -ячейки соответствуют направлениям $\langle 110 \rangle$. R -модуль (рис.12,*a*) оказался самоподобным кристаллическому M_s -модулю алмаза (рис.1,*VI,a* и рис.2,*e*): 1) точечная группа симметрии обоих модулей одинакова ($D_{3d} - \bar{3}m$); 2) их грани (двумерные модули) образованы тремя парами параллельных гексациклов, в свою очередь образованных 5^{12} -модулями в сетке-кагоме и тетраэдрическими атомными связями; 3) в каждом модуле содержится по пять таких циклов; 4) каналы. модулей, образованные гексациклами - двумерными модульными петлями, и параллельные рёбрам модулей соответствуют направлениям $\langle 110 \rangle$ в кубической решётке. Эта структура изоморфна кристаллической структуре газогидрата II типа ($Fd\bar{3}m$) [22].

Если учесть, что $(T_d - nD_{3h} - T_d)$ - стержни при чётных значениях n , которым соответствует бинарный параметр $\theta=60^\circ$ (рис.10,*e*) могут образовывать алмазоподобную кристаллическую структуру, то вероятно возникновение структуры из двух таких решёток с одинаковыми периодами, взаимопроникающих друг в друга по каналам, образованным в решётках полостями их модулей. Это тем более вполне возможно, потому что структурными элементами решётки из 5^{12} -модулей также являются более короткие $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержни ($n=1$). В природе имеется аналог такой структуры из двух взаимопроникающих алмазных решёток - модификация льда VII высокого давления с плотностью 1.5 г/см^3 [46]. Эта структура могла бы решить проблему детерминированного заполнения каналов в R -решётке (рис.12,*a,b*), образованных крупными $6^4 5^{12}$ -модулями, что необходимо для достижения экспериментальных значений плотности. По периоду R -решётки (a_R), равному периоду проникающей в неё решётки из стержней $(T_d - nD_{3h} - T_d)$ - стержней, можно определить длину стержней и чётное число (n) D_{3h} -элементов в них, соответствующее бинарному параметру $\theta=60^\circ$ (рис.10,*e*).

В «золоточисленной» метрике длина ребер 5^{12} -модуля - стержня $(T_d - D_{3h} - T_d)$ равна $(3\tau - 2\tau^{-1})$ межатомных расстояний (рёбер тетраэдра на рис.10,*e*), причём на долю D_{3h} -элемента приходится только τ таких расстояний. Длину $(T_d - 2nD_{3h} - T_d)$ -стержней, соответствующих $\theta=60^\circ$, в соответствии со схемами на рис.10,*e,l*, можно выразить в виде $2[(\tau/2 - \tau^{-1}) + \tau/2] + 2n\tau = 2[(n+1)\tau - \tau^{-1}]$. Период R -решетки, равный, двум диаметрам сферы, вписанной в 5^{12} -модуль ($a_0 \sqrt{10 + 22/\sqrt{5}}$, a_0 -ребро 5^{12} -модуля), соответствует периоду ромбоэдрической ячейки алмазной структуры из $(T_d - 2nD_{3h} - T_d)$ - стержней. Следовательно, с довольно большой точностью длина стержня, необходимого для образования такой структуры, соразмерной с R -решёткой из 5^{12} -модулей, равна a_R / τ , так как тетраэдрический угол почти равен пентагональному (108°). Для межатомного

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии
 расстояния 2.7Å в сплаве Al_6Mn [45] период $a_R=43.5\text{Å}$
 ($a_0\sqrt{10+22/\sqrt{5}}, a_0=3\tau-2\tau^{-1}, \tau_0=2.7\text{Å}$), а длина $(T_d-2nD_{3h}-T_d)$ стержня необходимого
 для соразмерности обеих решеток алмазного типа, равна $43.5:\tau=26.88\text{Å}$. Это соответствует
 значекию $n\approx 2$ ($n+1=\frac{26.88-0.618\times 2.7}{2\times 1.618\times 2.7}=2.885$).

Затем рассмотрим модель детерминированного заполнения остальной части 6^45^{12} -
 модулей, а также 5^{12} -модулей не отдельными атомами, а структурными элементами
 (икосаэдрами), которые так же, как и D_{3h}, T_d -элементы, очевидно, стабильны в расплаве.

**4.5. Радиально-икосаэдрическая модель симметричного заполнения полостей
 модулей в R-ячейке.** Ограничимся детальным анализом структуры модели радиального
 заполнения полости 5^{12} -модуля. стержнями икосаэдров, так как заполнение двенадцати
 оставшихся секторов 6^45^{12} -модуля, соответствующих пентагональным граням,
 происходит по аналогичной схеме. В обоих случаях приведены расчёты, подтверждающие
 соответствие моделей радиально-стержневого заполнения полостей модулей обоих типов
 (по числу атомов), экспериментальным значениям плотности.

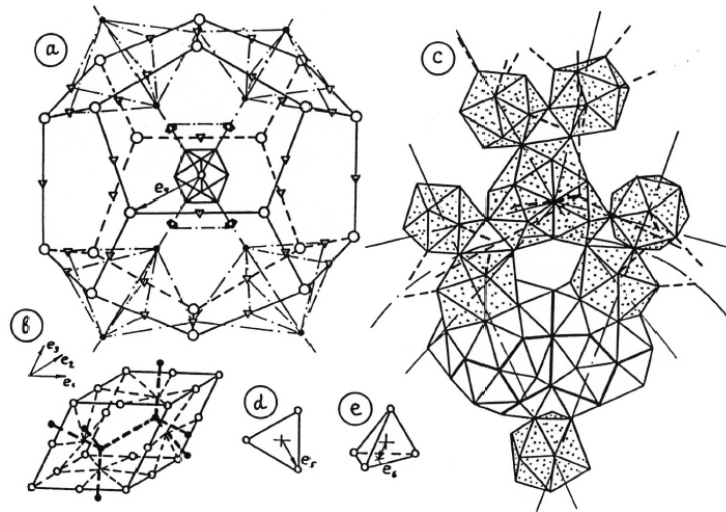


Рис.13,а-е. Схема (а) и полиэдрическая структура (с) радиально-стержневого заполнения полости иерархи-
 ческого 5^{12} -модуля элементами (икосаэдрами) предыдущего уровня; схема идеального заполнения стерж-
 нями $(T_d-2D_{3h}-T_d)$ и икосаэдрами полостей двух 6^45^{12} -модулей в R-ячейке квазикристалла (b); до-
 полнительные вектора базиса (e_4, e_5, e_6) R^{3+3} -пространства квазикристалла, соответствующие (r) в спле-
 тениях групп симметрий $P_{(r)}^L S G$ этих иерархических структур (a,d,e).

Таким образом, предлагаемая модель квазикристалла является кристаллом с
 периодом R-решётки равным $43,5\text{Å}$, в котором 5^{12} -модули с икосаэдрической симметрией
 и диаметром более 20Å находятся в параллельном положении. На рис.13,а показаны
 направления двух радиусов по осям C^5 , компланарным плоскости симметрии 5^{12} -модуля,
 а также направлениям, по которым по общим вершинам соединяются D_{3h} -элементы в
 середине рёбер модуля с икосаэдрами радиальных стержней. Симметрия этих стержней из

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии икосаэдров ($p1\bar{0}m2$) (рис.9,g,h) является надгруппой радиального направления по оси C_5 в точечной группе икосаэдра, расположенного в центре 5^{12} -модуля. Таким образом, подобие по симметрии и геометрии в самоподобных иерархических моделях определяет дальний порядок симметрией межатомного взаимодействия атомов в ближнем порядке. Симметрия стержня из 5^{12} -модулей ($p1\bar{0}m2$) совпадают с симметрией межатомного взаимодействия икосаэдрических атомов по линии связи ($1\bar{0}m2$ по оси C^5) в политопах $\{3,3,5\}$ (рис.9,g,h).

Центральный икосаэдр по всем своим вершинам соединён с пятерными комплексами икосаэдров с симметрией ($I_h^{C_{5v}} \text{ с } D_{5h}, G \cap P = C_{2v}$), которые образуют вокруг него, сплошную оболочку. Толстыми линиями на рис.13,f выделены пентациклы, по которым контактируют между собой эти комплексы икосаэдров. Точками выделены икосаэдры на концах радиальных стержней (в центре модуля, также контактирующих с икосаэдрами из других модулей смежных с этим по общим граням). Кроме того, эти икосаэдры контактируют по общим вершинам со всеми D_{3h} -элементами, находящимися в середине рёбер пентагональной грани модуля, перпендикулярной к икосаэдрическому стержню (направления этих контактов показаны тонкими пунктирными линиями на рис.13,a и короткими толстыми - на рис.13,c).

Рассчитаем по модели, сколько потребуется атомов для такого варианта заполнения полости 5^{12} -модуля икосаэдрическими стержнями, сохраняющего икосаэдрическую симметрию всего кластера (вместе с рёберным каркасом, определяющим его общую симметрию). В центральном икосаэдре содержится 13 атомов за счёт обобщения вершин пятерных комплексов икосаэдров. Не все его 32 атома приходятся на одно радиальное направление стержней вследствие обобщения вершин с полиэдрами стержней соседних радиусов. Внутри этого комплекса находятся 7 атомов (D_{5h} -модуль), целиком принадлежащих радиальному стержню. Из оставшихся 25 атомов этого комплекса 10 атомов, находящихся в четырёх из пяти вершин пяти циклов, выделенных на рис.13,c толстыми линиями, принадлежат трём таким же кластерам (10/3). Ещё 10 атомов в этих пяти циклах (один в пятой верхней вершине, а другой в центре цикла) принадлежат только двум кластерам (10/2). Оставшиеся 5 вершин этого кластера, общие с икосаэдром на конце стержня (на рис.13,c он выделен точками, как и центральный икосаэдр), целиком принадлежат этому радиальному стержню икосаэдров (5). Из шести оставшихся вершин икосаэдра на конце стержня одна общая с таким же икосаэдром от смежного по грани модуля, пять - общие с D_{3h} -элементами рёбер 5^{12} -модуля. На рис.13,c D_{3h} -элемент контактирует с шестью такими же икосаэдрами из трёх смежных 5^{12} -модулей по общему ребру (толстая пунктирная линия) $(1/2+5/2=3)$. Таким образом, на каждый из 12 радиальных стержней приходится $7+10/3+10/2+5+1/2+5/2=23.3$ атома. А всего в полости 5^{12} -модуля вместе с 13 атомами центрального икосаэдра будет $23.3 \times 12 + 13 = 293$ атома. Кроме того, на рёберный каркас в структуре 5^{12} -модуля приходится $26/4 \times 12 + 9/3 \times 30 = 168$ атомов, так как каждый из двенадцати T_d -элементов (26 атомов) принадлежит модулю только на одну четверть.

Находящиеся в середине каждого из 30 рёбер модуля D_{3h} -элементы (9 атомов, необобществленных с двумя T_d -элементами в $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержнях) принадлежат каждому модулю на 1/3. Таким образом, в 5^{12} -модуле всего содержится $168+293=461$ атом.

По принятым условиям детерминированного заполнения полости 5^{12} -модуля не отдельными атомами, а радиальными икосаэдрическими стержнями, диаметр сферы, вписанной в полость модуля, должен быть кратным высоте D_{5h} -модуля икосаэдра, равной межатомному расстоянию (рис.9,g,h), так как атомы икосаэдров, по которым контактируют икосаэдры стержней двух смежных по общей грани модулей, находятся на поверхности вписанной сферы (след пересечения сферы с плоскостью показан на рис.13,c пунктирной кривой). Действительно, отношение диаметра вписанной в 5^{12} -модуль сферы и межатомного расстояния. (2.7Å) равного высоте D_{5h} -модуля, оказалось почти цельнократным: $21.75/2.7=8.05$. Схема заполнения более крупной полости ($6^4 5^{12}$)-модуля показана на рис.13,b, где толстыми пунктирными линиями выделены $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержни алмазоподобной структуры, пронизывающие соразмерную с ней аналогичную структуру по всем гексациклам сеток-кагаме из стержней 5^{12} -модулей, параллельных граням R-решётки. Каждый из четырех $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержней контактирует со всеми шестью рёбрами гексацикла, через который он проходит по двенадцати ответвляющимся от него икосаэдрическим стержням (по шесть в двух $6^4 5^{12}$ -модулях, смежных по общей грани). Эти икосаэдрические стержни, соединяющие $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержни с рёбрами 5^{12} -модулей через вершины их D_{3h} -элементов, показаны на рис.13,b тонкими пунктирными линиями.

4.6. Соответствие модульной модели квазикристаллов из двух взаимопроникающих алмазоподобных «стержневых» структур экспериментальной плотности. Сборка детерминированных модульных структур из одномерных структур иерархических модулей и элементов, а не из отдельных атомов, отражает неоднородность E^3 -пространства, проявляющуюся при «вложении» в него некристаллических регулярных структур. Так что при такой крупноблочной сборке возможность для корректировки состава, точнее числа атомов в единице объёма или приведённого объёма (γ), приходящегося на один атом структуры, очень ограничены. Поэтому симметричное соответствие структуры модульных полостей и каркаса модулей наряду с соответствием числа атомов, определённого по жёстко детерминированной модульной модели, с числом атомов, в структуре реальных квазикристаллов, найденным по экспериментальным данным (плотности, составу и периоду решётки аппроксиманта), подтверждает однозначность такого «блочного» заполнения модульных пустот. Приведённый объём можно определить по плотности и составу: $\gamma = \frac{M \times 10^{24}}{\rho \times n \times N_0}$, где ρ – плотность, M – молекулярный вес, n – число атомов в формульной единице, N_0 -число Авогадро [47]. Для квазикристалла Al_6Mn с плотностью 3.26 г/см^3 γ равна $15.76\text{Å}^3/\text{атом}$. Затем по

найденной величине γ , зная объёмы 5^{12} - и $6^4 5^{12}$ -модулей, можно определить общее число атомов в них для данного значения экспериментальной плотности и состава по числу атомов в формуле и межатомному расстоянию. Найденное таким образом значение можно сравнить с числом атомов, определённых непосредственно по модели, (см. предыдущий раздел) и поэтому никак не связанным с экспериментальными данными. Для 5^{12} -модуля с ребром $a_0=9.768\text{Å}$ при межатомном расстоянии $2,7\text{Å}$ в сплавах Al_6Mn [45] его объём равен $V = a_0/4(15 + 7\sqrt{5}) = 7124\text{Å}^3$ [16]. Объём R -ячейки (рис.12,*a,b*) с периодом $a_R=43.5\text{Å}$, образованной четырьмя 5^{12} -модулями и двумя $6^4 5^{12}$ -модулями, равен 1/4 объёма гранцентрированной кубической ячейки с периодом $a_c = a_R\sqrt{2} = 61.46\text{Å}$ ($V_R = a_0^3/4 = 58075\text{Å}^3$). Периоды кубических решёток и числа атомов в их ячейках аппроксимантов $i - Al_6Mn$ равны: $a = 23.36\text{Å}$, $N=820$ и $a=26,73\text{Å}$, $N = 1180$, что соответствует значениям γ в этих структурах $15.5\text{Å}^3/\text{атом}$ и $16.18\text{Å}^3/\text{атом}$. Эти значения γ вполне соответствуют аналогичным значениям для кристаллических фаз, в структурах которых также имеются D_{3h} -элементы структуры (рис.10,*b*): для Mn_3Al_{10} ($P6_3/mmc$, $a=7,543\text{Å}$, $c=7,848\text{Å}$, $z=2$) $\gamma=14,97\text{Å}^3/\text{атом}$, а для V_4Al_{23} ($P6_3/mmc$, $a=7,693\text{Å}$, $c=17,04\text{Å}$, $z=2$) [48] $\gamma=16,07\text{Å}^3/\text{атом}$. Таким образом, Al_6Mn , с весьма большой достоверностью можно взять значение $\gamma = 15,5\text{Å}^3/\text{атом}$, что соответствует тому что на R -ячейку ($a_R= 43.5\text{Å}$) приходится $N_R = 3746$ атомов, а на 5^{12} -модуль - 445 атомов. Из этого количества атомов в 5^{12} -модуле 168 приходится на его рёберный каркас из $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержней $(26/4 \times 12 + 9/3 \times 30 = 168)$, так как каждый из 12 T_d -элементов (26 атомов) в вершинах 5^{12} -модуля принадлежит ему только на 1/4, а в D_{3h} -элементе (в середине 30 рёбер) 9 его необобщённых атомов со смежными T_d -элементами стержня, принадлежат каждому модулю только на 1/3. Таким образом, на заполнение полости 5^{12} -модуля необходимо 277 атомов для соответствия плотности упаковки атомов в модели экспериментальной плотности.

Проведённый подсчёт числа атомов на радиально-стержневой икосаэдрической модели заполнения полости 5^{12} -модулей (293 атома) практически совпадает с найденным значением (расхождение $\sim 5\%$).

На R -ячейку приходится два $6^4 5^{12}$ -модуля и четыре 5^{12} -модуля (на рис.13,*b* первые показаны тёмными шариками, а вторые - светлыми), поэтому на $6^4 5^{12}$ приходится $(N_R - 4N_{5^{12}})/2 = 848$ атомов.. Из них 308 приходится на рёберный каркас итого модуля из $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержней: $(26/4 \times 28 + 9/3 \times 48 = 308)$, где 26 и 48 - число вершин и рёбер ($6^4 5^{12}$)-модуля, соответственно занятых T_d - и D_{3h} -элементами на 1/4 и 1/3. Таким образом, для заполнения полости ($6^4 5^{12}$)-модуля $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержнями и ответвляющимися от них икосаэдрическими стержнями (как и в 5^{12} -модулях) потребуется 540 атомов. На каждый ($6^4 5^{12}$)-модуль приходится четыре половинки $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержней (рис.13,*b*), в которых вместе с центральным T_d -элементом, соответствующим

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии симметрии $(6^4 5^{12})$ -модуля, содержится только $26+(9+16+4.5)\times 4=144$ атома. На долю 24 икосаэдрических стержней, ответвляющихся по шесть к рёбрам каждого гексацикла от каждого $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ -стержня приходится 396 атомов или по 17 атомов на каждый икосаэдрический стержень. Напомним, что длина икосаэдрического стержня должна быть целнократно высоте D_{5h} -модуля политопа $\{3,3,5\}$ (рис.9,g,h). В изолированной цепочке из трех D_{5h} -модулей содержится 19 атомов, но в структуре квазикристалла атомы, расположенные на её концах, поделены с вершинами D_{3h} -элементов в ребрах гексацикла и в стержне $(T_d - 4D_{3h} - T_d)$ и уже были учтены ($19-2=17$). Вполне естественно, что икосаэдрические стержни длиной в три высоты D_{5h} -модуля оказались короче, чем такие же цепочки в менее крупном 5^{12} -модуле (четыре D_{5h} -модуля), так как в последнем они начинались непосредственно из центра модуля.

4.7. Физикохимическая целесообразность реализации модульной «гетерогенной» модели квазикристаллов. Модульная модель предпочтительна для понимания физикохимической целесообразности возникновения именно квазикристаллов при экстремальных условиях затвердевания капли расплава и сходства их строения с металлическими стёклами [41]. В расплавах сплавов, компоненты которых существенно различаются по электроотрицательности и размерам атомов, возможна стабильность D_{3h} - и T_d -элементов структуры, что обуславливает блочную скоростную сборку каркаса структуры, мгновенно охватывающую весь объём капли. Заполнение полостей модульной структуры происходит одновременно с пространственной организацией её каркаса. Такая схема структурообразования не предполагает принципиального различия между структурой квазикристалла и металлических стекол: различие лишь в степени совершенства каркасной модульной структуры и структуры, заполняющей модульные полости. Очевидно, значительный перегрев капли расплава, уменьшающий стабильность структурных элементов для блочной модульной сборки структуры, увеличивает вероятность образования несовершенной структуры. С этой точки зрения становится понятным, почему при затвердевании расплавов чистых металлов не образуются квазикристаллы: нет условий для компенсации неизбежных искажений в структуре D_{3h} - и T_d -элементов, состоящих из одинаковых атомов и с менее прочными связями, чем при взаимодействии атомов с заметно различающимися электроотрицательностями. Наконец, надо ещё раз отметить и чисто геометрическую причину возникновения квазикристаллов: иерархическое подобие каркасных модульных структур делает возможной релаксацию неизбежных напряжений при их образовании в неоднородном E^3 -пространстве за счет эффекта, реализующего макроскопическую упругую деформацию пружины за счёт малых искажений во многих её связях.

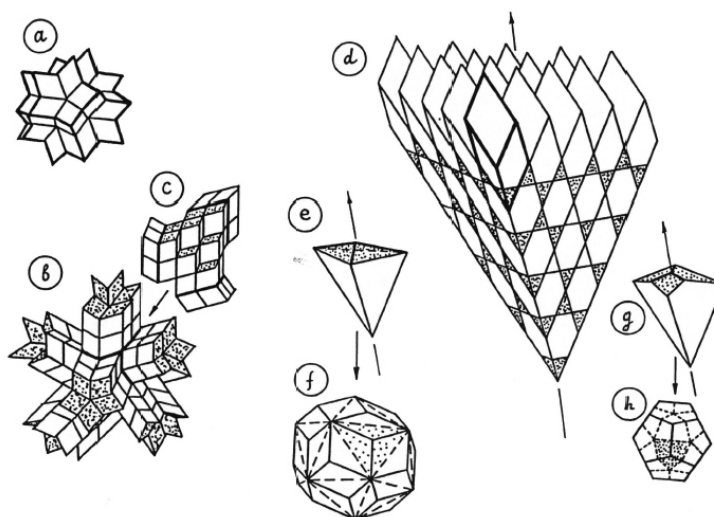


Рис.14,*a-h*. Звезда из двадцати R -ячеек (*a*), соответствующая центральной точке квазикристалла; строение квазикристалла по направлениям роста по осям C_5 и C_3 (*b,c*); сектора роста по осям C_3 , выделенные сетками-кагоме, соответствующими двойниковым границам этих секторов (*d*); строение поверхности роста секторов по осям C_3 , приводящее к возникновению двух типов габитуса квазикристалла: триаконтаэдра (*e,f*) и пентагондодекаэдра (*g,h*)

4.8. Схема роста квазикристаллов с триаконтаэдрическим и пентагондодекаэдрическим габитусами. Реальный кристалл правильной формы можно рассматривать как совокупность пирамид (секторов.) роста, основаниями которых служат грани кристалла с общей вершиной - начальной точкой роста [49]. Структура R -решётки каждой эквивалентной, пирамиды роста на основе 5^{12} -модулей диаметром около 22\AA будет давать дифракцию, соответствующую икосаэдрической симметрии. В центральной точке роста квазикристалла сходятся 20 ромбоэдрических ячеек решётки, образованной 5^{12} -модулями (рис.14,*a*), подобно «*20PR-star*» (звезде из 20 острых ромбоэдров) в триаконтоэдрическом кластере из 75 атомов в атомной модели квазикристалла [50]. Транслируя R -ячейки в направлении всех рёбер в «*20PR-star*» (*prolate rhombododecahedron*), выделенных на рис.14,*a* толстыми линиями, можно показать строение модульного квазикристалла в направлении всех осей C_5 (рис.14,*b*). Эти направления представляют пересечения всех границ пирамид роста по осям C_3 параллельных плоскостям, нормали которых являются осями C_2 в группе $\bar{5}3m$. Отдельно выделенный сектор роста по оси C_3 , соответствующий пирамиде роста грани икосаэдра, показан на рис.14,*c*. Толстые линии соответствуют границам между смежными секторами роста. Эти когерентные границы образованы сетками-кагоме из бесконечных стержней 5^{12} -модулей. Комплексное двойникование пирамид роста обуславливает только симметрию морфологии макроформы квазикристалла, а не симметрию его атомной структуры. Центральная точка соответствует особой точке её точечной группы симметрии. Строение ростовой поверхности грани икосаэдра сильно шероховатое и потому эта грань быстро выклинивается (зарастает) за счёт образования граней с более гладкими и, следовательно, более стабильными поверхностями роста, нормали которых образуют небольшие углы с осью C_3 . В итоге образуются два типа морфологии квазикристаллов, различающиеся по ориентации граней, триаконтаэдра (рис.14,*e*) и пентагондодекаэдра (рис.14,*g*) к рёбрам

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии пирамиды роста по оси C_3 . Пунктирными линиями показано положение следов границ пирамид роста квазикристаллов триаконтаэдрического (рис.14,*f*) и пентагондодекаэдрического (рис.14,*h*) габитусов.

4.9. Физическая реальность многомерных пространств и квазикристаллических поверхностей в модульной структуре квазикристалла. В E^3 -пространстве базисных векторов R -решётки квазикристалла (e_1, e_2, e_3) можно определить только координаты центров 5^{12} -модулей и $6^4 5^{12}$ -модулей, которые показаны в виде светлых и темных кружков на рис.13,*b*. Для определения координат атомов в структуре рёберного каркаса модулей из $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержней потребуется ещё три базисных вектора (e_4, e_5, e_6) . Вектор (e_4) необходим для определения центров D_{3h} - и T_d -элементов (рис.13,*a*) структур стержней. Вектор (e_5) потребуется для определения координат центров икосаэдров в D_{3h} -элементе (рис.13,*d*), а шестой вектор (e_6) - для определения координат центров, икосаэдров T_d -элементе (рис.13,*e*).

Общая запись сплетения групп симметрии, определяющая все координаты центров икосаэдров в 5^{12} -модуле имеет вид: $\{[(I_h^{C_{3v}}(e_3) s D_{3h})^{D_2}(e_6) s T_d]^I(e_4) s I_h\}$.

Для определения координат всех атомов в идеализированной (без неизбежных искажений) структуре не требуются дополнительные базисные вектора: направление осей C_5 задаётся вектором e_4 (рис.13,*a*), а орбиты всех I_h -групп в сплетениях, описывающих симметрию рёберных структур модулей и радиальных стержней в их полостях, находятся в параллельном положении. Таким образом, для описания идеализированной симметрии структуры квазикристалла необходимо E^3 -пространство. Поверхность каркасной структуры рёбер 5^{12} -модулей из $(T_d - D_{3h} - T_d)$ -стержней, образующей трёхмерную структуру из сетки-кагоме с модульными гексациклами (рис.10,*d-f*, рис.12,*a*), можно рассматривать как иерархическую минимальную поверхность. В «гетерогенной» модульной структуре квазикристаллов две иерархических кристаллических структуры типа алмаза взаимопроникают друг в друга по каналам в R -решётке, образованным полостями $(6^4 5^{12})$ -модулей. Поверхность, разделяющая две составляющие структуры, соответствует минимальной. Но и, аналогичным образом, в структуре куприта (Cu_2O) минимальные поверхности разделяют две трёхмерных составляющих его структуры [51]. Наконец, минимальная квазикристаллическая поверхность, рассчитанная для шестимерного пространства, соответствует по форме и симметрии поверхности каркасной составляющей предлагаемой модульной модели квазикристалла [43].

Существуют ли аппроксиманты квазикристаллов?

Модульная модель квазикристаллов в виде R -решётки ($a \approx 43.45 \text{ \AA}$) крупных икосаэдрических кластеров - 5^{12} -модулей размером более 20 \AA делает ненужным понятие кристалла-аппроксиманта, так как оно полностью совпадает с ним. Следовательно, период кубической решётки аппроксиманта $i - Al_6Mn$ ($a = 23.4 \text{ \AA}$) [45] должен либо совпасть с периодом кубической решётки, рассчитанным для межатомного расстояния (2.7 \AA) в этом

сплаве, либо относится к нему как τ^2 или τ^3 [44]. Напомним, что период R -решётки модульной модели квазикристалла равен двум диаметрам вписанной в 5^{12} -модуль сферы (рис.12,*a,b*). Диаметр сферы равен $a_0 / 2\sqrt{10 + 22/\sqrt{5}}$ [16], где $a_0 = (3\tau - 2\tau^{-1}) \times 2 = 9.768 \text{ \AA}$ - ребро 5^{12} -модуля: $a_c = \sqrt{2} \times a_R = \sqrt{2} \times \sqrt{10 + 22/\sqrt{5}} \times 9.768 = 61.5 \text{ \AA}$. Отношение расчётного и экспериментального значений периодов кубических решёток действительно оказалось $61.5:23.4=2.628 \approx \tau^2$. Структуры аппроксимантов двух других квазикристаллов $i - Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ ($a=24.315 \text{ \AA}$) и $i - Cu_3LiAl_6$ ($a=25.64 \text{ \AA}$), по-видимому, изоморфны структуре $i - Al_6Mn$ ($a=23.4 \text{ \AA}$) [45], так как отношение их периодов (1:1.04:1.096) равно отношению межатомных расстояний или сумме атомных радиусов для координационного числа 12 (1:1.056:1.097) [52]. Кроме того, таково же отношение межплоскостных расстояний, соответствующих самым сильным рефлексам этих фаз: $2.173:2.258:2.358=1.0:1.039:1.0$ [45].

Возникает вопрос, различаются ли структуры алроксимантов с отношением периодов τ^2 или τ^3 ? Или это следствие индицирования рефлексов? В кубической установке триаконтаэдра (класс T_h) его грани можно проиндицировать как комбинацию шести граней куба с индексами $\{2F_n.0.0\}$ и 24 граней общего положения дидодекаэдра с индексами $\{F_{n-1}.F_n.F_{n+1}\}$, где F_n - члены «золоточисленного» ряда Фибоначчи, начиная с $n=3$. Поскольку для икосаэдрической симметрии установку тетраэдрического класса кубической сингонии можно выбрать пятью способами, то межплоскостные расстояния сеток этих граней, эквивалентных в икосаэдрической симметрии d_{hkl} и d_{h00} должны быть равны. Для членов ряда Фибоначчи ($n \geq 3$) оказалось справедливо отношение $(F_{n-1}^2 + F_n^2 + F_{n+1}^2) = (2F_n)^2 \pm 2$ вследствие чего можно с большой точностью для больших значений n записать $a_c = 2d_{hkl} \times F_n$. Следовательно, изменив при индицировании индексы рефлексов с $\{F_{n-1}.F_n.F_{n+1}\}$ на $\{F_{n+1}.F_{n+2}.F_{n+3}\}$ получим отношение периодов $1 : \tau^2$.

Длиннопериодическая R -решетка, ребра параллелоидов которой образованы 5^{12} -модулями по бинарной операции качения, соответствует предельно возможному упорядочению структуры квазикристалла, т.е. его аппроксиманту. Но кроме параллелоэдрических модулей (рис.12,*a*) возможные еще стереоэдрические модули [26] в виде полиэдров Лавеса, также образованных качением 5^{12} -модулей (рис.11,*c,d*). Разбиение по стереоэдрическим модулям приведет к частичному или полному исчезновению решетки кристаллического аппроксиманта, но при этом сохранятся не только 5^{12} -, но и $6^4 5^{12}$ -модули (рис.10,*g,h*) на ребрах и в центре стереоэдра. Таким образом, возможна неупорядоченность не на атомном уровне, а на более высоких (модульных) иерархических уровнях.

В разделе 5.2 на примере двумерных иерархических мозаик $P1^{P2}$ показана возможность возникновения такого модульного беспорядка, соответствующего непараллелогональному разбиению на модульные петли, соответствующие тайлам мозаики $P2$ - двумерным аналогом трехмерных стереоэдров. В вершинах (узлах) этих модулей находятся иерархические самоподобные элементы мозаики $P1$ (рис.27).

5. Модульные иерархические пентагональные мозаики

Пентагоны в двумерных структурах (мозаиках) не являются атомными кластерами, а соответствуют областям разбиения по Дирихле двумерных атомных структур, однозначно переводимых друг в друга (рис.15,*a*). Пентагональные разбиения структур, проводимые по всем пяти возможным связям в I координационной сфере, характеризуют симметрии валентных орбит (C_{5v}) и межатомных взаимодействий (C_{2v}). Эти разбиения позволяют также выявить модульную функцию «пустых» элементов мозаик (ромба, звезды и «кораблика») (рис.15,*a-c*), которыми без пропуска можно заполнить всю плоскость. Пентагоны мозаик позволяют наглядно показать, как симметрия атомов и межатомных связей, проявляющаяся в виде следующих локальных правил сборки мозаик, определяет дальний порядок в самоподобных модульных иерархических структурах. Именно модульная функция «пустых» тайлов и аналогия пентагонов с областями Дирихле в обычных атомных структурах определяет правила сборки этих мозаик $P1$. Элементарные модульные петли не могут сливаться в одну общую петлю, поэтому у «пустых» тайлов не может быть общих вершин. В общей вершине мозаик могут стыковаться:

- 1) три пентагона ($108^\circ \times 3 = 324^\circ$) и одна вершина острого угла (36°) «пустых» элементов мозаики (ромба, звезды, «кораблика»);
- 2) два пентагона ($108^\circ \times 2 = 216^\circ$) и одна вершина тупого угла (144°) «пустых» элементов (ромба, «кораблика»);
- 3) один пентагон (108°) и одна вершина тупого входящего угла (252°) «пустых» элементов (звезды, «кораблика»);
- 4) «пустые» элементы не должны иметь общих вершин и ребер, так как это ведёт к появлению в атомных структурах модульных петель других типов.

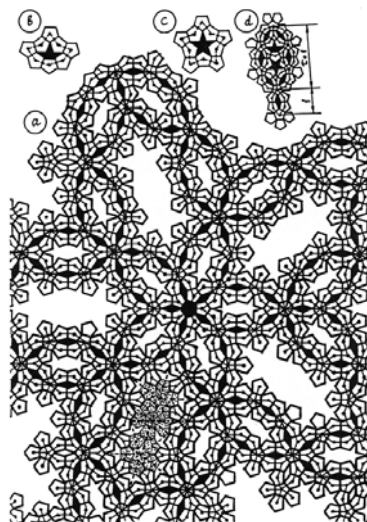


Рис.15,*a-d*. Бесконечная фрактальная мозаика А.Маккея [53] из иерархических трипараллелогональных модулей, развивающихся из общего центра по алгоритму $\dots \{[(6^6)^6]^6\} \dots$ (*a*); дополнительные модульные петли (*b,c*), возникающие при заполнении полостей иерархических модульных петель этой фрактальной мозаики; ребро модульных петель II уровня (6^{6+1}) (*d*) всех иерархических мозаик с параллельным положением элементов всех уровней в вершинах модульных петель (три- и дипараллелогональных).

«Рёберный» каркас иерархических модульных петель фрактальной мозаики Маккея образован только двумя исходными элементами структуры (пентагонами и

ромбами) и соответствующими им модулями в виде гексагонов с острым углом 72° . Модульные иерархические петли, образованные шестью модульными петлями предыдущего уровня, заполняются модулями двух других типов (рис.15,*b,c*) в соответствии с действием элементов симметрии (m) иерархических кластеров в узлах фрактальной полости, направленных внутрь неё (рис.15,*a,d*). Как и в трёхмерной структуре икосаэдрического квазикристалла, в двумерной мозаике у пентагонов проявляется неоднородность евклидовой плоскости в виде возможности канализированного распределения одних модулей (5^{12} -модулей в квазикристаллах и модульных гексапиклов в мозаиках) только по «рёберным» структурам иерархических модулей и симметричного заполнения их полостей другими элементами.

Введём обозначение иерархических двумерных модульных петель в соответствии с принятым в структурной химии [54]. Большой цифрой обозначается число вершин в замкнутом в замкнутом двумерном цикле, а в нашем случае число пентагонов в двумерной модульной петле. В верхнем надстрочном индексе цифра означает число таких циклов в замкнутом цикле (модуле) в следующей по порядку размерности (трёхмерные полиэдры 5^{12} ; $6^4 5^{12}$ $6^2 5^{12}$). В иерархических двумерных мозаиках цифра в надстрочном индексе означает число модульных петель, образованных пентагоном (6) в петле следующего уровня. Например, формулу петель двух последующих уровней во фрактальной мозаике (рис.15,*a*) можно записать в виде $[(6^6)^6]$, формулу петель, изображенных на рис.17,*a* и 18,*a* - соответственно в виде $[(6^{6+1})^6]$ и $[(6^{6+1})^4]$. Произведение надстрочных индексов соответствует числу элементарных модульных петель из пентагонов в иерархической петле дальнего уровня. Несомненно, преимущество двумерных структур над трёхмерными для изучения возможного разнообразия алгоритмов детерминированного модульного структурообразования. Поэтому изучение иерархических пентагональных мозаик позволит выявить общие закономерности для всех трёх ветвей модульных структур (тетраэдрических, икосаэдрических и мозаик) с «золоточисленной» метрикой, необходимой для системной самоорганизации [55, 56].

Сравнительный, анализ особенностей структурообразования во всех трёх ветвях возможно позволит понять причину возникновения многообразия даже в детерминированных тетраэдрических модульных структурах и мозаиках и почему оно невозможно в икосаэдрических квазикристаллических структурах. Наконец, мозаики могут предоставить возможность наиболее полно увидеть пути реализации комбинаторного многообразия в иерархических структурах. Это расширит наши представления о возможных типах упорядоченности вещества, допустимых переходах между ними и, вообще, о проблеме «порядок – беспорядок» в целом. На иерархических структурах пентагональных мозаик можно рассмотреть принципиальную возможность детерминированной эволюции самоорганизующихся систем [57], отвечающую её таким несомненным признакам, как дивергенция, конвергенция, возможность регулировки системы за счет слабых внешних воздействий, не затрагивающих существа её структуры и критических уровней развития природных систем [58] - причину стадийного развития сложных систем.

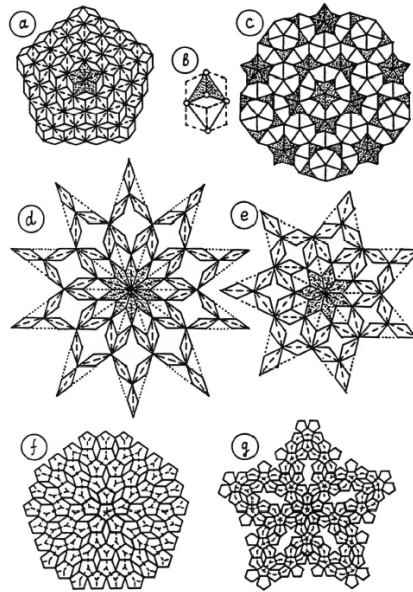


Рис.16,а-г. Алгоритмы развития из общего центра мозаик иерархических ди- и трипараллелоугольных фрактальных каркасов модульных петель (*d,e,g*); кристаллические комплексные двойники из ди- и трипараллелоугольных модульных петель (*a,f*); непараллелоугольная модульная мозаика, соответствующая разбиению Пенроуза *P2* (*b,c*).

5.1. Возможные алгоритмы образования детерминированных иерархических модульных структур мозаик из пентагонов. Любой алгоритм детерминированной модульной мозаики должен показывать, как образуются иерархические модульные петли и структурные элементы в вершинах петель, соответствующие их уровню. Плоскость можно заполнить как дипараллелогами, так и трипараллелогами с равными сторонами (ромбы и гексагоны) с острыми углами $\alpha_N = 2\pi / N$. При комплексном двойниковании таких параллелограммов при $5 = N \geq 7$ в центральной точке возникает новый иерархический элемент с симметрией C_{nv} ($n = N$), но в остальной части мозаики может образоваться кристаллический комплексный двойник (рис.16,а,ф), если в мозаике появится ещё один тип ромбов с острым углом $\beta_N = \pi - 2\alpha_N$ (рис.16,а). Если этот тип ромбов рассматривать так же, как и ромбы в пентагональных мозаиках в качестве «пустых» элементов структуры, то очевидно, образуется самоподобная иерархическая модульная петля (ячейка решетки) в виде ромба с тем же углом α_N , что и в исходном ромбе (рис.16,б). Решетка с новой иерархической ячейкой, построенная на длинных диагоналях исходных ромбов, выделена пунктирными линиями на рис.16,а. Интересно, что алгоритм образования иерархических модульных петель как для исходных дипараллелограммов (ромбов) (рис.16,а,д,е), так и для трипараллелограммов (гексациклов) (рис.15,а 16,г) общий. Правда для ромбов этот алгоритм применим только для α_N при $N \geq 7$. Ромбы с острым углом 72° частично перекрывают друг друга при образовании модульной петли III уровня по этому универсальному алгоритму: длинная диагональ модульной петли предыдущего уровня становится ребром модульной петли последующего уровня (на рис.16,д,е соответствующие им линии выделены пунктиром и точками). В каждой вершине иерархической модульной петли образуется самоподобный (исходному пентагону) элемент, правда, в различной ориентации, причём уровни иерархии элементов, в вершинах модульных петель соответствуют уровням самих петель. Такое соответствие

трёх иерархических уровней модульных петель и элементов в их вершинах показано на рис.15,*a* и рис.16,*g*, на последнем элементы выделены толстыми линиями. Вследствие самоподобия элементов по симметрии и геометрии для реализации дальнего порядка достаточно только симметрии возможной (полной) координации в I координационной сфере и симметрии самого межатомного взаимодействия.

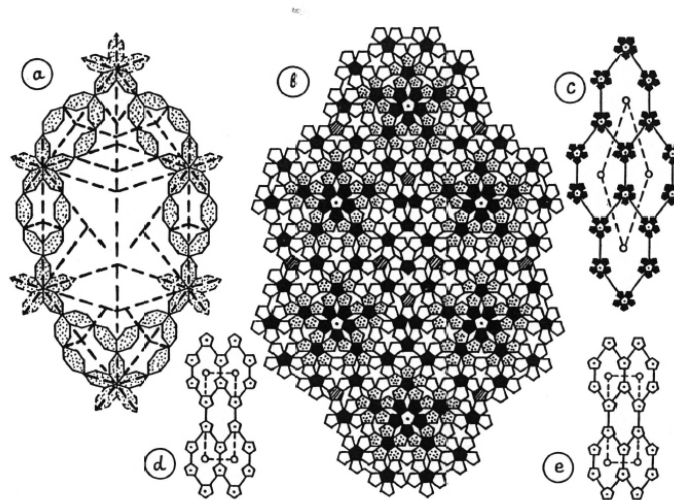


Рис.17,*a-e*. Схема строения модульной трипараллелогональной петли III уровня иерархии $[(6^{6+1})^6]$ с параллельным положением иерархических элементов того же уровня в её вершинах и зона действия плоскостей симметрии этих элементов в полости петли (*a*); структура однозначно заполненной полости петли III уровня (*b*); двумерные кристаллические решетки с параллельным (*c*) и непараллельным (*d,e*) положением элементов.

Разнообразие иерархических модульных структур определяется структурой модулей - своеобразных структурных мотивов, которые можно реализовать в рамках, определяемых заданной универсальной бинарной операцией размножения самоподобных элементов в иерархической структуре. Например, если в модульной иерархической мозаике с формулой $\{[(6^6)^6]^6\} \dots$ (рис.15,*b*) алгоритм последующих уровней оставить тем же $\{[(6^{6+1})^6]^6\} \dots$ (рис.17,*a,b*), то все иерархические элементы в узлах этой петли и на последующих уровнях окажутся в параллельном положении. Этот способ образования иерархических модульных петель открывает возможности для образования двумерных квазикристаллов с двумя типами ячеек: косоугольной (рис.17,*c*) и ортогональной (рис.17,*d,e*) с пространственными группами двух кристаллических классов C_5 и C_{2v} в зависимости от ориентации элементов в узлах модульных петель и уровня иерархии. Алгоритм развития обеих фрактальных мозаик с непараллельным и параллельным положением элементов в узлах модульных петель (рис.15,*a* и 17,*a*, где изображены только две из десяти независимых частей) в «золоточисленной» метрике можно соответственно записать в виде $R_n = (\tau + 1)^n$ и $R_n = (\tau + 2)(\tau + 1)^{n-1}$, где R - длинная диагональ модульной петли n -уровня в виде гексацикла, концы которой соответствуют центрам иерархических элементов на ее концах. Один конец этой диагонали (радиуса) соответствует общему центру развития всех иерархических модульных петель этой структуры. За единицу измерения в модульных иерархических структурах принята длинная диагональ элементарной модульной петли шести пентагонов (рис.15,*h*), которая почти равна

$(\tau^2 + 1)a_0$, где a_0 - ребро элементарного пентагона. Схема образования иерархических структурных элементов во всех узлах иерархической модульной, петли показана на рис.17,*a*. Там же пунктирными линиями обозначена зона действия плоскости симметрии этих элементов при однозначном заполнении полости модульной петли элементами более низких уровней (рис.17,*b*). Для создания иерархической фрактальной структуры каркаса модульных петель и элементов в их вершинах на основе дипараллелогона (ромба) для мозаик из пентагонов возможно только одно значение параметра угла $\alpha_N = 36^\circ$ ($N = 10$).

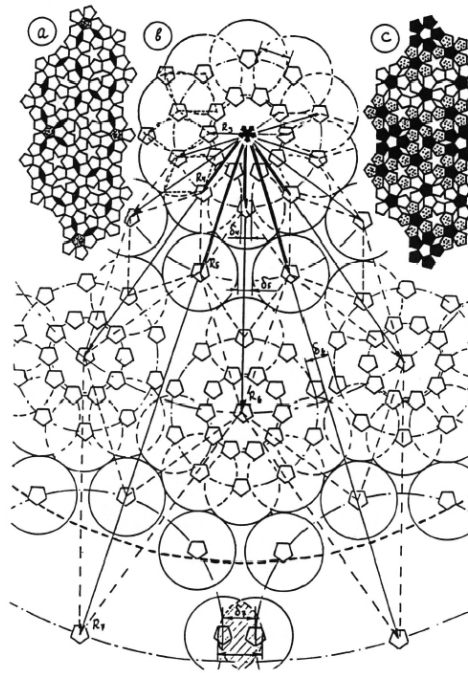


Рис.18,*a-c*. Схема строения «конечной» (с критическим e^3 -уровнем) декагональной иерархической дипараллелогональной модульной мозаики (*b*); строение заполненной дипараллелогональной модульной петли $[(6^{6+1})^4]$ III уровня (*a,c*).

Оказалось, что из пентагонов можно образовать иерархический ромб с таким углом из трипараллелогонных петель I и II уровня по алгоритму $[(6^{6+1})^4]$ (рис.18,*a,c*), причём на рис.18,*a* выделены в виде тёмных ромбов центры модульных петель I уровня, а на рис.18,*c* чёрными пентагонами центры элементов III уровня с декагональной локальной симметрией. В «золоточисленной» метрике алгоритм развития этой иерархической структуры (рис.18,*b*) можно записать в виде $R_n = (\tau + 2)(\tau^2 + 1)^{\frac{n+1}{2}} = (\tau^2 + 1)^{\frac{n+1}{2}}$, учитывая, что $2 \cos 18^\circ = 1.902 = (\tau^2 + 1)^{1/2}$. Используя зоны возможного локального действия плоскостей симметрии иерархических элементов в вершинах модульных петель, можно однозначно заполнить петли разных иерархических уровней (рис.19-21), что подтверждается возможностью разбиения этой мозаики на дипараллелогонные ячейки (ромбы) двумерных решёток (рис.22,*a-e*, рис.23) в соответствии со схемой алгоритма строения этой декагональной мозаики (рис.18,*b*). Парные на каждом уровне иерархии дипараллелогональные модули в виде ромбов с острыми углами 36° и 72° эквивалентны ячейкам решётки. Каждому уровню их иерархии соответствуют уровни структурных элементов в их вершинах. Соответствие вторых уровней иерархии модулей и элементов

для обоих типов решётки попарно на рис.22,*a-c*, третьего и четвертого уровней - для решёток, у ячеек которых острый угол равен 72° (рис.22,*e*, рис.23).

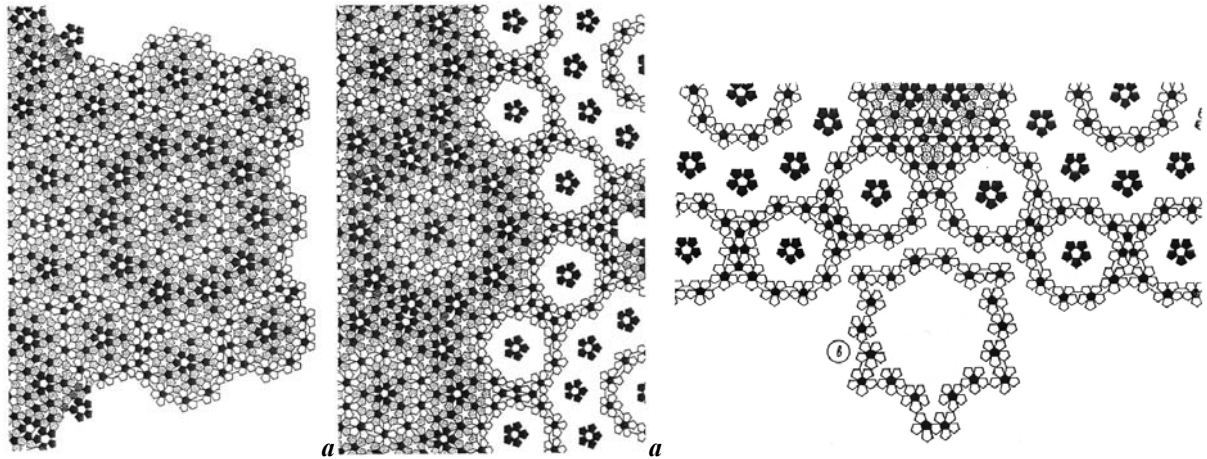


Рис.19-21,*a,b*. Сектор структуры детерминированной «конечной» декагональной дипараллелогональной модульной мозаики (от I доV уровней в соответствии с рис 18,*b*) (*a*); сектор структуры детерминированной «конечной» декагональной дипараллелогональной модульной мозаики (доVI уровня) (*a* – продолжение); область мозаики, выделенная в зазоре между элементами VII уровня иерархии (ниже e^3 -уровня), которую невозможно заполнить пентагонами в границах, заданных этими элементами (*b*).

Строение двумерных кристаллов с крупными диагональными элементами (рис.23) в узлах ячеек соответствуют схеме строения трёхмерных квазикристаллов с R -ячейкой, решётки, рёбра и вершины которой образованы стержнями из крупных икосаэдрических элементов 5^{12} -модулями. Решётка из декагональных элементов четвёртого уровня (рис.23) представляет собой покрытие, так как в этой структуре нет ни одной точки, не принадлежащей ни одному из элементов, а это также указывает на проявление в структурах длиннопериодических кристаллов крупных кластеров с соответствующей симметрией ещё одного признака многомерных решёток [60]. Из алгоритма $\{[(6^{6+1})^4]^4\} \dots$ и схемы образования дипараллелогональных модулей с общей квазидекагональной симметрией (рис.18,*b*) очевидно, что отношение периодов ячеек решётки разных уровней равно

$$1 : (2 \cos 18^\circ) : (2 \cos 18^\circ)^2 : \dots : (2 \cos 18^\circ)^n = 1 : (\tau^2 + 1)^{1/2} : (\tau^2 + 1) : \dots : (\tau^2 + 1)^{n/2}.$$

Однако это отношение периодов ячеек не соответствует известным отношениям периодов аппроксимантов квазикристаллов, равным τ^2 и τ^3 [44]. Все эти решётки, соответствующие разным уровням разбиения иерархической декагональной мозаики из пентагонов на дипланигональные модульные петли (ромбы), хотя и имеют различную структуру, но не являются аппроксимантами двумерных квазикристаллов. Очевидно, в трёхмерной структуре квазикристаллов возможна решётка только одного уровня, соответствующего образованию 5^{12} -модулей, на одномерных стержнях которых построена R -решётка квазикристалла. Вероятно, аппроксиманты трёхмерных квазикристаллов, соответствующие квазикристаллам на основе R -решётки, имеют изоморфную структуру, возможно различающуюся в деталях, а характерное отношение их периодов обусловлено ещё одним замечательным свойством чисел ряда Фибоначчи ($\theta_{n-1}^2 + \theta_n^2 + \theta_{n+1}^2 = (2\theta_0)^2 \pm 2$), являющихся индексами решётки квазикристаллов.

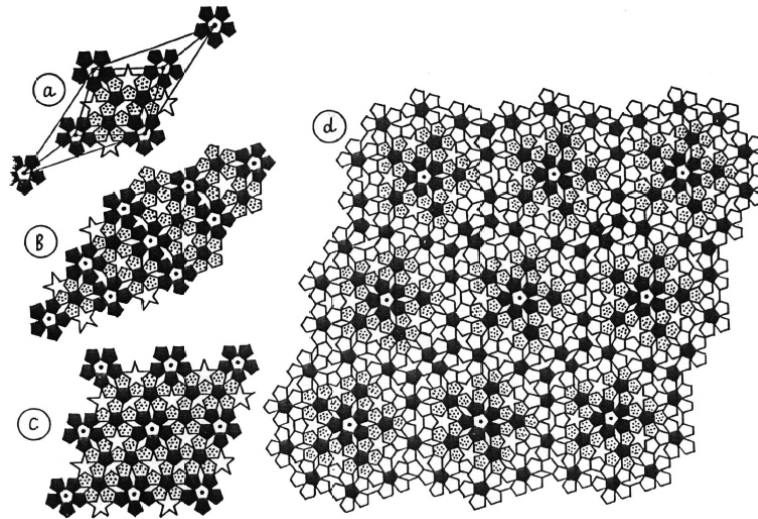


Рис.22,*a-d*. Разбиение дипараллелогональной модульной петли с острым углом 36° , эквивалентной дважды центрированной ячейке кристаллической решётки с элементами III уровня, на два типа примитивных ячеек решётки с острыми углами 36° и 72° (*a*); кристаллические решетки, в узлах примитивных ячеек которых находятся элементы III и IV уровней (*b-d*).

Кроме этого типа примитивных кристаллических решёток, соответствующих разным иерархическим уровням разбиения декагональной мозаики (рис.18-21), на основе этой же мозаики можно получить ещё один тип непримитивных кристаллических решёток с острым углом 72° и 36° , используя тот же алгоритм образования иерархических модульных петель: длинная диагональ ячейки становится ребром самоподобной ячейки последующего уровня. Ясно, что непримитивные ячейки решёток с острым углом 36° соответствуют модульным петлям разных уровней в иерархической мозаике (рис.18,*b*) с отношением периодов $1:(\tau^2 + 1)^{1/2} : \dots : (\tau^2 + 1)^{n/2}$. Схема образования непримитивных дипараллелогональных ячеек (ромбов) с острым углом 72° по тому же алгоритму показана на рис.24,*a*. Отношение периодов ячеек разных уровней для этого типа равно $1:2 \cos 36^\circ : \dots : (2 \cos 36^\circ)^n = 1:\tau : \dots : \tau^n$. На рис.24,*f* и рис.25 показаны решётки этого типа, соответствующие второму и третьему уровням иерархии декагональной мозаики из пентагонов (рис.18-21). Эти непримитивные ячейки образованы четырьмя половинками подобных ячеек предыдущего уровня и одной (в центре) с другим острым углом. На рис.22,*a* и рис.24,*a* показано образование непримитивных ячеек с острыми углами 36° и 72° от примитивных ячеек предыдущего уровня. На примитивных и непримитивных дипараллелогональных ячейках возможно разбиение Пенроуза на ромбах двух типов, различающихся по величине острых углов $\alpha = 72^\circ$ и $\beta = \pi - 2\alpha = 36^\circ$ [59] (рис.26,*a*). Такое разбиение возможно как на отдельно взятых «парных» ячейках обычного уровня, так и на образованных ими кристаллических блоках, состоящих из n^2 ячеек обоих типов. На рис.26,*b* показано иерархическое планигональное разбиение Пенроуза ($P3$) из ромбов [61] в виде кристаллических блоков по 4 ячейки в каждом (рис.22,*b,c*). Точками выделены блоки, состоящие из ячеек с острым углом 36° . При построении этой пентагональной иерархической мозаики из ромбов в виде отдельных ячеек или их кристаллических блоков из n^2 ячеек так же, как при построении мозаик Пенроуза из элементов в виде «воздушных змеев» и «наконечников дротика», соблюдаются все локальные правила сборки [59,60,62],

допускающие поворот элементов мозаики на 180° вокруг своей нормали («хвост к голове») и замену своими зеркальными отображениями. В этой иерархической пентагональной мозаике Пенроуза (рис.26,*b*) все ромбы с острым углом 36° , контактирующие друг с другом по общему ребру, уложены по типу «хвост к голове». В результате общая симметрия этой мозаики становится C_5 , а не C_{5v} . На схеме (рис.,26,*a*) рамкой выделена область схемы, соответствующая рис.26,*b*, а толстой линией - контур края этой мозаики.

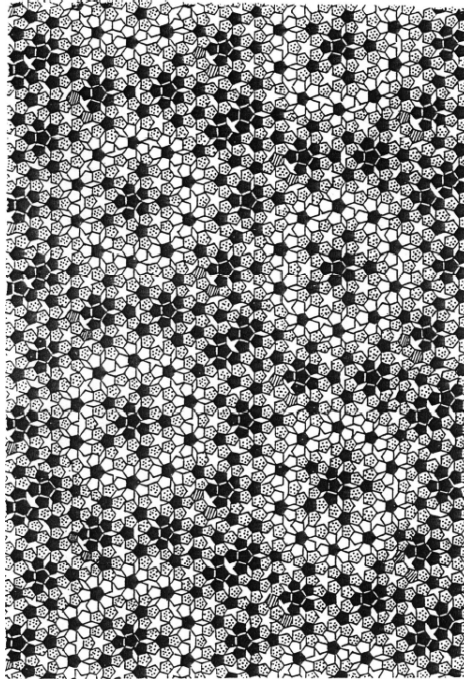


Рис.23. Кристаллическая решетка, в узлах примитивных ячеек которой иерархические декагональные элементы V уровня, образующие покрытие (двумерная модель квазикристалла).

5.2. Модульные иерархические структуры мозаик из пентагонов, соответствующие другому типу разбиения Пенроуза ($P2$). В трёхмерном кристаллическом пространстве возможны как параллелоэдрическое, так и стереоэдрическое разбиения, целиком заполняющие пространство, но при этом стереоэдры не остаются в параллельном положении [26]. Если ячейки этих разбиений остаются «пустыми», то они соответствуют двум возможным типам модулей в этих разбиениях. Элементы разбиений Пенроуза (ромбы, змеи и наконечники) обоих типов ($P2$ и $P3$) пустые и, следовательно, эти оба типа разбиений соответствуют двум типам модульных разбиений (по два типа модулей в каждом): планигональному ($P3$) и неппланигональному ($P2$). Разбиение $P1$ Пенроуза однозначно соответствует смешанному трёхмодульному разбиению на трипараллелогональные модули (рис.15,*a*) и два типа непараллелогональных модулей (рис.15,*b,c*),

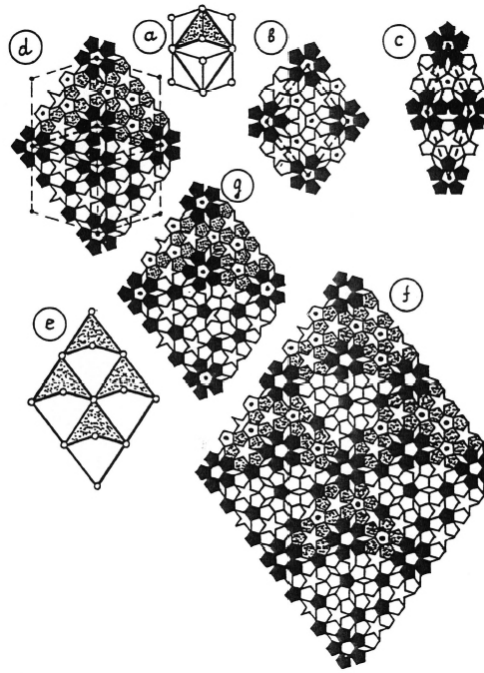


Рис.24,а-г.Образование дважды центрированной ячейки решётки с острым углом 72° (а,д) из двух типов примитивных решёток (b,c); решётка с дважды центрированной ячейкой (e,f); разбиение дважды центрированной ячейки (d) на два непараллелогональных модуля, самоподобных элементам мозаики Пенроуза $P2$ (e).

На примере планигонального разбиения видно, что $P1$ и $P3$ разбиения могут образовывать общую иерархическую систему разных уровней (рис.15,а, рис.26), построенную на более общем модульном принципе, а не на принципе расширения (сжатия), характерном для всех мозаик Пенроуза [59]. На дважды центрированной ячейке решётки, соответствующей двум уровням иерархии (рис.24,а,д и рис.25), в виде ромба с острым углом 72° , полученным из ромбов двух типов (рис.24,б,с) из иерархического разбиения декагональной модульной мозаики (рис.18,б), можно осуществить разбиение на элементы мозаики Пенроуза $P2$ типа на элементы в виде змей и наконечников (рис.24,д,г и рис.25). Сравнение рис.24,д и рис.24,г показывает, что требуется незначительная перестройка в структуре наконечника, не затрагивающая его вершин и рёбер, устраняющая структурный элемент из $(5+1)$ пентагонов и формально превращающая его в модуль - пустую петлю, не содержащую в своей полости структурных элементов, расположенных в её вершинах. Таким образом, оба набора элементов (рис.24,д,г) взаимосвязанных разбиений Пенроуза $P2$ и $P3$ типов могут быть непланигональными модулями разных иерархических уровней в мозаиках из пентагонов. Объединение трёх типов разбиения мозаик на разных уровнях модульной иерархии мозаик из пентагона позволяет:

- 1) «материализовать» на конкретной структуре иерархических элементов структуры мозаик из пентагонов абстрактные математические локальные правила сборки мозаик $P2$ и $P3$;
- 2) увидеть проявления в них различных неоднородностей E^2 -пространства, в первую очередь, в отношении распределения в нём левых и правых элементов мозаики;
- 3) выделить роль «золоточисленной» метрики элементов в самоорганизации таких иерархических $P2$ и $P3$ разбиений, формально пригодных не только для декагональной к

пентагональной симметрий;

4) увидеть различия, между эволюционной иерархической самоорганизацией декагональной модульной мозаики (рис.18,*b*) и бесконечным расширением пентагональной (типа «звезда» и «солнце») и декагональной (типа «колесо») мозаик Пенроуза;

5) наконец, реализовать ранее неизвестный нам тип модульной структурной разупорядоченности.

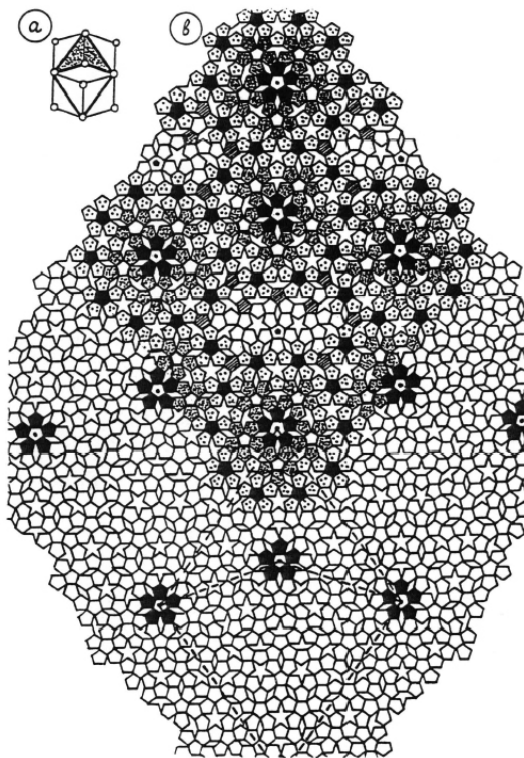


Рис.25,*a,b*. Решётка с дважды центрированной ячейкой (*a*) уровня с элементами IV уровня в её узлах и разбиение её ячейки на два непараллелограммальных модуля, самоподобных элементам мозаики Пенроуза $P2$ (*b*).

Возможны только два типа бесконечных мозаик $P2$ из «наконечников» и «змеев» с общей пентагональной симметрией: «солнце» (рис.27,*b* и 28,*a*) «звезда» (рис.28,*b*), и один тип декагональной бесконечной мозаики «колесо» (рис.28,*c*). Её центр могут занимать 62 различных комбинации декаподов из половинок наконечников. Декаподы являются «дырками» в том смысле, что их нельзя заполнить с соблюдением всех правил [59]. Но один из них («Бетмен» рис.28,*c*) может быть образован как десятью равнобедренными треугольниками – половинками наконечника, так и целиком элементный (пятью наконечниками и пятью змеями) и поэтому может быть застроен их подобными иерархическими аналогами, составленными из пентагонов. Другие декаподы, которые образуются только из десяти треугольников, нельзя образовать из половинок иерархических наконечников, образованных пентагональными мозаиками, потому что декагональный центр «колеса» не может быть застроен. Все, кроме одного (рис.28,*j*), из семи наиболее распространенных комбинаций элементов мозаик из змей и наконечников (рис.28,*d-i*) реализуются в иерархических мозаиках из пентагонов, в том числе и в структуре иерархической мозаики «солнце» (рис.27,*b*). Комбинация элементов (рис.28,*j*)

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии также реализуется в иерархическом комплексе «звезда» (рис.28,*k*). Точками на рис.27,*b* выделены иерархические элементы змей в мозаике «солнце».

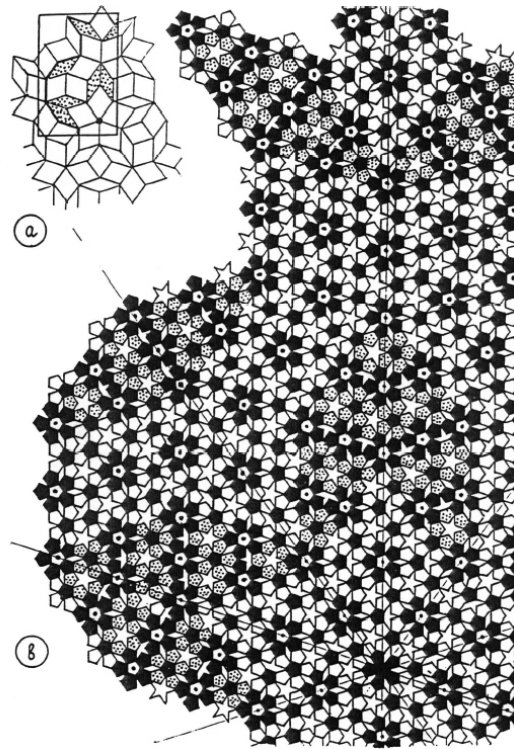


Рис.26,*a,b*. Бесконечная мозаика Пенроуза $P3$ «звезда» (*a*) я самоподобная ей иерархическая мозаика из пентагонов (*b*), в которой выделенные ромбы с острыми углами 36° и 72° соответствуют кристаллическим фрагментам, содержащим по четыре примитивных ячейки в каждом (как на рис.24,*b,c*).

Но имеется одна характерная особенность таких иерархических мозаик Пенроуза ($P2$): в случае сочленения змей и наконечников только по одной из двух меньших сторон элементов (рис.28,*l*) происходит изменение «знака» энантиоморфности (левое \leftrightarrow правое). Следовательно, в таких мозаиках Пенроуза, вследствие непентагонального модульного разбиения иерархических декагональных мозаик из пентагонов, становится возможным выявление энантиоморфной неоднородности не только отдельных элементов и их простых симметричных комбинаций, но и даже иерархических систем, составленных ими. На рис.28,*a-c* точками выделены элементы, комплексы и их системы, отличающиеся от остальных фрагментов этих иерархических мозаик по «знаку» энантиоморфизма. В структуре «колеса» с Бетменом (рис.28,*c*) видны три энантиоморфных системы (две из них одного знака), соответствующие центральной, части мозаики «солнце» (рис.28,*a*). Интересно, что с учётом этого (энантиоморфного) признака общая пентагональная симметрия мозаик «солнце» и «звезда» (рис.28,*a,b*) не меняется, тогда как от обычной декагональной симметрии мозаики «колесо» с Бетменом в её иерархическом аналоге с учётом энантиоморфной неэквивалентности элементов остаётся только одна плоскость симметрии (рис.28,*c*). Подобное чередование энантиоморфных частей структуры в виде седловидных левых и правых слоёв наблюдается в другой модульной структуре ячейки решётки кристаллоида с пространственной группой $P222$, сохранившейся в гиперболическом пространстве [4].

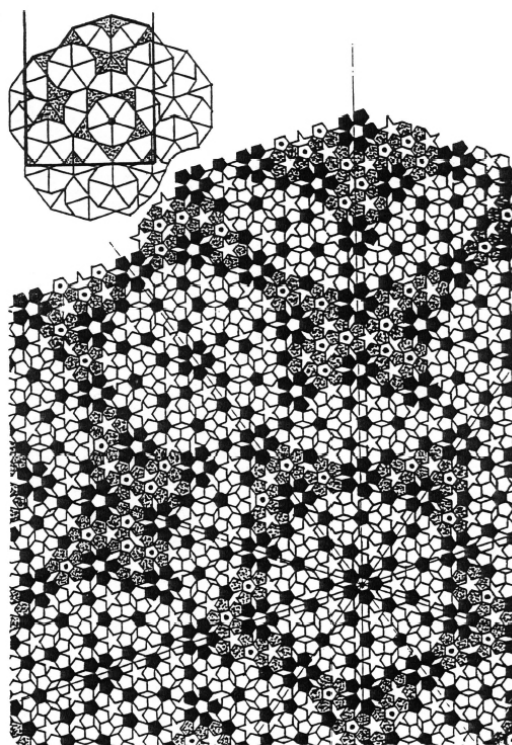


Рис.27,*a,b*. Бесконечная мозаика Пенроуза $P2$ «солнце» (*a*) и самоподобная ей иерархическая мозаика $P1^{P2}$ из непланигональных модулей a элементами III уровня в их вершинах (*b*).

Важен вопрос о дальнейшем развитии таких мозаик. Возможно только «одностороннее» расширение только одной их составляющей - собственно мозаик Пенроуза, элементы которых можно затем заполнить пентагональной мозаикой. Очевидно и другие направления их дальнейшего развития - переход на следующий уровень иерархии мозаик из пентагонов их последующее модульное разбиение на элементы (змеи и наконечники) и образование из них мозаик Пенроуза соответствующего иерархического уровня. В первом случае., очевидно, образуются неупорядоченные на «атомном» уровне (по пентагонам) мозаики $P2$, а во втором - упорядоченные на «атомном» уровне иерархические мозаики, но не упорядоченные на модульном уровне, по сравнению с декагональной иерархической мозаикой (рис.18,*b*).

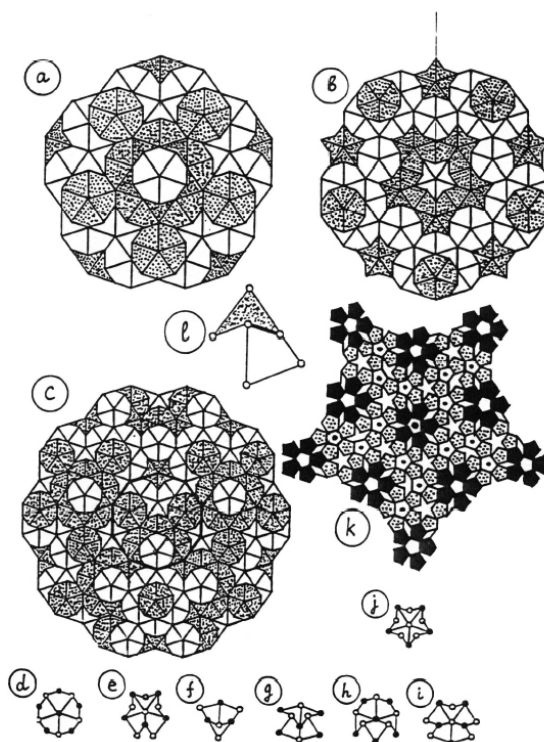


Рис.28. *a-l*. Энантиоморфная неоднородность иерархических бесконечных мозаик Пенроуза $P2$: «солнце» (*a*), «звезда» (*b*) и «колесо» (*c*) из непараллелоугольных модулей; шесть наиболее часто встречающихся комбинаций мозаик $P2$ (*d-i*), реализовавшихся в иерархической мозаике (рис.27,*b*); комбинация элементов «звезда» (*j*) и ее структура из самоподобных непараллелоугольных модулей (*k*); единственная комбинация элементов, иерархической мозаики $P2$ (*l*), в которой изменяется знак энантиоморфизма самоподобных непараллелоугольных модулей.

Иерархические мозаики открывают также путь для создания комбинаторного многообразия на основе модульной неупорядоченности, возникающей вследствие возможности непланигонального (двумерного) и стереоэдрического (трёхмерного) модульных разбиений, структур. Возможно сочетание неупорядоченности на атомном и модульном уровнях, например, при развитии иерархических структур по первому варианту за счёт расширения мозаик Пенроуза ($P2$). Очевидно, подобная модульная (стереоэдры в виде иерархических полиэдров Лавеса) и атомная (при заполнении модульных полостей не икосаэдрическими комплексами, а отдельными атомами) неупорядоченности являются причиной сходства многих свойств, продляющихся в моделях квазикристаллов и металлических стёкол [41].

5.3. Детерминированное эволюционное развитие декагональной модульной иерархической мозаики из пентагонов. Существуют две крайних точки зрения на природу эволюции. Одна из них, широко распространённая, предполагает, что образование новых форм (структур, биополимеров, биологических видов и т.д.) обусловлено случайностью. Другая точка зрения (номогенез) считает, что эволюция идёт на основе закономерностей, системности, а не случайности [63]. Соответственно различается взгляд и на целесообразность эволюции. В первом случае она определяется полезностью вновь обретенных форм, свойств, функций, а во втором - необходимостью, связанной с проявлением глубинных законов эволюционного структурообразования. Поэтому А.А.Любищев [57] выдвинул задачу построения рациональной системы

организмов, в которой форма и структура вытекала бы из некоторых общих принципов и сделала бы возможной создание параметрической или номотетической системы организмов.

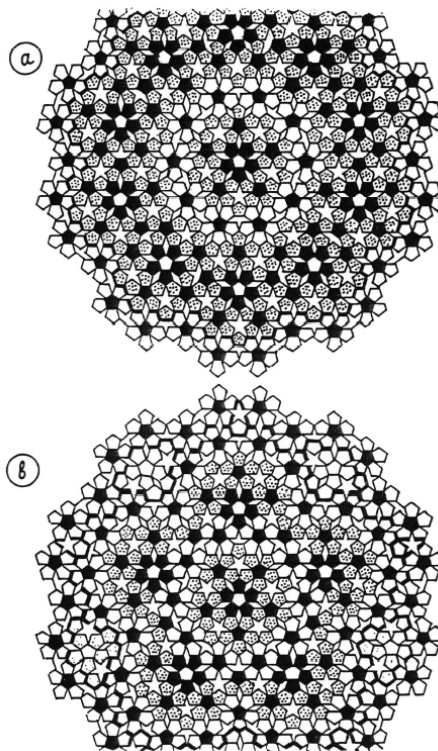


Рис.29,*a,b*. Декагональный элемент V уровня из элементов IV уровня (*a*) и его конвергентное преобразование в пентагональный элемент из тех же элементов IV уровня (*b*).

Не отрицая заметную роль случайного и комбинаторного в эволюционных процессах природного формообразования, среди которых распространены параллелизмы и конвергенция форм, рассмотрим на примере развития иерархической декагональной модульной мозаики (рис.18,*b* и рис.19-21) принципиальную возможность полностью детерминированной эволюции.

Эта декагональная мозаика, единственная из всех рассмотренных иерархических модульных мозаик из пентагонов, построенных по принципу «система систем», имеет конечное развитие. На схеме модульного строения этой мозаики (рис.18,*b*) дуга в виде толстой пунктирной линии соответствует положению критического уровня в развитии природных систем, равного $e^3 \approx 20.085$ в единицах измерения данной системы - диагонали исходного модуля [58]⁶. На том же рис.18,*b* штриховкой выделена область этой мозаики, которую в принципе нельзя заполнить без нарушения локальных правил ее сборки, если эту мозаику собирать по иерархическому принципу «система систем», по которому единицей последующего иерархического уровня становится структура предыдущего уровня. Эта незаполняемая зона, расположенная ниже критического уровня, показана в верхней

⁶ Развитие любой системы не может идти все время равномерно, через какое-то время происходит изменение ритма ее развития, связанное с изменением уровня иерархии развития. На экспериментальном материале космологии, геологии, палеонтологии, биологии и физики установлена закономерность расположения критических уровней в иерархии ритмов систем, которым соответствует иерархия критических уровней основных, определяемая геометрическими прогрессиями, принадлежащими последовательностям степенно-показательных функций числа Непера e [58].

части на рис.21,*a*, а её контур, определяемый контурами структурных элементов предыдущего уровня иерархии, выделен отдельно на рис.21,*b* и не должен нарушаться при заполнении. Единицей измерения критического уровня этой иерархической модульной системы служит длинная диагональ исходного трипараллелегонального модуля из шести пентагонов (рис.15,*a*). Эту единицу можно также выразить и в единицах измерения исходного элемента (пентагона). Длинная диагональ исходной модульной петли равна $3.603a_0$ где a_0 - ребро исходного пентагона.

Существование критического уровня в декагональной иерархической мозаике, характерного для всех эволюционных процессов развития, очевидно, обусловлено одной замечательной особенностью «золоточисленной» метрики этой мозаики. Все мозаики Пенроуза ($P1, P2, P3$) можно разбить на пять систем полос Аммана S и L ; приём ширина этих полос, проведённых через все стороны исходных элементов, мозаики, относится как $1 : \tau_0$. Установлено жёсткое ограничение на порядок чередования полос во всех пяти самосогласующихся системах: никакие последовательности (из букв L и S) не могут содержать комбинации SS и LLL [59]. Расстояния между окружностями (δ_n) на рис.18,*b*, соответствующими иерархическим элементам, равны для V-VII уровней $(2R_n \sin 18^\circ - 2R_{n-2})$ для чётных значений n и $(2R_n \sin 18^\circ \times \cos 18^\circ - 2R_{n-2})$ для нечётных n , где n - порядок уровня иерархии, а R_n - расстояние от общего центра мозаики до центра структурного элемента соответствующего уровня. $R_n = (\tau + 2)(\tau^2 + 1)^{(n-1)/2} \times 3.603a_0 = (\tau^2 + 1)^{(n+1)/2} \times 3.603a_0$ (рис.15,*a* и рис.19), где a_0 - ребро исходного пентагона мозаики (I уровень). В соответствии со схемой на рис.18,*b*, на которой показаны радиусы (R_n), начиная с III уровня, зазор (δ_4) между структурными единицами IV уровня равен $(2R_3 \cos 18^\circ) \times 2 \sin 36^\circ - 2R_3 = 0.118R_3$ где $R_3 = (\tau + 2) \times 3.603a_0 = 13.03a_0$ (рис.15,*a*), а $\delta_4 = 1.53a_0$. Зазоры между субъединицами (элементами) других иерархических уровней равны: $\delta_5 = 1.613a_0$, $\delta_6 = 2.918a_0$ и $\delta_7 = 5.846a_0$. Зазоры между субъединицами IV и V уровней ($1.613a_0$ и $1.53a_0$) с достаточной точностью соответствуют суммарной толщине полос L и S и формуле LS : $0.951a_0 + 0.587a_0 = 1.538a_0$. Зазор VI уровня ($2.918a_0$), показанный стрелками в заштрихованной области на рис.18,*b*, почти соответствует формуле $LS2S$ ($3.076a_0$). Фрагменты структуры этих зазоров встраиваются в нормальную последовательность чередования полос в мозаике: L между SL и SL , S между L и LS , а LSL между SL и LS . Зазор в VII уровне иерархии ($5.846a_0$), находящемся за критическим уровнем e^3 (рис.18,*b*), с достаточной, точностью соответствует двум вариантам набора полос; $3L 5S$ ($5.788a_0$) и $5L 2S$ ($5.93a_0$). Набор $3L5S$ нельзя разбить тремя буквами L так, чтобы в нём не осталось запрещенного сочетания букв SS . Другой возможный набор $5L2S$ разбивается двумя буквами S на разрешённые комбинации $LLSLSLL$ или $LLSLLSL$, но их нельзя вставить в нормальную последовательность между буквами LL и LS . Из всех возможных перестановок букв в комбинациях $3L5S$ и $5L2S$, соответствующих зазору δ_7 за критическим уровнем, существует только одна комбинация $LLSLLSL$. Её можно вставить в нормальную

последовательность между буквами S и L , но этого недостаточно для согласования этого ряда с остальными четырьмя в системе пентагрида, если границы этой области жёстко фиксированы границами структурных элементов предыдущего уровня, как на рис.21,*b*. Именно в этих зазорах между целыми субъединицами иерархических систем, собираемых по принципу «система систем», может произойти катастрофа, соответствующая критическому уровню, вследствие несогласования полос Аммана во всей иерархической мозаике.

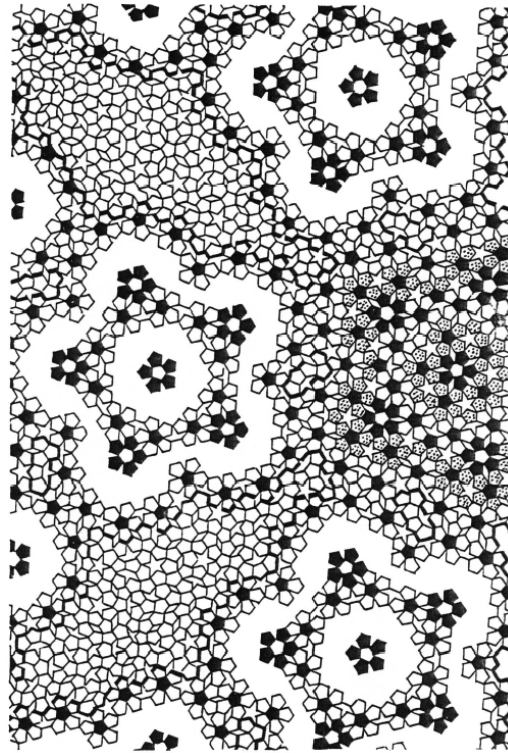


Рис.30. Фрагмент элемента II уровня новой ветви эволюционного дерева из $(5+1)$ пентагонов, образовавшихся из элементов V уровня предыдущей ветви.

Вследствие существования критических уровней эта иерархическая система не может развиваться бесконечно и «прямолинейно». В её субъединицах возможны конвергентные изменения внутреннего строения иерархических элементов различных уровней, начиная с IV, при сохранении их внешней формы и «атомной» структуры. Эти преобразования делают возможным дальнейшее бесконечное развитие этих элементов, но уже в другой ветви эволюционного дерева без привлечения комбинаторики. На рис.29,*a,b* попарно конвергентное преобразование иерархического декагонального элемента мозаики IV уровня (по элементам III уровня), сохраняющее без изменения его внешнюю форму и «атомное» строение, и позволяющее превратить этот преобразованный элемент с общей симметрией C_{5v} (по тем же элементам III уровня) в исходный элемент другой дивергентной ветви (рис.30), развивающееся в дальнейшем по тому же эволюционному закону (рис.18,*b* и 19-21).

На рис.30 показаны фрагменты четырёх пентагонов, образующих элемент II уровня из $(5+1)$ таких пентагонов боковой ветви эволюционного дерева, ответвившейся от его ствола из его IV иерархического элемента. Ромбы модульных петель этой структуры заполняются элементарными пентагонами (рис.30), причём в этих структурах возможен процесс их упорядочения. Видно, что правая модульная полость (иерархический ромб)

Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии
значительно более упорядочена, чем левая. Это соответствует общепринятым моделям саморегуляции эволюционирующих систем за счёт структурных изменений в специальных областях системы, не затрагивающих существа всей структуры систем в целом [64].

Заключение

1. Главная задача, поставленная в этой работе - образование регулярных параметрических, но некристаллических структур исключительно на основе групп симметрии без применения комбинаторики. Новое понятие «модуль», более общее, чем решётка, позволило создать детерминированные иерархические модульные структуры, в которых одновременно развиваются иерархические модульные петли и иерархические структурные элементы в их вершинах. Необходимым условием реализации иерархических структур, в которых несоразмерные части объединяются в целое, является общая «золоточисленная» метрика всех частей иерархической системы. Вследствие этого модульное обобщение кристаллографии возможно только для структур атомов, чья симметрия является либо икосаэдрической, либо ее некристаллическими подгруппами (энантиоморфной тетраэдрической /без плоскостей симметрии/ и пентагональной).

2. Алгоритм образования иерархических модулей и структурных элементов оказался общим для всех трёх ветвей модульного обобщения кристаллографии:

а) исходный модуль выделяется однозначно (для трёхмерных структур из общей системы модулей, производной от общего R -модуля плотнейшей кристаллической упаковки шаров, а для мозаик - как трипараллелогональная модульная петля кристаллической решётки из пентагонов);

б) образование структурных элементов последующих уровней иерархии путём «комплексного двойникования» модулей по соответствующим сплетениям групп симметрии;

в) образование из этих элементов рёбер модульных петель следующего уровня (в трёхмерных структурах из кристаллических стержней, а в мозаиках - на длинных диагоналях ди- и трипараллелогональных петель предыдущего уровня);

г) детерминированное заполнение полостей иерархических модульных петель элементами предыдущих уровней с учётом орбит групп симметрии иерархических структурных элементов в вершинах петель (m - в мозаиках и D_{5d} - в икосаэдрических структурах). Именно по этой причине только тетраэдрические модульные иерархические структуры образуют идеальные фракталы, модульные полости которых нельзя таким образом заполнить элементами предыдущего уровня.

3. На каждом иерархическом уровне во всех трёх ветвях обобщения возможно образование иерархических кристаллических структур.

4. Условием, системной самоорганизации иерархических модульных структур (за счёт ближнедействующих сил межатомного взаимодействия в виде соответствующего «бинарного параметра») является самоподобие иерархических структурных элементов, как по геометрии, так и по симметрии. Сплетения групп симметрии делают возможным циклическое повторение симметрии центральной (активной) группы (T, C_{5v}, I_h) во всех трёх ветвях модульного обобщения кристаллографии. Однако геометрическое самоподобие структурных элементов на всех уровнях иерархии возможно только в тетраэдрических

модульных структурах и в мозаиках, так как тетраэдр и пентагон взаимосамодуальны. Икосаэдр и пентагондодекаэдр не взаимосамодуальны. Иерархическое развитие элементов структуры икосаэдрического квазикристалла возможно до первого проявления несамодуальности в геометрии икосаэдра и пентагондодекаэдра (5^{12}) при определенном циклическом повторении икосаэдрической симметрии иерархических элементов. В дальнейшем элементы структуры, квазикристалла уже не могут развиваться иерархически вследствие нарушения геометрического самоподобия, и он начинает расти, как решётка. Всё иерархическое развитие структурных элементов икосаэдрического квазикристалла можно представить в виде последовательности: атом (I_h) $\rightarrow D_{5h}$ -модуль политопа $\{3,3,5\} \rightarrow I_h, D_{3h}$ – и T_d -элементы \rightarrow стержень ($T_d - D_{3h} - T_d$) с симметрией $p\bar{6}m2 \rightarrow 5^{12}$ -модуль (I_h) $\rightarrow R$ -ячейка кристаллической решетки газогидратов II типа).

Рассмотренная схема строения квазикристалла соответствует его предельно упорядоченному состоянию – кристаллическому аппроксиманту из параллелоэдрических модулей, соответствующих R -решетке.

Реальной структуре квазикристаллов, очевидно, соответствует непараллелоэдрическое (стереоэдрическое) модульное разбиение, при котором исчезает решетка, но сохраняются модули в аперiodической структуре.

В обычных и иерархических двумерных $P2$ мозаиках, образованных тайлами типа «змеи» и «наконечника», являющихся непараллелогональными модулями, также возможно как параллелогональное (решеточное) разбиение (рис.26,*a,b*), так и аперiodическое непараллелогональное (рис.27,*a,b*).

5. Системный характер модульных структур наблюдается в проявлении принципиально новых свойств, которые отсутствовали в субъединицах, образующих иерархическую структуру. Например, 12 спиралей (30/11) из тетраэдрических атомов образуют T -элемент (симметрия $T-23$), являющийся фрактальным аналогом тетраэдрических атомов. Качение T -элементов (бинарная симметрия C_2) по прямой образует ($p6_322$)-стержни, в которых три спирали (30/11) образуют трёхрядную спираль с осью, параллельной оси стержня (рис.8,*a*).

Циклическое повторение (по симметрии и геометрии) самоподобия в иерархических трехмерных тетраэдрических структурах и двумерных мозаиках из пентагонов вполне соответствует нашим представлениям об эволюционном развитии систем по спирали.

На примере декагональной мозаики (рис.18,*b* и 19-21) удалось показать:

а) проявление критических уровней развития [58], объясняющих причину стадийности при эволюционном развитии;

б) также специфические свойства эволюционных систем, как дивергенция и конвергенция, а также возможность управления этими системами путем слабых воздействий [4].

6. Симметрия сплетений в иерархических структурах имеет приблизительный характер, но именно эти незначительные отклонения от фиксированных положений правильных систем точек позволяют реализовать иерархические структуры по принципу «система систем». Вследствие приблизительной симметрии иерархических структур, в них, в отличие от кристаллов, неизбежны напряжения, и поэтому для их образования необходимо затрачивать энергию. Зато при их разрушении энергия выделяется, и иерархические структуры могут аккумулировать энергию в виде упругих напряжений.

7. Принципиальная возможность образования «модульного беспорядка» на различных иерархических уровнях, показанная на иерархических разбиениях Пенроуза (рис.26-28), позволит понять детерминизм комбинаторных иерархических структур, в том числе и эволюционирующих. В таких разбиениях проявляется новый тип структурного разупорядочения модульных структур, в которых не образуются решёточные дефекты⁷, и сохраняется целостность иерархических элементов.

8. Тетраэдрические иерархические модульные фрактальные структуры может образовывать только вода и *silica*, вследствие особенностей их стереохимии они могут в значительной степени релаксировать неизбежные напряжения в этих структурах. Такие структуры связанной воды могут быть возможными матрицами в биологической самоорганизации всех уровней [6-9,40]. Неиерархические тетраэдрические модульные структуры (отрицательная кривизна) являются возможной моделью аморфного строения алмазоподобного углерода, кремния [4], *silica*, мышьяка, а также кооперативных солитоноподобных бимодульных дефектов совершенных кристаллах [10,11].

9. Перспектива дальнейшего развития модульной концепции связана:

- а) с изучением возможности детерминированного образования комбинаторных модульных структур;
- б) с установлением взаимосвязи модульной модели квазикристаллов как с общепринятыми, так и специальными проекциями n -мерных структур на евклидово пространство.

Для этого имеет смысл рассмотреть возможность заполнения иерархических модульных петель качения в недекорированных мозаиках (раздел 5) тайлами, декорированными по *Hard Local Matching Rules* [59]. По аналогии с фрактальным иерархическим строением тетраэдрических модульных структур из стержней $p_{6,22}$ качения T -элементов – фрагментов политопа $\{240\}$, в малом совпадающим с R^3 -пространством, иерархические модульные петли из декорированных пентагонов также могут быть вложены в R^3 -пространство.

Литература

1. Делоне Б.Н., Долбиллин Н.П., Штогрин М.И., Галиулин Р.В. Локальный критерий правильности системы точек // Докл. АН СССР, 1976, 227:1, 19–21.
2. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. Москва: Мир, 1969. 592 с.
3. Ishii Y. Propagating local positional order in tetrahedrally bonded system // Acta Crystallogr. Sect. A, 1988, v. 44, part 6, p. 987–998.
4. Бульенков Н.А. Модель диспирационной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // Доклады Академии Наук СССР, 1985, том 284, № 6, с. 1392-1396.
5. Liebau, F. / in The Physics and Technology of Amorphous SiO₂ (R. A. Devine, ed.), Plenum Press, New York, London, 1988, 15-35.
6. Бульенков Н.А. Периодические диспирационно-модульные алмазоподобные структуры «связанной воды» - возможные конструкции, определяющие

⁷ Точечного и линейного типов (вакансии, междоузлия и дислокации разных типов).

- Н.А.Бульенков. Три возможные ветви детерминированного модульного обобщения кристаллографии
конформацию биополимеров в структурах их гидратов // Кристаллография, 1988,
том 33, №2, с.424-444.
7. Bulienkov, N.A. Symmetry Of Dispirational-Modular Twisted Diamond-like Structure Of Ideal «Quasicrystal» and Fractals / Abstr. XIIth Europ. Cryst. Meeting, Moscow, 1989, vol. 1, p. 49.
 8. Бульенков Н.А. Самоорганизующиеся триплетные структуры идеальных фракталов «связанной» воды с симметрией D_3 и T // Кристаллография, 1990 том 35, №1, с.147-154.
 9. Бульенков Н.А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика, 1991 том 36, № 2, с. 181-243.
 10. Бульенков Н.А., Крапошин В.С. Модульный подход к проблеме квазикристаллов // Письма в «Журнал технической физики», 1993, том 19, №23, с. 1-7.
 11. Бульенков Н.А. Кооперативный (бимодульный) механизм образования различных преципитатов в бездислокационном кремнии // Доклады Академии Наук СССР, 1986, том 290, №3, с.605-610.
 12. Осипьян Ю.А., Негрий В.Д., Бульенков Н.А. Особенности люминесценции и новый тип конфигурационных дефектов в пластически деформированных кристаллах CdS // Известия АН СССР. Серия физическая, 1987, том 51, №9, с.1458-1464.
 13. Bragg, W. L., West G., The Structure of Certain Silicates / Proc.Roy.Soc., (London) 1927, vol. 114 A, 450-463.
 14. Pauling, L. The Principles Determining the Structures of Complex Ionic Crystals // J. Amer. Soc., 1929, vol. 51, 1010-1019.
 15. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд-во АН СССР, Москва 1947.
 16. Галиулин Р.В. Кристаллографическая геометрия. Наука, Москва, 1984.
 17. Бернал Дж.Д. О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография, 1962, т.7, вып.4, с.507-519.
 18. Harris, W. P. Disclinations // Sci. Amer., 1977, N12, 130-145.
 19. Гончаров А.Ф. Устойчивость алмаза при высоких давлениях // Успехи физических наук 1987, Том 152, вып. 2, 317-332.
 20. Бернал Дж.Д. Вода, ее роль в кристаллических веществах // Успехи химии, 1956, XXV, N5, 643-661.
 21. Coxeter, H.S.M. Regular Complex Polytopes. Cambridge University Press, London, 1974.
 22. Koptsik, V.A. and Talis, A.L. Supersymmetry of Molecular Modulated Crystals / Group Theoretical Methods in physics, (A. M. Markov and V. I. Man'ko, eds.) 1986, vol. 1, 527-548, Москва: Наука.
 23. Moseri, R., Vincenzo, D. P., Sadoc, J. F. and Brodsky, M. H. Polytope Model and the Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors // Phys.Rev., B, 1985, vol. 32, N6, 3974-3999.
 24. Никулин В.В., Шафаревич И.Р. Геометрии и группы Москва, Наука, 1983.
 25. Bernal, J. D. The Origin of Life. Wildenfeld and Nicolson, London, 1967.
 26. Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов Москва, Наука, 1949.

27. Вайнштейн Б.К., Тепляков А.В. О кристаллических упаковках белковых молекул // Кристаллография, 1990, том 35 №3, 710-717.
28. Carter, D.C., He, X.-M., Munson, S.H., Twig, P.D., Gernet, K.M., Broom, B., Miller, T.J. Three-Dimensional Structure of Human Serum Albumin // Science 1989, vol. 244, N 4909, 1195-1198.
29. Perutz, M. F. Preparation of the Haemoglobin Crystals // J. of Cryst. Growth, 1968, vol. 2, N1, 54-56.
30. Duggleby, H.J., Tolley, S.P., Hill, C.P., Dobson, E.J., Dobson, D. and Moody, P.C.E. Penicillin Acylase has Single-Amino-Acid Catalytic Center // Nature, 1995, vol.373, N 6511, 264-268.
31. King, M.V., Bello, J., Pignatoro, E.H. and Harker, D. Crystal Forms of Bovine Pancreatic Ribonuclease Some New Modifications // Acta Crystallogr., 1962, vol. 15, part 2, 144-147.
32. Vainstein, B.K., Melik-Adamyanyan, W.R., Barynin, V.V., Grebenko, A.J. and Borisov, W.V. Three-dimensional Structure of Catalase from *Penicilium Vitale* at 2Å Resolution // J. Molec. Biol., 1986, vol. 188, N1, 63-72.
33. Glover, J. M., Harrison, S. C. Crystal Structure of the Heterodimeric bZip Transcription Factor c-Fos-c-Jun Bound to DNA // Nature, 1995, vol. 373, N6312, 257-260.
34. Bragg, K., Otwinowsky, Z., Hedge, R., Boisvert, D., Horwich, A.L. and Sigler, P.B. The Crystal Structure of Bacterial Chaperonin GroEL at 2.8Å // Nature, 1994, vol. 371, N 6498, 578-586.
35. McDermot, G., Prince, S.M., Freer, A.A., Papir, M.Z., Cogdell, R.J. and Isaacs, N.W. Crystal Structure of an Integral Membrane Light-harvesting Complex from Photosynthetic Bacteria // Nature, 1995, vol. 374, N6522, 517-520.
36. Allaire, M., Chernaia, M.M., Malcolm, B.A. Рycomoviral 3C Cysteine Proteinase have a Fold Similar to Chymotrypsin-like Serine Proteinases // Nature, 1994, vol.369, N 6475, 72-76.
37. Вайнштейн В.Б., Инденбом Л.М., Фридкин В.М. Современная кристаллография. Том 2. Структура кристаллов Москва, Наука, 1979, 360.
38. Grimes, J., Basak, A.K., Roy, P. and Stuart, D. The Crystal Structure of Bluetongue Virus VP7 // Nature, 1995, vol. 373, N 6516, 167-170.
39. Мелик-Адамян В.Р. Кристаллизация белков // Кристаллография, 1975, том 20, №3, 687-696.
40. Бульенков Н.А. Параметрические фрактально-триплетные структуры «связанной» воды в виде замкнутых поверхностей и возможность надмолекулярной самосборки на них капсул вирусов // Кристаллография, 1990, том 35, № 1, 155-159.
41. Hogle, J.M., Chow, M. and Filman, D.J. Three-dimensional Structure of Poliovirus at 2.9 Å // Science 1985, vol. 229, N 4720, 1358-1365.
42. Калугин П.А., Китаев А.Ю., Левитов Л.С. Al₈₆Mn₁₄ – *a* шестимерный кристалл // Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 119-122.
43. Sheng, Q. and Elser, V. Quasicrystalline Minimal Surfaces // Phys.Rev. B., 1994, vol. 49, N14, 9977-9980.
44. Henley, C. L. Cell Geometry for Cluster-based Quasicrystal Models // Phys.Rev., B, 1991, vol. 43, N 1, 993-1020.

45. Pauling, L. Icosahedral and Decagonal Quasicrystals / in: Aperiodicity and Order (Jaric V. Marko, ed.), vol. 3, Academic Press, 1989, 137-162.
46. Маэно Н. Наука о льде. Москва:Мир, 1988, 229 с.
47. Бульенков Н.А., Цирлин М.С. Анализ реакций во внутренних слоях боросилицидных покрытий на молибдене // Доклады Академии Наук СССР, 1985 том 281, №2, 364-367.
48. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз. Москва: Металлургия, 1971. 531 с.
49. Шубников А.В. Симметрия и физические свойства пирамид роста // Кристаллография, 1961, том. 6, № 3, 319-322.
50. Socolar J.E.S. and Steinhardt P.J. Quasicrystals II, Unit-cell Configuration // Phys. Rev. B. 1986, vol. 34, N 2, 617-647.
51. Mackey A.L. Periodic Minimal Surfaces // Nature, 1985, vol. 314, N5997, 604-606.
52. Паулинг, Л. Природа химической связи. Москва-Ленинград: Госхимиздат, 1947, 440 с.
53. Маккей А.Л. De Nive quinquangula – о пятиугольных снежинках // Кристаллография. 1981. Т. 26. Вып. 6, 910-919.
54. Liebau, F. Structural Chemistry of Silicates. Springer, Berlin, Heidelberg, N-Y, Tokyo, 1985.
55. Шевелев И.Ш., Марутаев М.А., Шмелев И.П. Золотое сечение: Три взгляда на природу гармонии. Москва: Стройиздат, 1990, 342.
56. Аракелян Г. Б. Числа и величины в современной физике. Ереван: Издательство АН Армянской ССР, 1989, 299.
57. Любищев А.А. Проблемы формы, систематики и эволюции организмов. Москва: Наука, 1982, 278 с.
58. Жирмунский А.В., Кузьмин В.И. Критические уровни в развитии природных систем. Ленинград: Наука : Ленингр. отд-ние, 1990, 222.
59. Gardner, M. Penrose Tiles to Trapdoor Ciphers / W. H. Freeman and Company, New York, 1989.
60. Grunbaum, B. and Shepard, G.S. Tiling and Patterns. Freeman, New York, 1987.
61. Conway, J.H. and Sloane, N.J.A. Sphere Packing, Lattice and Groups. Springer, New York, Berlin, Heidelberg, London, Paris, Tokyo, 1988.
62. Stephens, P.W. and Goldman, H.J. The Structure of Quasicrystals // Scientific American, 1991, N 6, 14-21.
63. Берг Л.С. Труды по теории эволюции. 1922-1930 Л.: Издательство Наука, 1977.
64. Thom R. The Dynamic Theory of Morphogenesis / in the Collection Towards a Theoretical Biology I Prolegomena (C.H. Waddington, ed.) Aldine, Birmingham 145-164, 1968.