

*Труды XIII Всероссийской (с международным участием)
научной школы «Математические исследования
в естественных науках»*

Апатиты, 17-18 октября 2016 г.



*Геологический институт КНЦ РАН
Российское минералогическое общество
Кольское отделение и Комиссия по истории*

*Труды XIII Всероссийской
(с международным участием) научной школы
“Математические исследования
в естественных науках”*



Апатиты, 17-18 октября 2016 г.

УДК 548.12 + 549.21
ISSN 2074-2487

Математические исследования в естественных науках. Труды XIII Всероссийской (с международным участием) научной школы. Апатиты, Геологический институт КНЦ РАН, Кольское отделение и Комиссия по истории РМО, 17-18 октября 2016 г. / Научн. ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во К & М, 2016. - 196 с.

В сборнике представлены материалы XIII Всероссийской (с международным участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках», состоявшейся в Геологическом институте КНЦ РАН, г. Апатиты, 17-18 октября 2016 г. при поддержке Кольского отделения и Комиссии по истории Российского минералогического общества. В секциях «Математика, кристаллография», «Геология, геофизика» и «Химия, биология» были представлены около 20 докладов, которые вошли в этот сборник. Издание представляет интерес для геологов широкого профиля и студентов геологических специальностей.

Научное издание рекомендовано к печати Учёным советом Геологического института КНЦ РАН и Советом Кольского отделения РМО.

Электронная версия: <http://geoksc.apatity.ru>

Научный редактор: проф., д.г.-м.н. Ю.Л. Войтеховский
Компьютерный дизайн: Л.Д. Чистякова, Н.А. Мансурова
Фоторепортаж: Н.А. Мансурова, Ю.Л. Войтеховский

Фото на обложке: Г.С. Иванов

© Коллектив авторов, 2016

© Российское минералогическое общество, Кольское отделение и Комиссия по истории, 2016

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

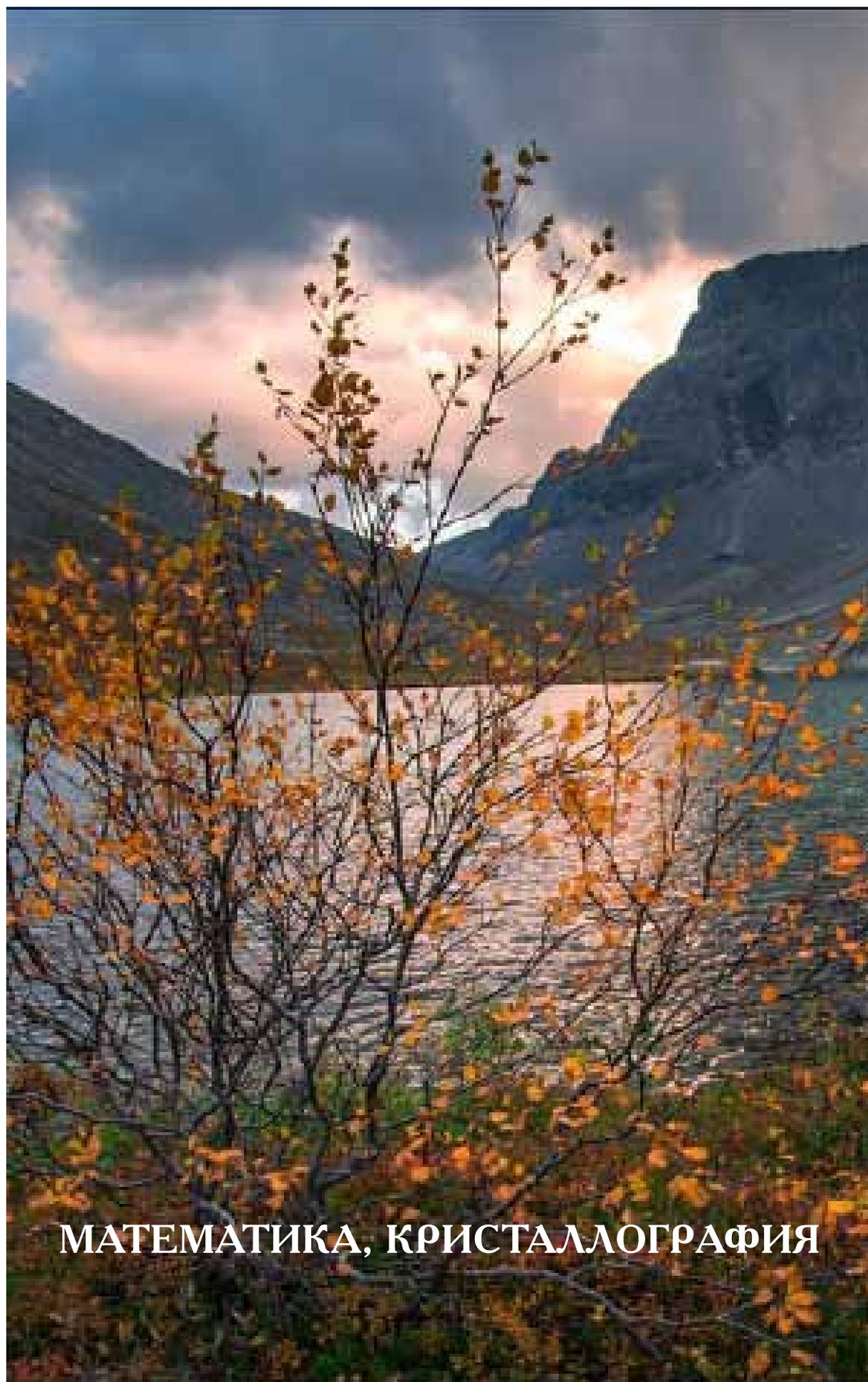
17-18 октября 2016 г. в Геологическом институте КНЦ РАН при информационной поддержке Кольского отделения и Комиссии по истории РМО прошла XIII Всероссийская (с международным участием) научная школа «Математические исследования в естественных науках». Очно и заочно в ней приняли участие сотрудники академических институтов и университетов из Апатитов, Благовещенска, Владимира, Екатеринбурга, Мирного, Москвы и Томска, а также Днепропетровска, Киева (Украина) и Кишинёва (Молдова). Тем самым школа подтвердила свой статус.

По традиции, основное внимание участников было направлено на поиск универсальных математических подходов к решению широкого круга задач в естественных науках. В этом году в разных геолого-геофизических, петрографо-минералогических и медико-биологических контекстах обсуждались категории порядка, структуры, модели, статистического тренда... В предлагаемом сборнике статьи разделены на три секции: Математика, кристаллография; Геология, геофизика; Химия, биология. К сожалению, в нём не отражена завершившая школу интересная дискуссия.

Техническая новинка этого года – пленарный скайп-доклад В.С. Макарова «О полуправильных многогранниках пространства Лобачевского». Мы используем эту возможность и впредь ввиду невозможности финансовой поддержки всех желающих принять участие в школе. А всё же жаль... Разве можно заменить чем-либо живую дискуссию, писание мелом по доске и – после чашки кофе – новый мозговой штурм, как это продемонстрировали Н.Ю. Ероховец (МИ РАН, Москва) и Д.Г. Степенщиков (ГИ КНЦ РАН, Апатиты), обнаружившие, что занимаются одной проблемой?

Надеюсь, сборник будет полезен не только авторам статей, но и широкому кругу естествоиспытателей, особенно молодым учёным, пытающимся читать «книгу природы, написанную на языке математики». Приглашаю к участию в XIV Всероссийской (с международным участием) научной школе «Математические исследования в естественных науках», которая состоится в Геологическом институте КНЦ РАН примерно в то же время в 2017 г. Оргкомитет учтёт пожелания о формировании секций по актуальным направлениям науки и приглашению пленарных докладчиков.

Войтеховский Ю.Л., д.г.-м.н., профессор,
директор Геологического института КНЦ РАН,
вице-президент, председатель Кольского отделения,
Комиссии по истории, почётный член РМО



МАТЕМАТИКА, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УПОРЯДОЧЕНИЕ ВЫПУКЛЫХ ПОЛИЭДРОВ И АЛГОРИТМ Е.С. ФЕДОРОВА

Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

Предложен способ именованя любого выпуклого полиэдра в виде числа-кода, по которому он восстанавливается однозначно. Многообразие выпуклых полиэдров строго упорядочено по именам. А именно, с ростом n классы n -акров следуют друг за другом без перекрытий. Показано, что при упорядочивании n -акров по тах именам в каждом классе непростые формы следуют за простыми. Найдена связь упорядочения с алгоритмом Е.С. Фёдорова генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров.

Введение

В работах [2, 3, 5-12] перечислены все комбинаторные типы выпуклых 4- ... 12-эдров и простых (в каждой вершине сходятся ровно 3 грани) 13- ... 16-эдров. Каждый тип охарактеризован не только порядком группы автоморфизмов (п.г.а., числом переименований вершин, сохраняющих их смежность), но и точечной группой симметрии (т.г.с.). Это делает результаты применимыми в кристаллографии. При этом установлены обескураживающие факты. Во-первых, с ростом n доля комбинаторно асимметричных (примитивных триклинных) выпуклых n -эдров (а также n -акров, т.е. n -вершинников – в силу дуальности, сохраняющей симметрию) в их полном многообразии монотонно стремится к 100 %. Среди 12-эдров (6384634) их 6336013 (99.238 %), среди простых (в каждой вершине сходятся три ребра / грани) 16-эдров (17490241) их 17411448 (99.550 %). Тем самым обоснована проблема: найти способ описания выпуклых полиэдров, не использующий т.г.с. Примитивный вид симметрии триклинной сингонии (п.г.а. 1, т.г.с. 1), относительно которого теория симметрии расписывается в беспомощности, связывает классическую кристалломорфологию с комбинаторно-геометрической теорией выпуклых полиэдров.

Это перекликается с отмеченной А.П. Хомяковым «кубо-триклинной инверсией» в открытии новых минеральных видов и, возможно, фиксирует соответствие природных кристаллических полиэдров фундаментальной характеристике евклидова пространства. Во-вторых, указанием набора граней и т.г.с. комбинаторный тип полиэдра в общем случае не фиксируется. Его лучшим описанием остаётся изображение, например, в проекции на одну из граней. Это ставит задачу однозначного и конструктивного описания любого выпуклого полиэдра, позволяющего по имени восстановить его комбинаторный тип. А поскольку асимптотически «почти все» они комбинаторно асимметричны, то по сути речь идёт о позитивном (без отрицающего «а») определении свойства, называемого асимметричностью.

Как назвать выпуклый полиэдр?

Простейший выпуклый полиэдр – тетраэдр (симплекс). Его комбинаторный тип следует из имени. Но следует не с очевидностью, позволяющей нарисовать его рёберный граф из имени, а из дополнительного знания геометрии пространства. С ростом числа граней комбинаторное разнообразие полиэдров быстро растёт: 5-эдров – 2 (3-гранная призма и 4-гранная пирамида), 6-эдров – 7 (3 имеют имена: куб, 3-гональная бипирамида, 5-гранная пирамида), 7-эдров – 34, 8-эдров – 257, 9-эдров – 2606, 10-эдров – 32300, 11-эдров – 440564, 12-эдров – 6384634 и т.д. С ростом числа граней всё меньше полиэдров имеют имена. Асимптотически «почти все» они безымянны. Имена есть лишь у специфических форм, например, у полиэдров Платона, Архимеда, Каталани. В кубической сингонии приняты «конструктивные» имена: тригон-трететраэдр, тетрагон-трететраэдр, пентагон-трететраэдр, тригон-гексатетраэдр, тригон-гексоктаэдр и т.д. Чтобы сконструировать эти формы, нужно знать алгоритм. Так, тригон-гексоктаэдр означает, что над каждой гранью октаэдра надстроена «пирамидка» из шести (гекс) треугольников (тригонов). Этот 48-эдр – самый многогранный среди простых форм кубической сингонии и, по-видимому, самый симметричный среди выпуклых 48-эдров. Из сказанного следует, что данная область знания математиками систематически не охвачена. А в кристаллографии она содержится в самой «поверхностной» (занятой описанием поверхности кристаллов) части – кристалломорфологии.

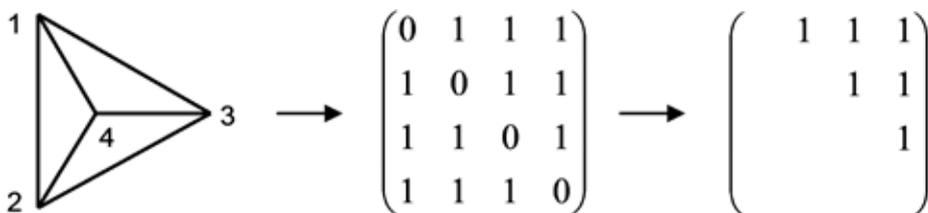


Рис. 1. Построение имени тетраэдра через матрицу смежности.

Между тем, почти очевиден способ численного описания полиэдра. Рассмотрим рёберный граф тетраэдра (рис. 1). Нумеруем его вершины. Из-за его высокой симметрии и малого числа вершин все нумерации эквивалентны. Строим матрицу смежности, симметричную относительно диагонали, заполненной нулями. Для определённости, оставим верхний треугольник, который выпишем построчно. Полученный двоичный код и есть имя тетраэдра, оно короче в десятичной системе:

$$111111 = 10^5 + 10^4 + 10^3 + 10^2 + 10^1 + 10^0 \rightarrow 2^5 + 2^4 + 2^3 + 2^2 + 2^1 + 2^0 = 63.$$

Ясно, что по нему тетраэдр восстанавливается однозначно: переводим имя из десятичной системы в двоичную, заполняем верхний треугольник матрицы смежности (снизу вверх), достраиваем её, рисуем по ней рёберный граф. Заметим, что предложенная форма описания рассматривает полиэдр как полиакр.

Сколько имён у n -акра?

Для полиэдра с большим числом вершин при их различных нумерациях получаются различные матрицы смежности и имена. Для 5-акров возможны $5! = 120$ нумераций вершин. Но 4-гранная пирамида имеет т.г.с. $4m^3$, п.г.а. 8. Поэтому неэквивалентных нумераций вершин и имён у неё будет $120 : 8 = 15$ (рис. 2). Для 3-гональной бипирамиды (второй возможный 5-акр, т.г.с. $-6m^2$, п.г.а. 12) число имён равно $120 : 12 = 10$. Рассуждение обобщается в виде **утверждения**: у n -акра $n! / p$ имён, где p – п.г.а. (Для тетраэдра с т.г.с. $-43m$, п.г.а. 24 получим: $n! / p = 4! / 24 = 1$ – единственное имя).

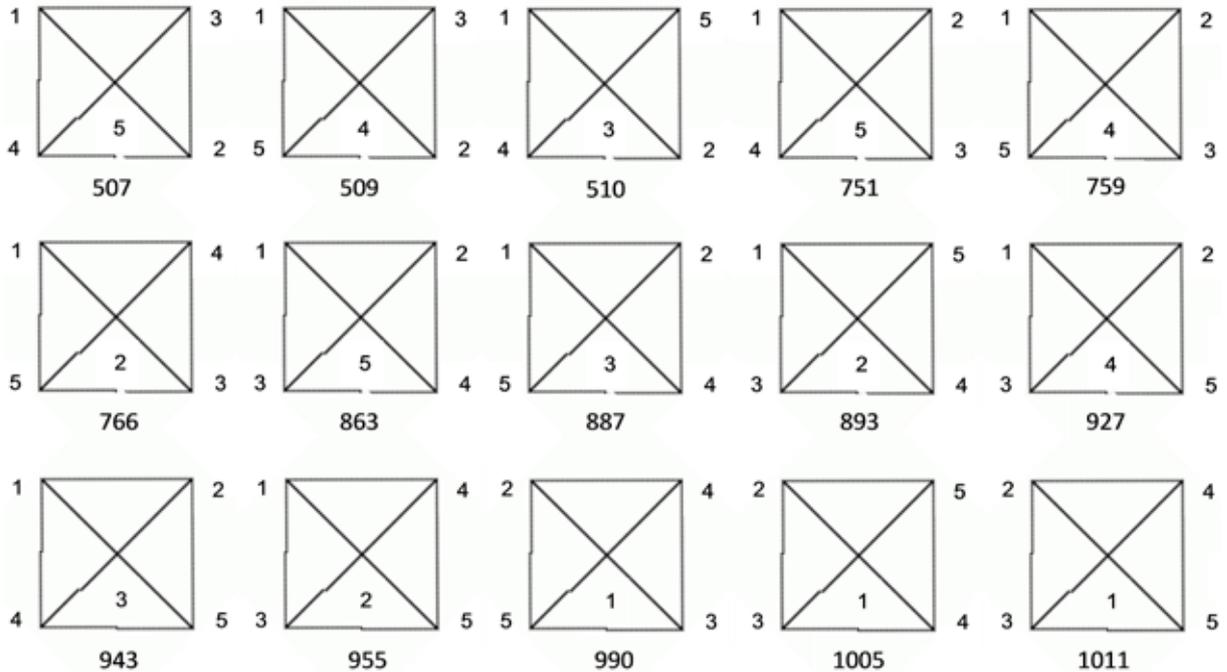


Рис. 2. 15 имён 4-гранной пирамиды, упорядоченные по возрастанию, и соответствующие нумерации вершин.

Из общего правила следует, что у комбинаторно асимметричных n -акров ($p = 1$) число имён равно $n!$. Результат интересен тем, что выражает свойство асимметричности полиэдра (полиакра) не через отрицание (отсутствие) симметричности, а через независимую характеристику (число вершин) и процедуру построения матрицы смежности, не требующую теоретико-групповых операций. В указанном смысле асимметричный полиэдр факториален, симметричный – афакториален. Число имён n -акра – показатель его симметричности: при данном n , чем больше имён – тем ниже симметрия.

Какое имя выбрать?

Ответ зависит от решаемой задачи. Минимальное (min) имя удобно для краткого описания полиэдра. Максимальное (max), возможно, указывает на сложность его строения в том же смысле, что и п.г.а. На это указывает и число имён полиэдра. Можно предположить, что смысл содержится и в диапазоне, охватываемом именами данного полиэдра. Очевидно, по min и max

(а также любым другим) именам полиэдры можно строго упорядочить. Но что это даёт? Для первичного анализа данных упорядочим n -акры по \min и \max именам. Для удобства изображения и характеристики даны на рис. 3. 5-акры (\min имена): 507 / 1011 (8), 511 / 1022 (12). Одновременно они упорядочились по \max именам и п.г.а. (в скобках). Диапазоны имён перекрываются. 6-акры (\min имена): 7915 / 32531 (10), 7916 / 29327 (12), 7917 / 31571 (2), 7919 / 32681 (2), 7934 / 31582 (4), 7935 / 32754 (4), 16350 / 31583 (48). Они же (по \max именам): 7916 / 29327 (12), 7917 / 31571 (2), 7934 / 31582 (4), 16350 / 31583 (48), 7915 / 32531 (10), 7919 / 32681 (2), 7935 / 32754 (4). Связь упорядочений и п.г.а. не подтвердилась, диапазоны имён перекрываются для любых двух полиэдров.

7-акры (\min имена): 241483 / 2089235 (12), 241484 / 1990799 (2), 241485 / 2057485 (1), 241487 / 2093699 (2), 241492 / 1984627 (4), 241493 / 2057491 (2), 241494 / 1992975 (1), 241495 / 2061955 (1), 241502 / 2057487 (2), 241503 / 2095686 (2), 241524 / 1993099 (6), 241525 / 2057557 (2), 241527 / 2062022 (2), 241535 / 2095960 (6), 241611 / 2093266 (4), 241612 / 1990871 (2), 241613 / 2061522 (2), 241614 / 2057555 (1), 241615 / 2095881 (1), 241630 / 2057563 (4), 241631 / 2096914 (4), 255655 / 1993287 (6), 255662 / 1993043 (2), 255663 / 2060871 (1), 255678 / 2057564 (2), 255679 / 2062105 (2), 255727 / 2093703 (4), 255734 / 1993051 (2), 255735 / 2061959 (1), 255743 / 2095954 (2), 257905 / 1993131 (4), 257907 / 2057566 (2), 257911 / 2062023 (6), 515806 / 2057567 (20).

7-акры (\max имена): 241492 / 1984627 (4), 241484 / 1990799 (2), 241612 / 1990871 (2), 241494 / 1992975 (1), 255662 / 1993043 (2), 255734 / 1993051 (2), 241524 / 1993099 (6), 257905 / 1993131 (4), 255655 / 1993287 (6), 241485 / 2057485 (1), 241502 / 2057487 (2), 241493 / 2057491 (2), 241614 / 2057555 (1), 241525 / 2057557 (2), 241630 / 2057563 (4), 255678 / 2057564 (2), 257907 / 2057566 (2), 515806 / 2057567 (20), 255663 / 2060871 (1), 241613 / 2061522 (2), 241495 / 2061955 (1), 255735 / 2061959 (1), 241527 / 2062022 (2), 257911 / 2062023 (6), 255679 / 2062105 (2), 241483 / 2089235 (12), 241611 / 2093266 (4), 241487 / 2093699 (2), 255727 / 2093703 (4), 241503 / 2095686 (2), 241615 / 2095881 (1), 255743 / 2095954 (2), 241535 / 2095960 (6), 241631 / 2096914 (4).

Связь упорядочений и п.г.а. не подтвердилась. Это хорошо видно по асимметричным полиэдрам (подчёркнуты), распределённым в многообразии равномерно. Если \min (\max) имя полиэдра указывает на его меньшую или большую сложность, то это не та сложность, которая схвачена его п.г.а.: симметричный полиэдр – прост, асимметричный – сложен. Диапазоны имён перекрываются для любых двух полиэдров.

Упорядочение классов

Рассмотрим диапазоны имён для 4- ... 7-акров: [63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914]. Как видим, они не перекрываются. Оказывается, это верно в общем случае и ведёт к упорядочению классов n -акров.

Утверждение: *При любом упорядочении n -акров внутри классов диапазоны имён для разных n не перекрываются.*

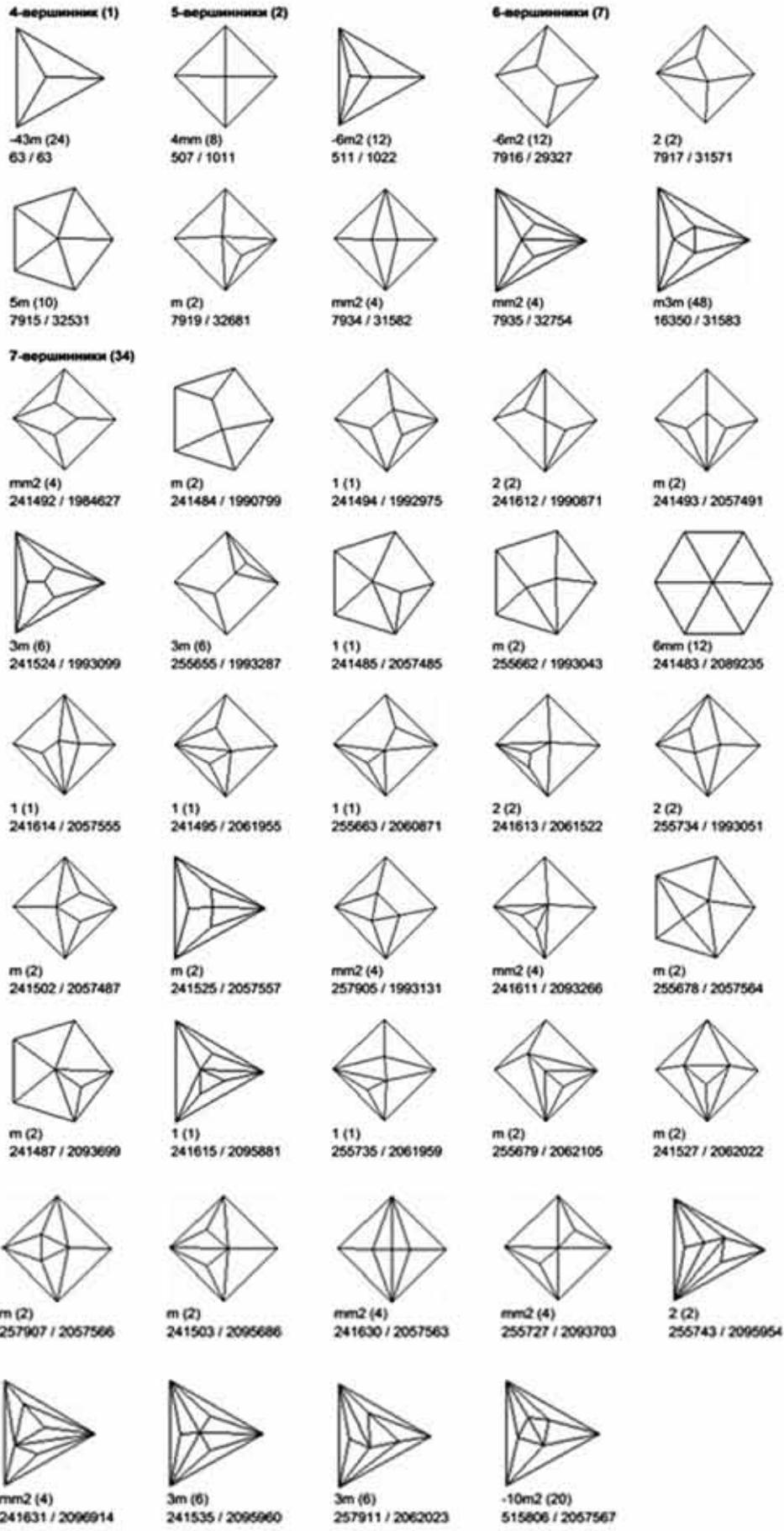


Рис. 3. Все 4- ... 7-акры в проекции на одну из граней, их т.г.с., п.г.а. (в скобках), $m\bar{1}n$ и $m\bar{1}m$ имена.

чения применяются только к простым полиэдрам: α порождает 3-угольную, β – 4-угольную, γ – 5-угольную грани – вместе реализуя теорему: не выпуклом полиэдре одновременно не могут отсутствовать 3-, 4- и 5-угольные грани. Редукция ω важна в связи с дальнейшим. Она состоит в стягивании ребра в точку (вершину), если при этом не уничтожается ни одна из контактирующих по нему граней. Она может применяться несколько раз, порождая непростые полиэдры 1-го, 2-го и т.д. порядков с тем же числом граней.

Результаты компьютерного генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров с помощью алгоритма Е.С. Фёдорова даны в таблице. Сегодня известны все 4- ... 12-эдры и простые 13- ... 16-эдры. Числа простых полиэдров для каждого F стоят в рядах справа: $V_n = 2F-4$. Равенство легко получить, решая совместно уравнения: $3V = 2E$ и $F-E+V = 2$, где E – число рёбер. Каждая редукция ω уменьшает V на 1. Поэтому число редукций, нужных для получения полиэдра из некоторого простого с тем же F , равно: $\omega = V_n - V = 2F - V - 4$. Для простого полиэдра $\omega = 0$. Максимальное значение ω для данного F равно: $\omega_{\max} = F + [F/2] - 6$, где $[...]$ – целая часть числа. В эквивалентной форме: $\omega_{\max} = 3F/2 - 6$ для чётных F ; $\omega_{\max} = 3F/2 - 6.5$ для нечётных F . Используя ω , конкретизируем задачу: исследовать согласование упорядочений n -акров внутри класса по именам и ω .

Упорядочение в классах

Рассмотрению подлежат n -акры, располагающиеся в табл. 1 в столбцах (и дуальные n -эдрам, располагающимся в строках – таблица симметрична относительно главной диагонали). Для анализа мы располагаем всеми 4- ... 7-акрами. При упорядочении по \min именам 6-акр (7916, $\omega=0$) следует за (7915, $\omega=2$). Упорядочение по \max именам тоже не согласуется с ростом ω . Так, 6-акр (32531, $\omega=2$) следует за (31583, $\omega=6$) и (31582, $\omega=4$). С ростом ω интервалы имён перекрываются: $\omega=0$ [29327], $\omega=2$ [31571, 32531], $\omega=4$ [31582, 32681], $\omega=6$ [31583, 32754]. Аналогично, для 7-акров: $\omega=1$ [1984627, 1990799], $\omega=3$ [1990871, 2089235], $\omega=5$ [1993051, 2093699], $\omega=7$ [2057563, 2095881], $\omega=9$ [2057567, 2096914].

Но анализ рёберных графов показывает, что при $\omega > 1$ \max имя n -акра зависит от того, какие валентности у его непростых вершин. При $\omega=2$ возможны варианты: $\omega=2$ – одна вершина валентности 5 (избыточны 2 валентности), $\omega=1+1$ – две вершины валентности 4 (в каждой избыточна 1 валентность). Оба реализуются среди 6-акров (по 1 полиэдру). При $\omega=3$ возможны: $\omega=3$, $\omega=2+1$, $\omega=1+1+1$. Они реализуются среди 7-акров: 1, 2 и 5, соответственно. По-видимому, все разложения любого $\omega > 1$ реализуются в валентностях вершин n -акров для достаточно больших n . На рис. 4 и 5 показаны упорядочения 4-... 7-акров по \max именам с указанием разложений ω .

Утверждение: *\max избыточные валентности в разложениях ω образуют нестрогое упорядочение n -акров (при данном n), согласованное с их строгим упорядочением по \max именам.*

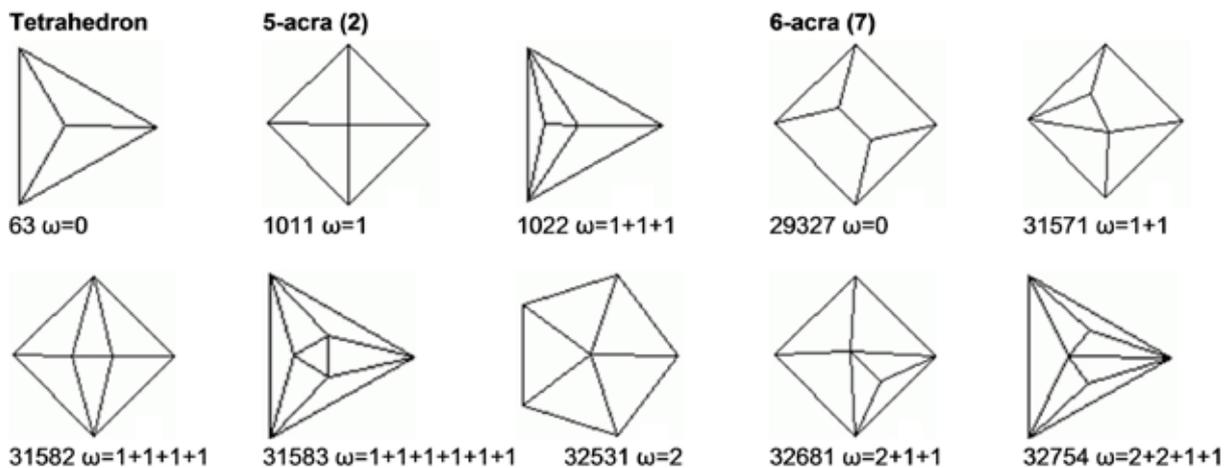


Рис. 4. Упорядочение 4- ... 6-акров в классах по тах именам и разложения ω в суммы избыточных валентностей вершин.

Доказательство. Пусть i_1, i_2, i_3 – тах избыточные валентности в разложениях $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ трёх n -акров, причём $i_1 < i_2 < i_3$. Они характеризуют вершины с валентностями $3+i_1, 3+i_2, 3+i_3$. Пронумеровав их № 1, а смежные – следующими числами натурального ряда, обеспечим в начале первых строк матриц смежности и, далее, в тах именах то же число единиц. Следовательно, тах имена находятся в том же соотношении, что и тах избыточные валентности: $\text{тах}_1 < \text{тах}_2 < \text{тах}_3$. Выбор вершины с № 1 (если в разложении ω есть несколько тах избыточных валентностей) и упорядочение n -акров с совпадающими разложениями ω определяются более тонкими особенностями их строения.

Следствие: при упорядочении по тах именам непростые n -акры ($\omega \geq 1$) следуют за простыми ($\omega = 0$). Это ясно из того, что в любом разложении $\omega \geq 1$ тах избыточная валентность ≥ 1 . Но из табл. 1 видно, что $\omega = 0, 2, 4, \dots$ реализуются только для n -акров с чётными n . Поэтому формулировку можно усилить: при упорядочении по тах именам непростые n -акры ($\omega \geq 2$) следуют за простыми ($\omega = 0$).

Заключение

Предложенный метод именования выпуклого полиэдра через матрицу смежности выявил ряд фактов. Полиэдр однозначно восстанавливается по любому имени. Число имён n -акра равно $n! / p$, где p – п.г.а. Тем самым ускользающая от конструктивного определения категория асимметричности выпуклого полиэдра выражена через его независимую характеристику – число вершин. Асимметричный полиэдр факториален, симметричный – афакториален. При любом упорядочении n -акров в классе сами классы упорядочиваются без перекрытий. Упорядочения в классе по min и тах именам, а также п.г.а. на первый взгляд не согласуются. Это означает лишь то, что связь между ними пока не найдена. Но она должна быть, поскольку имя полиэдра определяет его со всеми комбинаторными свойствами. И это определяет заманчивую перспективу дальнейших исследований. Есть связь упорядочения n -акров в классе с алгоритмом Е.С. Фёдорова, а именно, с числом

7-acra (34)

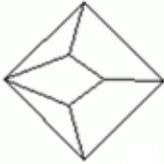
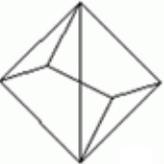
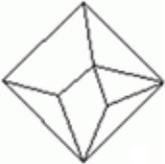
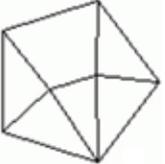
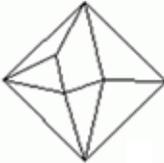
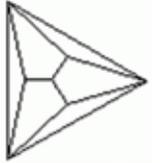
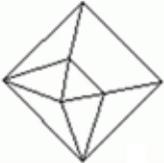
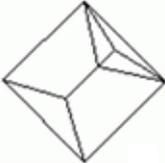
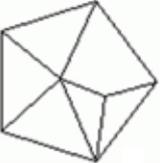
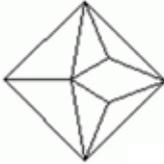
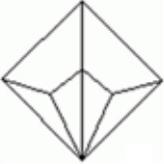
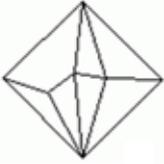
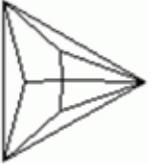
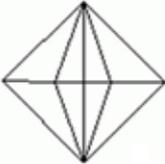
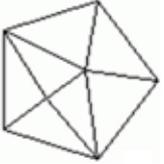
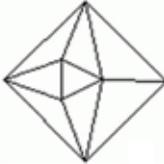
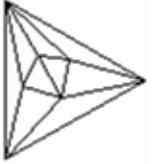
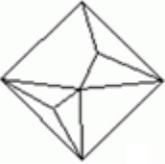
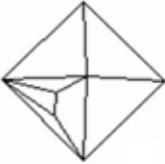
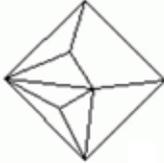
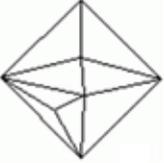
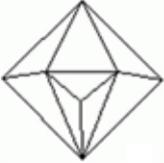
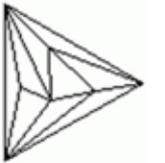
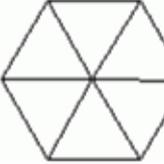
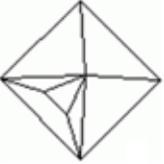
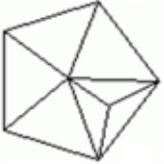
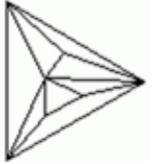
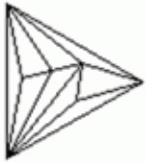
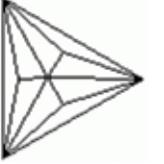
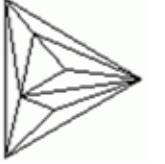
 1984627 $\omega=1$	 1990799 $\omega=1$	 1990871 $\omega=1+1+1$	 1992975 $\omega=1+1+1$	 1993043 $\omega=1+1+1$
 1993051 $\omega=1+1+1+1+1$	 1993099 $\omega=1+1+1$	 1993131 $\omega=1+1+1+1+1$	 1993287 $\omega=1+1+1$	 2057485 $\omega=2+1$
 2057487 $\omega=2+1+1+1$	 2057491 $\omega=2+1$	 2057555 $\omega=2+1+1+1$	 2057557 $\omega=2+1+1+1$	 2057563 $\omega=2+2+1+1+1$
 2057564 $\omega=2+1+1+1$	 2057566 $\omega=2+1+1+1+1+1$	 2057567 $\omega=2+2+1+1+1+1+1$	 2060871 $\omega=2+1+1+1$	 2061522 $\omega=2+2+1$
 2061955 $\omega=2+2+1$	 2061959 $\omega=2+2+1+1+1$	 2062022 $\omega=2+2+2+1$	 2062023 $\omega=2+2+2+1+1+1$	 2062105 $\omega=2+2+2+1$
 2089235 $\omega=3$	 2093266 $\omega=3+1+1$	 2093699 $\omega=3+1+1$	 2093703 $\omega=3+1+1+1+1$	 2095686 $\omega=3+2+1+1$
 2095881 $\omega=3+2+1+1$	 2095954 $\omega=3+2++2+1+1$	 2095960 $\omega=3+2++2+2$	 2096914 $\omega=3+3+1+1+1$	

Рис. 5. Упорядочение 7-акров по тах именам и разложения ω в суммы избыточных валентностей вершин.

редукций ω , необходимых для получения непростого n -акра из некоторого простого с тем же числом граней. Важную роль играют разложения ω в сумму избыточных валентностей непростых вершин. Мах избыточные валентности образуют нестрогое упорядочение n -акров в классе, согласованное с их строгим упорядочением по мах именам. Из этого следует, что при упорядочении по мах именам в классе простые n -акры предшествуют непростым, причём с $\omega \geq 2$.

Автор благодарит к.г.-м.н. Д.Г. Степенщикова за компьютерный расчёт имён 7-акров.

Список литературы

1. Богомоллов С.А. Классификация выпуклых многогранников по Фёдорову и Эбергардту // Зап. РМО. 1929. Ч. 58. С. 265-277.
2. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. I. 4- ... 12-эдры. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 833 с.
3. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. II. Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 828 с.
4. Фёдоров Е.С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. С.-Петербург. минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.
5. Voytekhoysky Y.L. On the symmetry of 4- to 11-hedra // Acta Cryst. 2001. A57. P. 112-113.
6. Voytekhoysky Y.L. The Fedorov algorithm revised // Acta Cryst. 2001. A57. P. 475-477.
7. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of 9- and 10-hedra // Acta Cryst. 2002. A58. P. 404-407.
8. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 12- and 13-hedra // Acta Cryst. 2002. A58. P. 502-505.
9. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of 11-hedra // Acta Cryst. 2003. A59. P. 195-198.
10. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 14- and 15-hedra // Acta Cryst. 2003. A59. P. 367-370.
11. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. The variety of convex 12-hedra revised // Acta Cryst. 2005. A61. P. 581-583.
12. Voytekhoysky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 16-hedra // Acta Cryst. 2006. A62. P. 230-232.

УПОРЯДОЧЕНИЕ ВЫПУКЛЫХ ПОЛИЭДРОВ: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru

В статье развивается авторский подход к описанию выпуклых полиэдров числовыми именами, получаемыми из матриц смежности их рёберных графов. Ранее доказано, что классы n -акров с ростом n упорядочены на числовой прямой без перекрытий. В этой статье установлены комбинаторные типы полиэдров, обеспечивающие \min и \max имена в каждом классе, и найдены некоторые соотношения между ними.

Введение

В [1, 3, 4, 8, 9] обоснована гипотеза: с ростом n доля комбинаторно асимметричных (примитивных триклинных) выпуклых n -эдров (и n -акров – в силу дуальности, сохраняющей симметрию) в их полном многообразии монотонно стремится к 100 %. Среди 12-эдров (6384634) их уже 6336013 (99.238 %), среди простых (в каждой вершине сходятся 3 ребра / грани) 16-эдров (17490241) их 17411448 (99.550 %). Но как описать выпуклый полиэдр без точечных групп симметрии (т.г.с.), которые здесь не работают? В [2, 7] предложено характеризовать выпуклый n -акр числовым именем, получаемым из матрицы смежности рёберного графа. В зависимости от нумерации вершин у n -акра есть $n!$ / п.г.а. (порядок группы автоморфизмов) имён. В этом смысле комбинаторно асимметричный n -акр (т.г.с. 1, п.г.а. = 1) факториален, симметричный – афакториален. Он восстанавливается по любому имени. Все имена связаны перестановками строк и столбцов матрицы смежности. Доказано в общем виде, что с ростом n при любом выборе имён классы n -акров строго упорядочены на числовой прямой. Начало упорядочения для $n = 4, \dots, 7$: [63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914]. Упорядочение в классах тесно связано с алгоритмом Е.С. Фёдорова [1, 5, 6] генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров из тетраэдра. В этой статье найдены типы полиэдров с \min и \max именами в классах, и некоторые соотношения между ними.

Выпуклый n -акр с \min именем в классе

Анализ выпуклых 4- ... 7-акров, для которых известны все имена [2, 7], показал, что \min имена в этих классах достигаются для пирамид (рис. 1). Верно ли это в общем случае, какие требования предъявляет к выпуклому n -акру стратегия получения \min имени?

Она предполагает, что в каждой строке матрицы смежности должно быть минимальное число единиц, смещённых вправо, насколько возможно. Но заполнение последнего (n -го) столбца означает, что вершина с номером n смежна со всеми другими. Дополнительные требования \min числа еди-

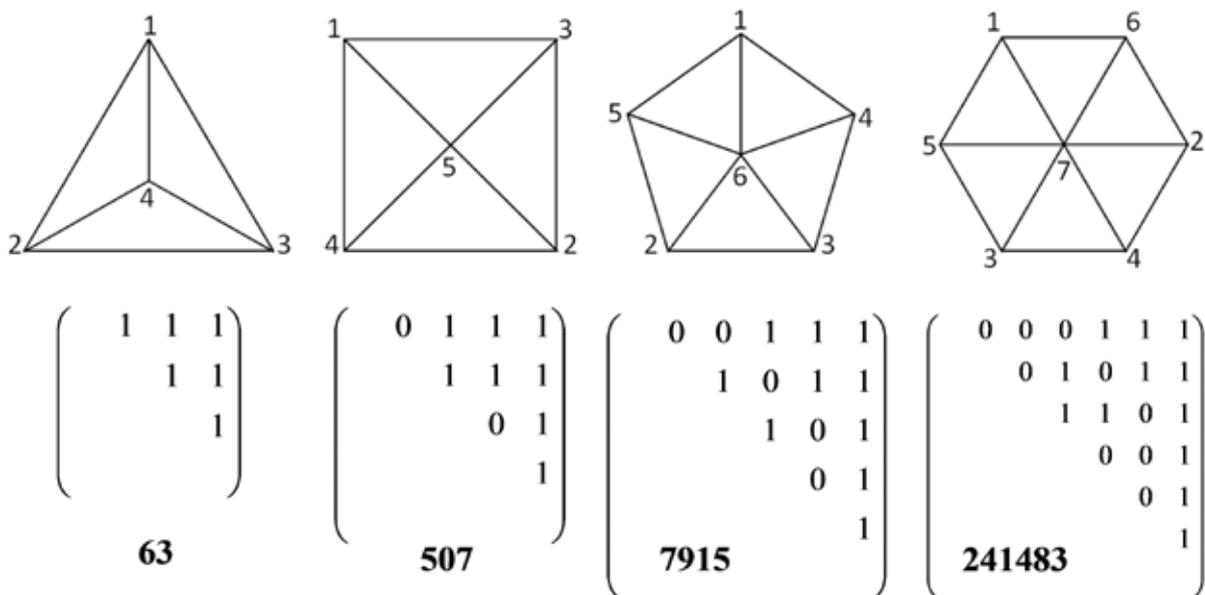


Рис. 1. 4- ... 7-акры типа пирамид (в проекции Шлегеля на основание), дающие min имена в классах (жирный шрифт), соответствующие нумерации вершин и матрицы смежности рёберных графов (верхние треугольники).

ниц (3) в каждой строке верхнего треугольника матрицы смежности и выпуклость n-акра приводят к пирамидальному типу. Выбор вершины № 1 в основании пирамиды произволен, рядом с ней расположены вершины (n-1) и (n-2), нумерация остальных (от меньших к большим) очевидна. Структуры матриц смежности на рис. 1 и 2 обобщаются на случай n-вершинной пирамиды, дающей min имя в классе. Для чётных и нечётных n они отличаются наличием / отсутствием одной 1, примыкающей к главной диагонали.

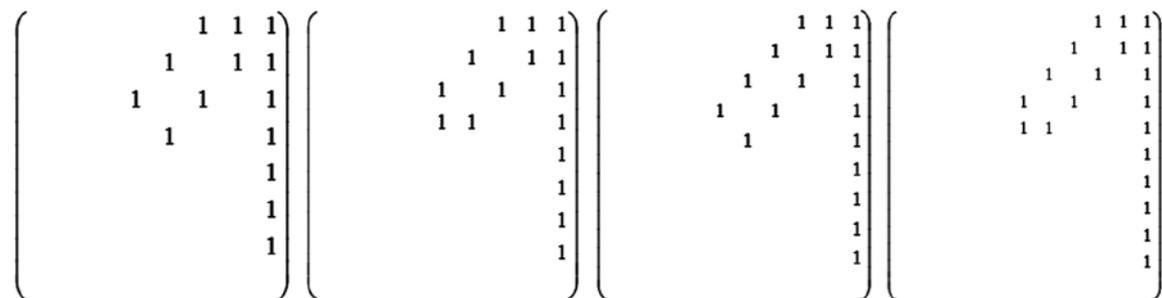


Рис. 2. Матрицы смежности (верхние треугольники без нулей) 8- ... 11-вершинных пирамид, дающие min имена в классах.

Выпуклый n-акр с тах именем в классе

Аналогично, тах имена в классах выпуклых 4- ... 7-акров достигаются для «тетраэдров с общим ребром, склеенных основаниями» (рис. 2; NB: тетраэдр начинает оба ряда, его min и тах имена совпадают, т.к. комбинаторно он относится к обоим типам). Верно ли это в общем случае, какие требования предъявляет к выпуклому n-акру стратегия получения тах имени?

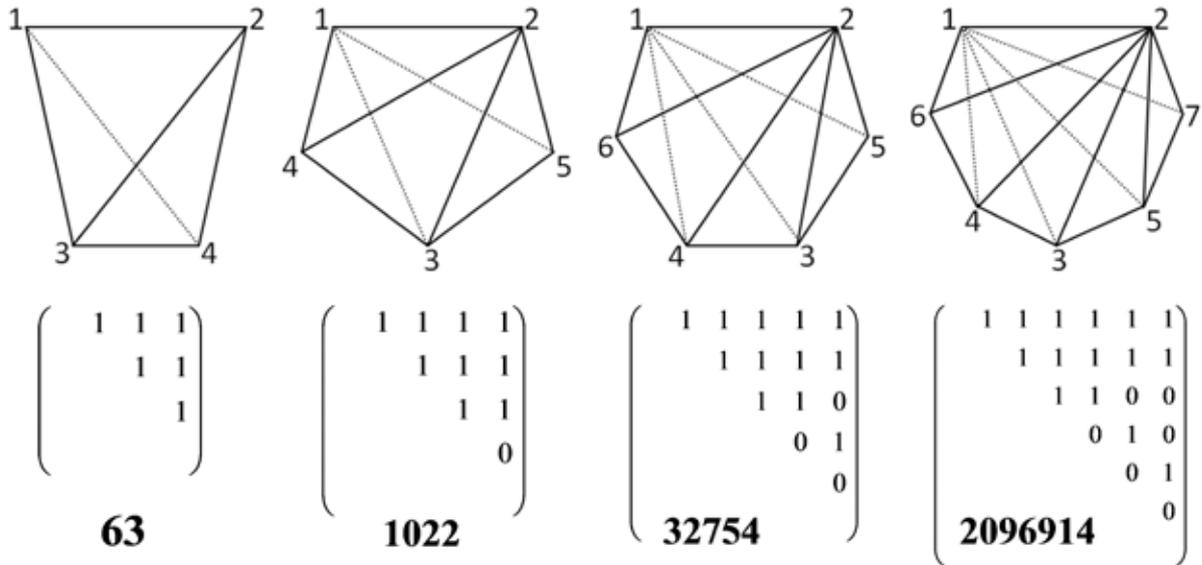


Рис. 3. 4- ... 7-акры типа «тетраэдр с общим ребром, склеенные основаниями» (в аксонометрии), дающие тах имена в классах (жирный шрифт), соответствующие нумерации вершин и матрицы смежности рёберных графов (верхние треугольники).

Она предполагает, что в каждой строке верхнего треугольника матрицы смежности должно быть максимальное число единиц, смещённых влево, насколько возможно. Но заполнение 1-ой строки означает, что вершина № 1 смежна со всеми другими. Заполнение 2-ой строки матрицы смежности всегда возможно произвольным выбором вершины № 2 и её соединением со всеми другими. Это приводит к типу «тетраэдр с общим ребром, склеенные основаниями» (рис. 3; NB: от бипирамидального типа его отличает смежность вершин 1 и 2). Вершина № 3 должна быть выбрана в центральной (при нечётном n) или в одной из двух центральных (при чётном n) позиций 3 ... n. Дальнейшая оптимальная нумерация вершин выполняется поочерёдно по обе стороны от вершины № 3. Структуры матриц смежности на рис. 3 и 4 обобщаются на случай n-акра, дающего тах имя в классе.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & & & \\ & & & 1 & & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & & & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & & & & & \\ & & & 1 & & & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ & & 1 & 1 & & & & & & \\ & & & 1 & & & & & & \\ & & & & 1 & & & & & \\ & & & & & 1 & & & & \\ & & & & & & 1 & & & \\ & & & & & & & 1 & & \\ & & & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & & & 1 \end{pmatrix}$$

Рис. 4. Матрицы смежности (верхние треугольники без нулей) 8- ... 11-акров, дающие тах имена в классах.

Замечательное отношение

Установленные выше структуры матриц смежности, дающие \min и \max имена n -акров, позволяют найти диапазоны $[\min_n, \max_n]$ для любого класса n -акров без их генерирования (например, рекуррентным алгоритмом Е.С. Фёдорова) и перебора всех имён для всех полиэдров в классе. Например, для $n = 4 \dots 12$ получим: [63, 63], [507, 1022], [7915, 32754], [241483, 2096914], [15062603, 268427538], [1902830667, 68718960914], [484034528331, 35184305512722], [247052243600459, 36028779906736402], [252590061511541835, 73786967515992695058]. Отношения \max_{n+1} / \max_n правых концов интервалов для $n = 4 \dots 11$ обнаруживают тенденцию: 16.22222..., 32.04892..., 64.02008..., 128.01075..., 256.00562..., 512.00287..., 1024.00145..., 2048.00072... Она позволяет сформулировать утверждение, уточняющее расположение интервалов $[\min_n, \max_n]$ на числовой прямой.

Утверждение: $\max_{n+1} / \max_n \rightarrow 2^n$ при $n \rightarrow \infty$.

Доказательство. Образует \max_n из двух частей (рис. 4): I – две верхние строки и левая 1 в 3-ей строке, II – правая 1 в 3-ей строке и далее. В обеих каждая 1 означает степень числа 10. Часть I содержит всего $(n-1) + (n-2) + 1 = 2(n-1)$ единиц. Число оставшихся позиций в верхнем треугольнике матрицы смежности равно $n(n-1)/2 - 2(n-1) = (n-1)(n-4)/2$. По формуле для суммы геометрической прогрессии получим:

$$I = 10^{(n-1)(n-4)/2} + \dots + 10^{(n+1)(n-2)/2} = 10^{(n-1)(n-4)/2} (1 + \dots + 10^{2n-3}) = 10^{(n-1)(n-4)/2} [10^{2(n-1)} - 1] / (10-1), n > 4.$$

Ряд II так просто не суммируется – показатели степени прогрессируют по квадратичному закону:

$$II = 10^1 + 10^4 + \dots + 10^{t(t+1)/2-2} \quad (\text{где } t = n-3) = 10^1 + 10^4 + \dots + 10^{(n-1)(n-4)/2-1}, \quad n > 4.$$

Но можно заметить из структуры матрицы смежности, что каждый член этого ряда больше, чем сумма всех предшествующих. Таким образом, сумма всего ряда больше старшего члена, но меньше его же удвоенного. Это наблюдение понадобится в дальнейшем. Переходя к десятичной системе (заменой основания 10 на 2), получим:

$$\begin{aligned} \max_n &= I + II = 2^{(n-1)(n-4)/2} [2^{2(n-1)} - 1] + \sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} = \\ &= 2^{n(n-1)/2} + \sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} - 2^{(n-1)(n-4)/2}, \quad n > 4. \end{aligned}$$

Заменой n на $n+1$ после несложных преобразований получим:

$$\begin{aligned} \max_{n+1} &= 2^{(n+1)n/2} + \sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} + 2^{n(n-3)/2-1} - 2^{n(n-3)/2} = \\ &= 2^{(n+1)n/2} + \sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} - 2^{n(n-3)/2-1}. \end{aligned}$$

С учётом замечания об ограниченности суммы ряда, при $n \rightarrow \infty$ слагаемые $\sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} - 2^{(n-1)(n-4)/2}$ и $\sum_{k=5}^n 2^{(k-1)(k-4)/2-1} - 2^{n(n-3)/2-1}$ бесконечно малы по

сравнению с $2^{n(n-1)/2}$. В общепринятых обозначениях: $\max_n = 2^{n(n-1)/2} + o[2^{n(n-1)/2}]$, $\max_{n+1} = 2^{(n+1)n/2} + o[2^{n(n-1)/2}]$. Поэтому:

$$\max_{n+1} / \max_n = \{2^{(n+1)n/2} + o[2^{n(n-1)/2}]\} / \{2^{n(n-1)/2} + o[2^{n(n-1)/2}]\} \rightarrow (2^n + 0) / (1 + 0) = 2^n,$$

что и требовалось доказать.

Заключение

Найдены комбинаторные типы выпуклых n -акров и структуры их матриц смежности, позволяющие рассчитать имена \min_n и \max_n без генерирования самого класса, например, рекуррентным алгоритмом Е.С. Фёдорова, и перебора всех имён всех полиэдров.

Доказано, что при $n \rightarrow \infty$ отношение \max_{n+1} / \max_n для соседних классов быстро сходится к 2^n . Это дополняет предыдущий результат о строгом упорядочении классов $[\min_n, \max_n]$ на числовой прямой.

По расчётным данным для 4- ... 7-акров, отношения \max_n / \min_n (для диапазонов имён) и \min_{n+1} / \max_n (для зазоров между соседними классами) не столь закономерны и требуют выяснения.

Список литературы

1. Войтеховский Ю.Л. Алгоритм Е.С. Фёдорова генерирования комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров: последние результаты и приложения // Ж. структ. химии. 2014. Т. 55. Прил. 1. С. 111-125.
2. Войтеховский Ю.Л. Упорядочение выпуклых полиэдров // Вестник КНЦ РАН. 2016. № 1. С. 38-43.
3. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломоρφология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. I. 4- ... 12-эдры. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 833 с.
4. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторная кристалломоρφология. Кн. IV. Выпуклые полиэдры. Т. II. Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 828 с.
5. Фёдоров Е.С. Основания моρφологии и систематики многогранников // Зап. Имп. СПб. минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.
6. Voytekhovsky Y.L. The Fedorov algorithm revised // Acta Cryst. 2001. A 57. P. 475-477.
7. Voytekhovsky Y.L. How to name and order convex polyhedra // Acta Cryst. 2016. A72. N 5. P. 582-585.
8. Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. The variety of convex 12-hedra revised // Acta Cryst. 2005. A61. P. 581-583.
9. Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the symmetry of simple 16-hedra // Acta Cryst. 2006. A62. P. 230-232.

ЗАДАЧА Ж.Б.Л. РОМЕ-ДЕ-ЛИЛЯ ОБ УСЕЧЕНИЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭДРОВ

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, woyt@geoksc.apatity.ru,
stepen@geoksc.apatity.ru

Что представляет собой природное ограничение кристаллического полиэдра? Какую фундаментальную математическую структуру заложила в нее природа? Авторы дают свой ответ на этот вопрос. Для всех 30 закрытых простых форм впервые решена задача Ж.Б.Л. Роме-де-Лиля о вершинных и рёберных усечениях выпуклого кристаллического полиэдра. Полученные комбинации простых форм предложено рассматривать как специальные. Установлено, что в каждом классе симметрии простые формы допускают полные вершинное и рёберное усечения закрытой простой формы. В этом смысле каждый кристаллографический класс автодуален. Эти полиэдрические формы можно видеть раздельно и вместе на природных кристаллах флюорита и алмаза (октаэдр *vs.* куб), топаза, берилла и апатита (призма + пинакоид *vs.* одноименная бипирамида), и т.д. Исследование показывает, что задачи теоретической и прикладной кристалломорфологии далеко не исчерпаны. Статья посвящена 280-летию со дня рождения Ж.Б.Л. Роме-де-Лиля (1736-1790), одного из основателей кристаллографии в её «поверхностной» части – кристалломорфологии.

Введение

В каждом из 32 классов симметрии разрешён определённый набор кристаллических простых форм. Они получены размножением плоскостей частного и общего положения элементами соответствующей точечной группы симметрии. Далее теория допускает любые их комбинации. Что известно о них? Что представляет собой природное ограничение кристаллического полиэдра? Какую фундаментальную математическую структуру заложила в неё природа? Геометрическая кристалломорфология сообщает нам универсальные правила Х.С. Вейса (каждая грань кристалла принадлежит как минимум двум зонам – совокупностям граней, пересекающихся по параллельным рёбрам) и В.М. Гольдшмидта (границы одной зоны образуются последовательным притуплением рёбер по правилу компликации – согласно числовым рядам Брокочи). Физическая кристалломорфология добавляет правила Е.С. Фёдорова (преобладают грани с наибольшей ретикулярной плотностью) и Г.В. Вульфа (преобладают грани с наименьшей скоростью роста). Авторы полагают, что вопрос о комбинациях кристаллических простых форм далеко не исчерпан. Более того, представляется, что это один из вопросов, связывающих комбинаторно-геометрическую теорию выпуклых полиэдров с геометрической кристалломорфологией.

Дуальные выпуклые полиэдры и многообразия

В табл. 1 перечислены комбинаторные типы выпуклых полиэдров, найденные авторами ранее с помощью алгоритма Е.С. Фёдорова и охарактеризованные точечными группами симметрии [1, 2, 6, 11]. У таблицы много замечательных свойств, среди них – симметрия относительно главной диагонали. Причина очевидна – классы (F, V) и $(F_1 = V, V_1 = F)$ дуальны. Процедура дуального перехода устанавливает между ними взаимно-однозначное соответствие. Ещё более интересны автодуальные классы с $F = V$. Они стоят на диагонали таблицы, в них находятся все пирамиды (и много других автодуальных полиэдров). Поэтому они могут быть также названы диагональными и пирамидальными.

Таблица 1. Числа комбинаторных типов выпуклых полиэдров с F гранями и V вершинами.

$\downarrow F, V \rightarrow$	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
4	1														
5		1	1												
6			1	2	2	2									
7				2	8	11	8	5							
8				2	11	42	74	76	38	14					
9					8	74	296	633	768	558	219	50			
10					5	76	633	2635	6134	8822	7916	4442	1404	233	
11						38	768	6134	25626	64439	104213	112082	79773	36528	
12							14	558	8822	64439	268394	709302	1263032	1556952	1338853

Продолжение таблицы

$\downarrow F, V \rightarrow$	17	18	19	20	22	24	26	28
11	9714	1249						
12	789749	306470	70454	7595				
13					49566			
14						339722		
15							2406841	
16								17490241

Какое отношение это имеет к кристалломорфологии? Самое прямое. Дуальные полиэдры хорошо известны в минералогии: октаэдр дуален кубу на кристаллах флюорита и алмаза, комбинация призмы и пинакоида дуальна одноименной бипирамиде на кристаллах топаза, апатита, берилла (рис. 1), и т.д. Правомерен вопрос: автодуальны ли многообразия кристаллических полиэдров в классах симметрии в каких-либо более точно определённых смыслах?



Рис. 1. Флюорит (слева, Намибия) и топаз (справа, Урал) – примеры дуальных простых форм и их комбинаций на одном кристалле: куб vs. октаэдр (слева); ромбическая битрипирамида vs. комбинация ромбической призмы и пинакоида [http://geo.web.ru/druza/L-Dalnegeror_M.htm, http://geo.web.ru/druza/m-flu_33-pg138.htm].

Комбинации простых форм как алгебраическая структура

Какая алгебраическая структура реализуется в комбинациях простых форм – по аналогии с тем, что в структурах кристаллов реализованы 230 пространственных, а в их огранке – 32 точечные группы симметрии, что вторые суть фактор-группы первых по подгруппам трансляций и т.д.? Этот аспект теории до сих пор не обсуждался, кроме работы одного из авторов [3]. Пусть $A_i, A_j, A_k \dots$ – простые формы одного класса симметрии; $i, j, k \dots = 1 \dots n$; где n – число простых форм в классе. Обозначим их комбинацию $A_i \times A_j \times A_k \times \dots$. Операцию \times естественно назвать умножением. Определим полную совокупность комбинаций простых форм в классе: $\Sigma = \{A_i \times A_j \times A_k \times \dots : \forall i, j, k \dots = 1, \dots, n\}$. Каковы её свойства?

Будем считать комбинацию $A_i \times A_j \times A_k \times \dots$ однозначно определённой набором входящих простых форм без морфологических и генетических смыслов: относительных площадей граней простых форм, последовательности их образования на кристалле и т.д. Тем самым определено, что Σ – группоид. При этом имеет место ассоциативность операции \times : $(A_i \times A_j) \times A_k = A_i \times (A_j \times A_k)$, т.е. Σ – полугруппа.

Очевидно, $A_i \times A_j = A_j \times A_i$ для любых i, j , т.е. Σ – коммутативная полугруппа. Из $A_i \times A_j = A_i \times A_k$ следует $A_j = A_k$. Аналогично, из $A_i \times A_k = A_j \times A_k$ следует $A_i = A_j$ – имеют место левое и правое сокращения, т.е. Σ – полугруппа с двусторонним сокращением.

Для любой простой формы выполнено: $A_i \times A_i = A_i$ – такие элементы в алгебраических системах называются идемпотентами. Каждый элемент полугруппы Σ идемпотентен. По сути это означает, что каждая простая форма присутствует на кристалле в одном экземпляре.

Особую роль в Σ играет полная комбинация простых форм данного класса $\Pi = A_1 \times A_2 \times \dots \times A_n$. Для любой простой формы A_k выполнено:

$A_k \times \Pi = \Pi \times A_k = \Pi$, т.е. Π – двусторонний 0 полугруппы Σ , а каждый её элемент – двусторонняя 1 для Π .

Любое подмножество простых форм из полной совокупности $\{A_1, A_2, \dots, A_n\}$ порождает полугруппу Σ° , являющуюся подполугруппой для Σ . В полугруппе Σ° есть свой двусторонний 0 для Π° – полная комбинация образующих её простых форм. Каждый элемент из Σ° – двусторонняя 1 для Π° . Но в полугруппе Σ нет 1 (такой простой формы, комбинация которой с любой другой ничего к последней не добавляет), которую для полноты системы можно доопределить внешним образом.

Итак, полная совокупность комбинаций простых форм каждого класса симметрии образует коммутативную полугруппу, каждый элемент которой идемпотентен, с двусторонним сокращением и 0, а также внешне присоединённой 1. Эти свойства приводят к содержательному результату ввиду теоремы: всякая коммутативная полугруппа идемпотентов изоморфна некоторой полугруппе, элементами которой являются подмножества некоторого множества, а действием – операция пересечения [5]. Искомую полугруппу, изоморфную полугруппе Σ , образуют её подмножества R_x всех элементов, делящихся на X , т.е. всех комбинаций простых форм, содержащих форму X .

Полугруппы этого вида играют в алгебре особую роль ввиду их связи с понятием частичной упорядоченности и теоремы: для каждой коммутативной полугруппы идемпотентов существует единственная сопряжённая с ней полуструктура. Нужен более глубокий анализ выявленной фундаментальной полугруппы и сопряжённой полуструктуры применительно к объектам минералогической кристаллографии. Выявленная коммутативная полугруппа идемпотентов дана нам в комбинациях простых форм на природных кристаллах, что говорит о её естественном характере.

Задача Роме-де-Лиля для закрытых простых форм

Кристаллический полиэдр сегодня рассматривают с точки зрения взаимного расположения граней (полиэдр – многогранник), что исторически обусловлено неоднократно открывавшимся законом постоянства плоских углов на рёбрах кристалла и гониометрической техникой их измерений. Но так было не всегда. А.Г. Вернер различал кристаллы по вершинам [8], а Ж.Б.Л. Роме-де-Лиль в 1783 г. в труде «La cristallographie...» отдал должное всем элементам: «Какой-либо кристалл может быть усечённым в своих вершинах, а также вдоль рёбер. <...> Наблюдаются кристаллы, часть которых имеет усечения или на вершинах, или даже и на вершинах, и на рёбрах» [7, с. 13]. К сожалению, оригинальные труды Ж.Б.Л. Роме-де-Лиля не удалось найти даже в богатой личной библиотеке А.Е. Ферсмана в Кольском НЦ РАН, и мы пользуемся переводами И.И. Шафрановского. В приведенном рассуждении вполне просматривается «задача Роме-де-Лиля»: для данного кристаллического полиэдра найти формы, получающиеся усечением вершин или рёбер, в самом сложном варианте – тех и других одновременно.

Для определённости исходных условий далее она решена для 30 закрытых (полиэдрических) простых форм (з.п.ф.). При этом эквивалентные (переводимые друг в друга преобразованиями симметрии) вершины и рёбра усекаются одинаково – секущая плоскость ориентирована одинаково относительно эквивалентных граней, сходящихся в вершине или на ребре. Легко видеть, что вершинные усечения приводят к геометрически дуальным формам. Для этого вершины следует усекавать настолько глубоко, чтобы с поверхности полиэдра исчезли грани исходной формы. Как было показано, наблюдения кристаллов обнаруживают в задаче Роме-де-Лиля реальную подоплёку. Одновременно эта часть задачи допускает иную, совершенно нетривиальную формулировку: в каждом ли классе симметрии допустима форма, геометрически дуальная исходной з.п.ф.?

Заметим, что об усечении (притуплении) рёбер кристаллического полиэдра говорится в правиле компликации В.М. Гольдшмидта (1853-1933) [4, 10]. Но в нём не говорится об усечении вершин. Усечения вершин (операция α) и рёбер (β) предусмотрел Е.С. Фёдоров (1853-1919) в своём алгоритме генерирования полного комбинаторного многообразия выпуклых полиэдров из тетраэдра [1, 2, 6, 11]. Но они применимы лишь к простым (в каждой вершине сходятся ровно три грани / ребра) полиэдрам. В такой постановке усечением вершин куба можно получить дуальный ему октаэдр, но операция оказывается необратимой, октаэдр – тупиковой формой. Таким образом, в максимальной полноте задача об усечениях кристаллического полиэдра по вершинам и рёбрам, хотя и неявно, содержится именно в работе «La cristallographie...» Ж.Б.Л. Роме-де-Лиля.

Результаты

Для решения задачи составлены оригинальные компьютерные алгоритмы, позволяющие строить вершинные и рёберные усечения любой з.п.ф., распознавать простые формы (их оказалось не более трёх) в полученных комбинациях, изображать их отдельно и в любых парных сочетаниях, причём в разных вариантах – с видимыми задними рёбрами и без них, с вращением форм в 3D и выбором желаемой проекции. Результаты сведены в табл. 2, 3 и рис. 2.

При их рассмотрении следует иметь в виду различия кристаллографического и геометрического восприятия полиэдрических форм. Так, кристаллограф знает три различных по симметрии тетраэдра – простые формы: ромбический, тетрагональный и кубический. Все прочие «тетраэдры» суть комбинации, например, моноэдров (плоскостей). Октаэдр в разных классах симметрии может быть истинным ($m\bar{3}$, 432 , $m\bar{3}m$), а может лишь казаться таковым, будучи композицией двух тетраэдров (23 , $\bar{4}3m$) – в том смысле, что грани октаэдра, взятые через одну и продолженные до замыкания, образуют два тетраэдра, в пересечении дающие исходный октаэдр. Призмы в кристаллографии не имеют оснований и как открытые простые формы отсутствуют в левых колонках табл. 2 и 3.

Таблица 2. Вершинные усечения закрытых простых форм.

№	Исходная з.п.ф.	Вершинное усечение
<i>Ромбическая сингония</i>		
1	Тетраэдр ромб. (4)	Тетраэдр ромб.
2	Бипирамида ромб. (2 + 2 + 2)	3 пинакоида
<i>Тригональная и гексагональная сингонии</i>		
3	Бипирамида триг. (3 + 2)	Призма триг. + пинакоид
4	Ромбоэдр (6 + 2)	Ромбоэдр + пинакоид (триг. антипризма)
5	Трапецоэдр триг. (6 + 2)	Трапецоэдр триг. + пинакоид
6	Бипирамида дитриг. (6 + 2)	Призма дитриг. + пинакоид
7	Скаленоэдр дитриг. (6 + 2)	Ромбоэдр + пинакоид (усечённая триг. антипризма, грани – трапеции)
8	Трапецоэдр гекс. (12 + 2)	Трапецоэдр гекс. + пинакоид
9	Бипирамида гекс. (6 + 2)	Призма гекс. + пинакоид
10	Бипирамида дигекс. (12 + 2)	Призма дигекс. + пинакоид
<i>Тетрагональная сингония</i>		
11	Тетраэдр тетр. (4)	Тетраэдр тетр.
12	Бипирамида тетр. (4 + 2)	Призма тетр. + пинакоид
13	Скаленоэдр тетр. (4 + 2)	Тетраэдр тетр. + пинакоид
14	Трапецоэдр тетр. (8 + 2)	Трапецоэдр тетр. + пинакоид
15	Бипирамида дитетр. (8 + 2)	Призма дитетр. + пинакоид
<i>Кубическая сингония</i>		
16	Тетраэдр куб. (4)	Тетраэдр куб.
17	Октаэдр (6)	Куб
18	Куб (8)	Октаэдр ($m\bar{3}$, 432, $m\bar{3}m$) или 2 тетраэдра ($23, \bar{4}3m$)
19	Ромбододекаэдр (8 + 6)	Октаэдр ($m\bar{3}$, 432, $m\bar{3}m$) или 2 тетраэдра ($23, \bar{4}3m$) (архимедов кубооктаэдр) + куб
20	Пентагондододекаэдр (12 + 8)	Пентагондододекаэдр + октаэдр ($m\bar{3}$) или 2 тетраэдра (23) («икосаэдр» на кристаллах пирита)
21	Тригонритетраэдр (4 + 4)	2 тетраэдра (усечённый тетраэдр)
22	Тетрагонритетраэдр (6 + 4 + 4)	Куб + 2 тетраэдра (тетраэдр, усечённый по рёбрам и вершинам, грани – тригоны)
23	Пентагонритетраэдр (12 + 4 + 4)	Пентагонритетраэдр + 2 тетраэдра
24	Гексатетраэдр (6 + 4 + 4)	Куб + 2 тетраэдра (тетраэдр, усечённый по рёбрам и вершинам, грани – гексагоны)
25	Тригонтриоктаэдр (8 + 6)	Октаэдр + куб (усечённый куб)
26	Тетрагонтриоктаэдр (12 + 8 + 6)	Ромбододекаэдр + октаэдр + куб (грани октаэдра – тригоны, остальные – тетрагоны)
27	Пентагонтриоктаэдр (24 + 8 + 6)	Пентагонтриоктаэдр + октаэдр + куб
28	Тетрагексаэдр (8 + 6)	Октаэдр (432, $m\bar{3}m$) или 2 тетраэдра ($\bar{4}3m$) + куб (усечённый октаэдр)
29	Дидододекаэдр (12 + 8 + 6)	Пентагондододекаэдр + октаэдр + куб
30	Гексоктаэдр (12 + 8 + 6)	Ромбододекаэдр + октаэдр + куб (грани ромбододекаэдра – тетрагоны, октаэдра – гексагоны, куба – октагоны)

Примечание. После названия исходной з.п.ф. в скобках даны числа эквивалентных вершин на ней. Сокращения: ромб. – ромбический, триг. – тригональный, дитриг. – дитригональный, гекс. – гексагональный, тетр. – тетрагональный, дитетр. – дитетрагональный, куб. – кубический. Номера соответствуют табл. 3 и рис. 2.

Таблица 3. Рёберные усечения закрытых простых форм.

№	Исходная з.п.ф.	Рёберное усечение
<i>Ромбическая сингония</i>		
1	Тетраэдр ромб. (2 + 2 + 2)	3 пинакоида
2	Бипирамида ромб. (4 + 4 + 4)	3 призмы ромб.
<i>Тригональная и гексагональная сингонии</i>		
3	Бипирамида триг. (6 + 3)	Бипирамида триг. + призма триг.
4	Ромбоэдр (6 + 6)	Ромбоэдр + призма гекс.
5	Трапецоэдр триг. (6 + 3 + 3)	Трапецоэдр триг. + 2 призмы триг.
6	Бипирамида дитриг. (6 + 6 + 6)	Призма дитриг. + 2 бипирамиды триг.
7	Скаленоэдр дитриг. (6 + 6 + 6)	2 ромбоэдра + призма гекс.
8	Трапецоэдр гекс. (12 + 6 + 6)	Трапецоэдр гекс. + 2 призмы гекс.
9	Бипирамида гекс. (12 + 6)	Бипирамида гекс. + призма гекс.
10	Бипирамида дигекс. (12 + 12 + 12)	2 бипирамиды гекс. + призма дигекс.
<i>Тетрагональная сингония</i>		
11	Тетраэдр тетр. (4 + 2)	Призма тетр. + пинакоид
12	Бипирамида тетр. (8 + 4)	Бипирамида тетр. + призма тетр.
13	Скаленоэдр тетр. (4 + 4 + 4)	Призма тетр. + 2 тетраэдра тетр.
14	Трапецоэдр тетр. (8 + 4 + 4)	Трапецоэдр тетр. + 2 призмы тетр.
15	Бипирамида дитетр. (8 + 8 + 8)	Призма дитетр. + 2 бипирамиды тетр.
<i>Кубическая сингония</i>		
16	Тетраэдр куб. (6)	Куб
17	Октаэдр (12)	Ромбододекаэдр
18	Куб (12)	Ромбододекаэдр
19	Ромбододекаэдр (24)	Тетрагонтриоктаэдр
20	Пентагондододекаэдр (24 + 6)	Дидодекаэдр + куб
21	Тригонритетраэдр (12 + 6)	Тетрагонритераэдр + куб
22	Тетрагонритетраэдр (12 + 12)	2 тригонритетраэдра
23	Пентагонритетраэдр (12 + 12 + 6)	2 пентагонритетраэдра + куб
24	Гексатетраэдр (12 + 12 + 12)	2 тригонритетраэдра + тетрагонритетраэдр
25	Тригонтриоктаэдр (24 + 12)	Тетрагонтриоктаэдр + ромбододекаэдр
26	Тетрагонтриоктаэдр (24 + 24)	Тригонтриоктаэдр + тетрагексаэдр
27	Пентагонтриоктаэдр (24 + 24 + 12)	2 пентагонтриоктаэдра + ромбододекаэдр
28	Тетрагексаэдр (24 + 12)	Тетрагонтриоктаэдр + ромбододекаэдр
29	Дидодекаэдр (24 + 12 + 12)	Дидодекаэдр + 2 пентагондододекаэдра
30	Гексоктаэдр (24 + 24 + 24)	Тригонтриоктаэдр + тетрагонтриоктаэдр + тетрагексаэдр

Примечание. После названия исходной з.п.ф. в скобках даны числа эквивалентных рёбер на ней. Сокращения см. в табл. 2. Номера соответствуют табл. 2 и рис. 2.

Обратим внимание на то, что в таблицах отсутствуют триклинная и моноклинная сингонии – в них вообще нет з.п.ф. Кристаллические полиэдры этих сингоний образованы комбинациями простых форм. Но исходное условие решаемой далее задачи – именно з.п.ф. В связи с возможным обобщением задачи особый интерес вызывает примитивный класс симметрии триклинной сингонии (точечная группа симметрии 1), в котором разреше-

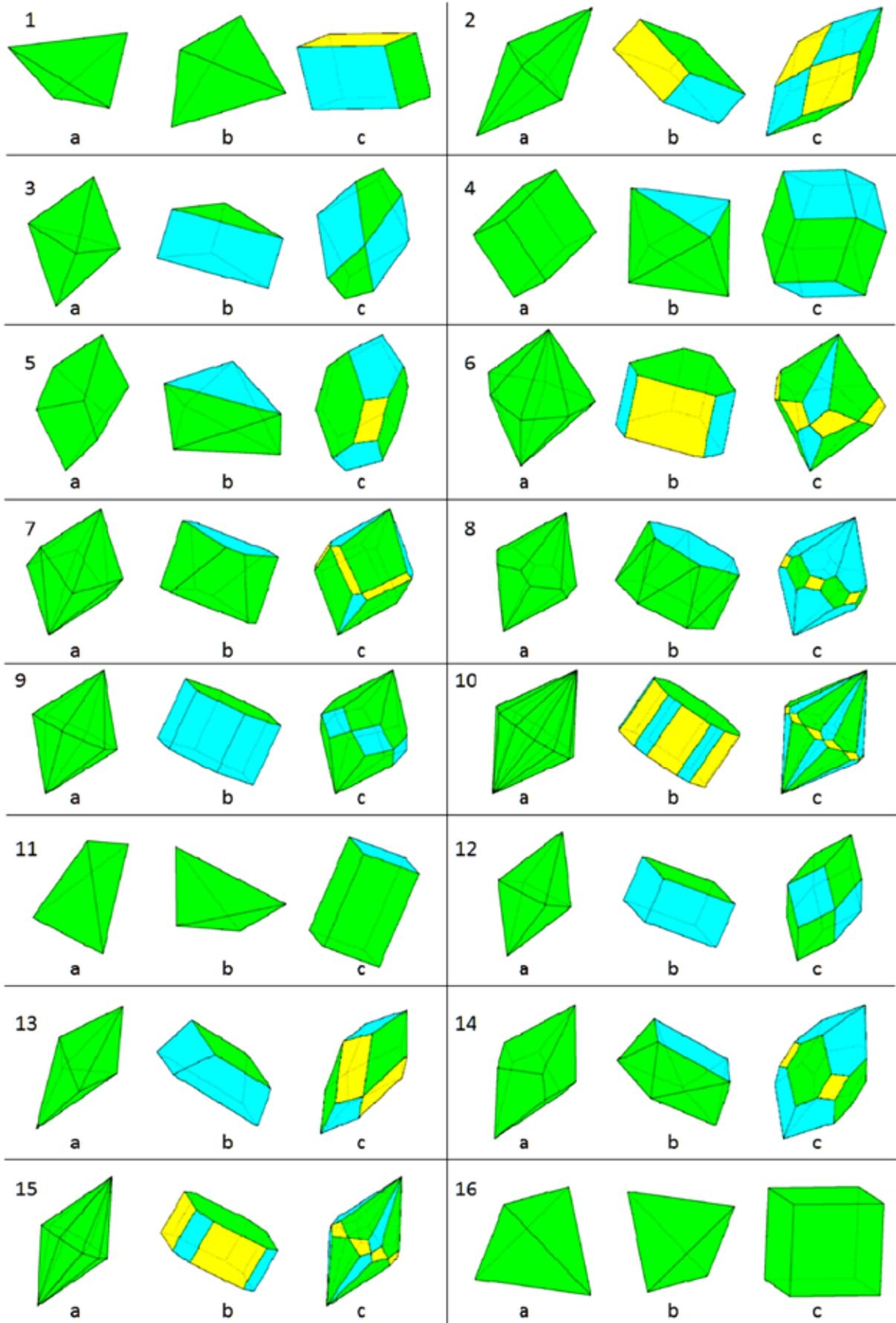


Рис. 2. Усечения закрытых простых форм: *a* – исходная, *b* – вершинное усечение, *c* – рёберное усечение. Разным цветом показаны разные простые формы. Номера соответствуют табл. 2, 3.

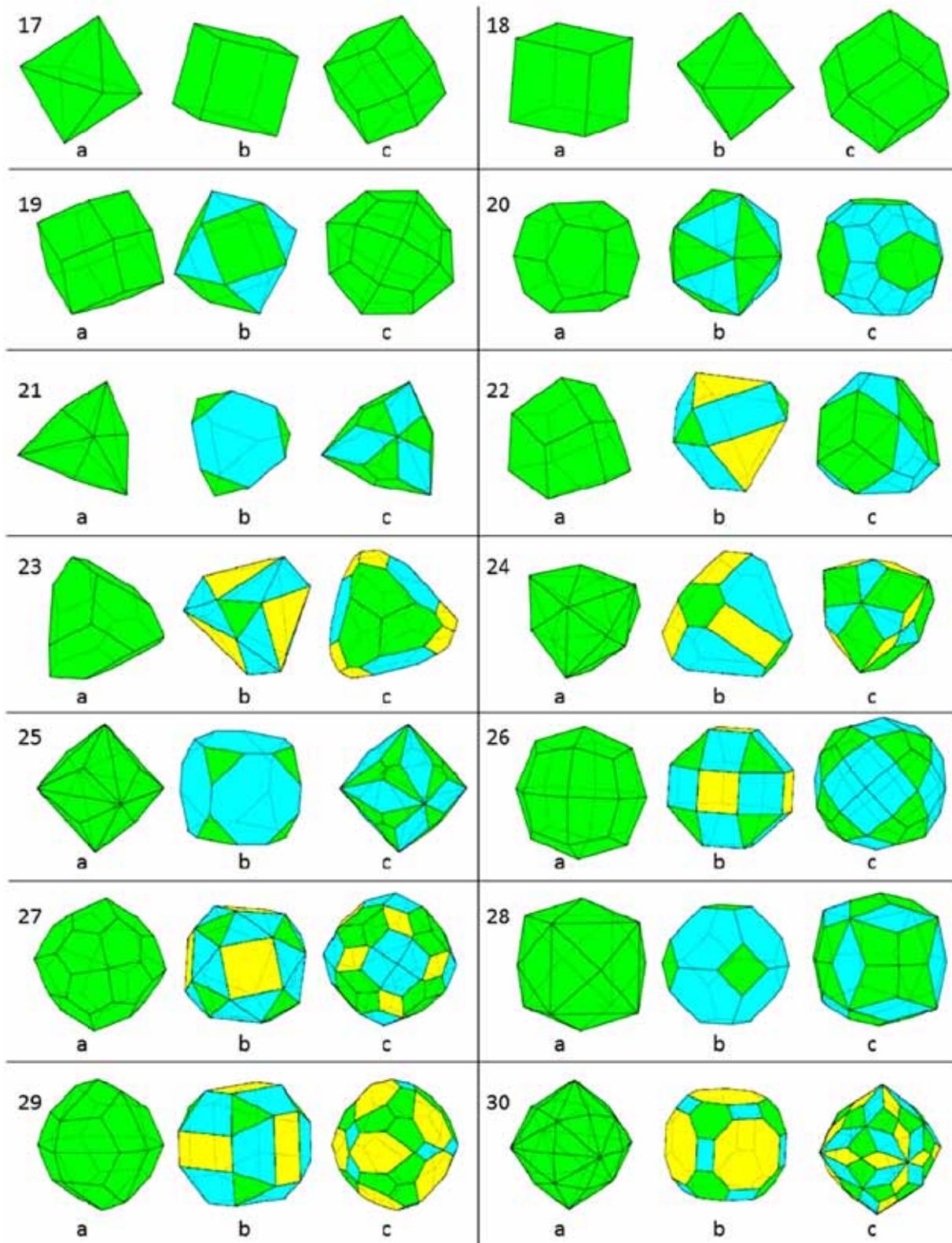


Рис. 2 (продолжение).

на лишь одна простая форма – моноэдр. Несмотря на кажущийся минимум возможностей, подходящей комбинацией моноэдров можно образовать выпуклый полиэдр любого комбинаторного типа. В этом смысле именно через примитивный класс симметрии триклинной сингонии кристалломорфология сообщается с комбинаторно-геометрической теорией выпуклых полиэдров.

Обсуждение результатов

Анализ табл. 2, 3 и рис. 2 показал следующее. Разрешённые в каждом классе симметрии простые формы позволяют построить полные вершинное или рёберное усечения любой з.п.ф. Соответствующие комбинации простых форм предлагается выделить как особые. Результат представляется интересным, поскольку геометрическая кристалломорфология ничего не говорит об особых комбинациях простых форм в том или ином классе симметрии, положив, что для каждого минерала в реальных условиях их определяют физические законы.

Для вершинных усечений найдено, что все классы симметрии допускают геометрическую форму, дуальную исходной з.п.ф. В классах 23 и $\bar{4}3m$ кубу дуальна комбинация двух тетраэдров – гемидрических форм октаэдра. К сожалению, тема голо-, геми-, тетарто- и огдоэдри, связывавшая родственные простые формы в ряды, незаметно исчезла из кристалломорфологии.

Между з.п.ф. обнаружены новые связи. В тригональной сингонии ромбоэдр и дитригональный скаленоэдр имеют в качестве дуальных различные комбинации ромбоэдра и пинакоида. Для 1-го она выглядит как тригональная антипризма. Для 2-го – она же, срезанная параллельно пинакоиду так, что треугольные грани стали трапециями. В кубической сингонии ромбододекаэдр, тетрагонритетраэдр, гексатетраэдр, тригонтриоктаэдр и тетрагексаэдр имеют в качестве дуальных форм различные комбинации куба и октаэдра (или двух тетраэдров). Тетрагонтриоктаэдр и гексоктаэдр имеют в качестве дуальных различные комбинации ромбододекаэдра, октаэдра и куба. Отличия состоят в разном развитии простых форм. Одна комбинация получается из другой движениями граней вдоль нормалей. Им соответствуют повороты граней исходных з.п.ф. на рёбрах. Так, грани дитригонального скаленоэдра, попарно сливаясь в параллельном положении, образуют грани ромбоэдра.

Для рёберных усечений найдено, что у октаэдра и куба таковым является ромбододекаэдр, для тригонтриоктаэдра и тетрагексаэдра – комбинация тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра (в классе $\bar{4}3m$ тетрагонтриоктаэдр замещён комбинацией двух тригонритетраэдров – ещё один пример гемидрии). Это подчёркивает родство указанных исходных з.п.ф.

Заключение

Найдено, что полная совокупность комбинаций простых форм в каждом классе симметрии образует коммутативную полугруппу идемпотентов (с двусторонним сокращением, 0 и внешней 1), изоморфную полугруппе комбинаций R_x , содержащих простую форму X , с групповой операцией пересечения. Известно, что для каждой такой полугруппы есть единственная сопряжённая с ней полуструктура. Нужен их более глубокий анализ применительно к объектам минералогической кристаллографии. Выявленная полугруппа реализована в комбинациях простых форм природных кристаллов, что говорит о её естественном характере.

Очевидное расширение задачи Роме-де-Лиля – одновременное усечение з.п.ф. по вершинам и рёбрам. Решение многовариантно, поскольку определяется глубиной усечения тех и других, но тем интереснее с точки зрения поиска природных реализаций. Самая общая формулировка: можно ли гарантировать полное вершинное или / и рёберное усечения любого кристаллического полиэдра простыми формами, разрешёнными в его классе симметрии. Поскольку перебор вариантов здесь невозможен, следует применить иные рассуждения.

Рёберным усечением куба и октаэдра является ромбододекаэдр. Это наблюдение подчёркивает их родство (дуализм) и подсказывает специальную задачу. Из теоремы Эйлера следует, что у геометрически дуальных выпуклых полиэдров числа рёбер совпадают. Но совпадают ли их рёберные усечения? Ответ не очевиден. Но ясно, что теоретический и практический разделы кристалломорфологии не исчерпали своих ресурсов.

Авторы надеются, что эта статья о задаче Роме-де-Лиля наглядно показала пользу от чтения старых книг, казалось бы, имеющих лишь библиографический интерес. Этим качеством обладали наши учителя, выдающиеся учёные и историки науки проф. И.И. Шафрановский и акад. Н.П. Юшкин, труды которых [7-9] не теряют актуальности уже несколько десятилетий.

Список литературы

1. Богомоллов С.А. Классификация выпуклых многогранников по Фёдорову и Эбергардту // Зап. РМО. 1929. Ч. 58. С. 265-277.
2. Войтеховский Ю.Л. Развитие алгоритма Е.С. Фёдорова о комбинаторных типах многогранников и приложение к структурам фуллеренов // Зап. ВМО. 2001. № 4. С. 24-31.
3. Войтеховский Ю.Л. 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: Изд-во К & М, 2011. 204 с.
4. Гольдшмидт В. О компликации и диспликации / Пер. с нем. Ю.Л. Войтеховского. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1998. 69 с.
5. Ляпин Е.С. Полугруппы. М.: Физматгиз, 1960. С. 83-85.
6. Фёдоров Е.С. Основания морфологии и систематики многогранников // Зап. Импер. С.-Петербург. минерал. об-ва. 1893. Ч. 30. С. 241-341.
7. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа, 1968. 174 с.
8. Шафрановский И.И. История кристаллографии с древнейших времён до начала XIX столетия. Л.: Наука, 1978. 297 с.
9. Юшкин Н.П. История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. Препр. 102. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми фил. АН СССР, 1984. 52 с.
10. Goldschmidt V. Über Komplikation und Displikation. Heidelberg: Carl Winter's Universitätsbuchhandlung, 1921. 70 p.
11. Voytekhovskiy Yu.L. The Fedorov algorithm revised // Acta Cryst. 2001. A57. P. 475-477.

КОНСТРУКЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

Ероховец Н.Ю.

Математический институт им. В.А. Стеклова, Москва
 erochovetsn@hotmail.com

Работа посвящена комбинаторной классификации фуллеренов. В центре внимания – анализ способов построения любого фуллерена из додекаэдра при помощи ряда операций. Если строить фуллерен при помощи операций, заменяющих фрагмент многогранника на другой с той же границей и большим числом граней, то нужно бесконечное число различных операций, переводящих фуллерены в фуллерены. Основным результатом настоящей работы – доказательство того, что любой фуллерен может быть получен из додекаэдра при помощи последовательности 8 операций. На промежуточных шагах допускаются простые многогранники только с 5-, 6-, иногда и одной 7-угольной гранью.

Фуллереном называется сферическая молекула углерода, в которой каждый атом принадлежит ровно трём углеродным кольцам, и каждое кольцо состоит из 5 или 6 атомов. Первый фуллерен C_{60} (рис. 1, 2) экспериментально получен Р. Кёрлом [3], Г. Крото [4] и Р. Смолли [5] в 1985 г. (Нобелевская премия по химии 1996 г.) и назван Бакминстерфуллереном в честь американского архитектора Р.Б. Фуллера, поскольку напоминает его геодезический купол (рис. 3), покрывающий большую площадь с опорами только на границе. Обзор математических результатов о фуллеренах дан в [2].



Рис. 1. Бакминстерфуллерен (www.wikipedia.org).



Рис. 2. Футбольный мяч (www.wikipedia.org).



Рис. 3. Ричард Бакминстер Фуллер и его геодезический купол (scodpub.wordpress.com).

Математический фуллерен – это выпуклый простой трёхмерный многогранник, у которого все двумерные грани являются 5- или 6-угольниками. Каждый фуллерен имеет ровно $p_5=12$ 5-угольников. Число p_6 6-угольников может быть любым, кроме 1. Два комбинаторно не эквивалентных фуллерена с одинаковым числом p_6 называются комбинаторными изомерами. Пусть

$F(p_6)$ – число комбинаторных изомеров с данным p_6 . Из [12] следует, что $F(p_6)$ растёт как $(p_6)^9$ (табл.) Существует эффективный алгоритм перечисления фуллеренов с помощью суперкомпьютера [6].

p_6	0	1	2	3	4	5	6	7	8	...	75
$F(p_6)$	1	0	1	1	2	3	6	6	15	...	46088157

Построение фуллеренов операциями роста. Одной из первых задач математической теории фуллеренов является отыскание простого набора операций, при помощи которых любой фуллерен можно построить из додекаэдра. Фрагментом называется диск на поверхности трёхмерного многогранника, ограниченный простым рёберным циклом. Операция роста – комбинаторная операция, которая из простого трёхмерного многогранника P даёт новый простой многогранник Q заменой некоторого фрагмента на другой с той же границей, но большим числом граней. Операция Эндокрото [10] (рис. 4) – простейшая операция роста, переводящая фуллерены в фуллерены.

Теорема [7]: не существует конечного набора операций роста, переводящих фуллерены в фуллерены, достаточного для построения любого фуллерена из додекаэдра.

Теорема [11]: любой фуллерен, кроме $C_{28}(T_d)$ (рис. 5), может быть получен из додекаэдра при помощи последовательности операций роста типов L, B, и F (рис. 6).

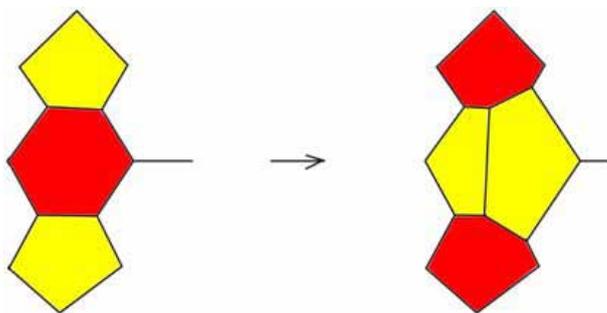


Рис. 4. Операция Эндокрото.

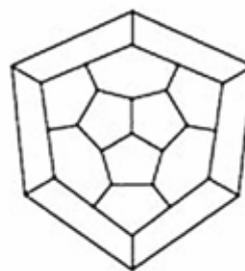


Рис. 5. Фуллерен $C_{28}(T_d)$.

Формулировка основного результата. Обозначим:

- F множество всех фуллеренов;
- F_{-1} множество всех трёхмерных простых многогранников, у которых все грани 5- или 6-угольные, кроме одной 4-угольной;
- F_1 множество всех трёхмерных простых многогранников, у которых все грани 5- или 6-угольные, кроме одной 7-угольной, смежной с некоторой 5-угольной, причём, либо многогранник содержит фрагмент из двух смежных 5-угольников, вершины общего ребра которых принадлежат 7-угольнику и некоторому 6-угольнику (рис. 7); либо из любых двух смежных 5-угольников ровно один смежен с 7-угольником (рис. 8).

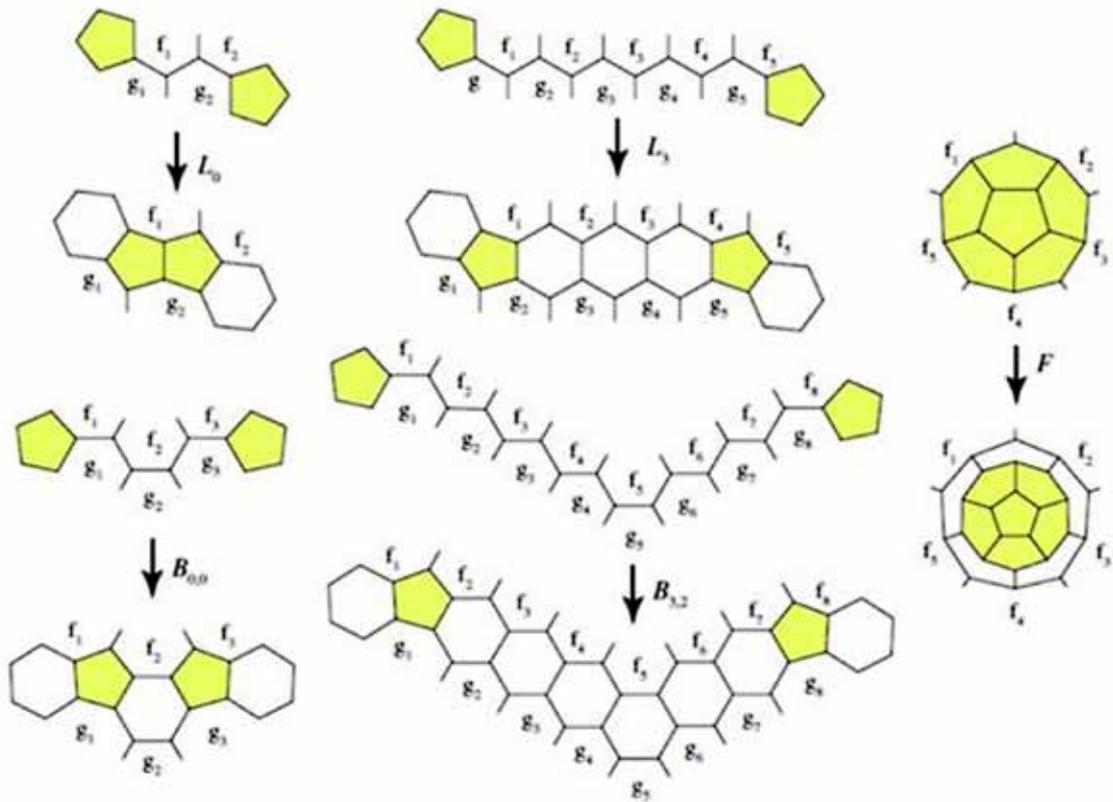


Рис. 6. Операции роста, позволяющие построить любой фуллерен, кроме $C_{28}(T_d)$, из додекаэдра.

- F-1, 0,1 объединение множеств F-1, F и F1;
- F0,1 объединение множеств F и F1.

Теорема 1 (Бухштабер, Ероховец, 2016): любой многогранник из $F_{0,1}$ комбинаторно получается из додекаэдра при помощи последовательности операций роста 8 типов (рис. 9).

NB: если учитывать ориентацию поверхности многогранника (смотреть на него снаружи), то операция VIII имеет левую и правую версии $VIII_L$ и $VIII_R$.

Доказательство. Нам понадобится понятие (s,k)-усечения [1, 8, 9]. Это операция срезки одной гиперплоскостью подряд идущих s рёбер k-угольной грани простого трёхмерного многогранника P (рис. 10-12).

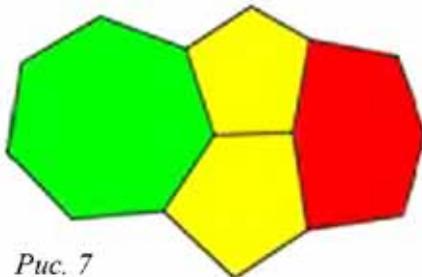


Рис. 7

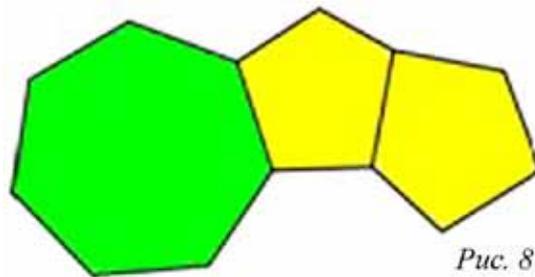


Рис. 8

Рис. 7. Фрагмент из двух смежных 5-угольников с концами общего ребра на 7- и 6-угольнике. Рис. 8. Фрагмент из двух смежных 5-угольников, из которых ровно один смежен с 7-угольником.

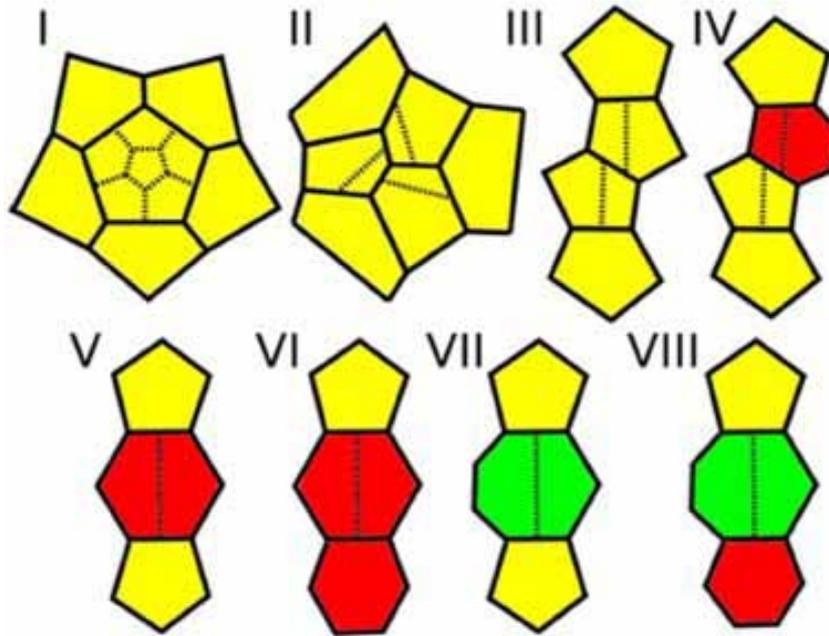


Рис. 9. Восемь операций роста, достаточных для построения любого фуллерена из додекаэдра. Пунктиром обозначены рёбра перестроенного многогранника.

Известно, что любой трёхмерный простой многогранник комбинаторно эквивалентен многограннику, который получается из тетраэдра срезками вершин, рёбер и пар смежных рёбер. Если k -угольник смежен по

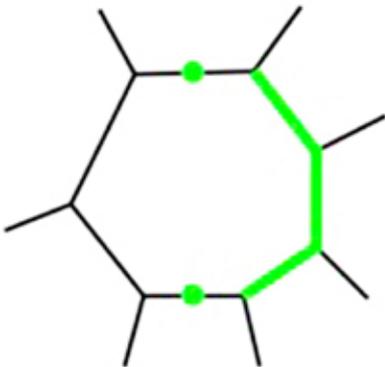


Рис. 10. Многогранник до (s,k) -усечения.

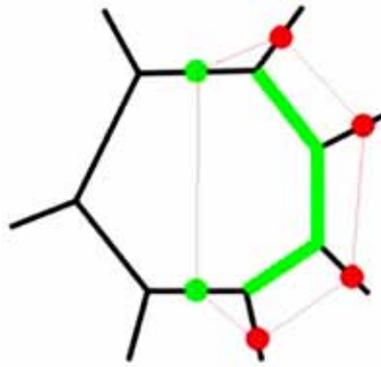


Рис. 11. Секущая плоскость.

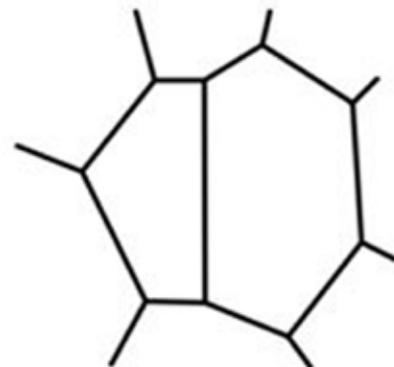


Рис. 12. Многогранник после (s,k) -усечения.

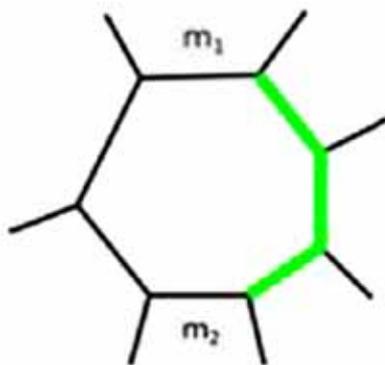


Рис. 13. Срезаемые рёбра.

рёбрам, соседним со срезаемыми рёбрами, с m_1 - и m_2 -угольниками (рис. 13), то будем называть (s,k) -усечение $(s,k;m_1,m_2)$ -усечением. Для $s=1$ комбинаторно $(1,k;m_1,m_2)$ -усечение совпадает с $(1,t;m_1,m_2)$ -усечением того же ребра смежного с k -угольником t -угольника, поэтому будет называть обе операции $(1;m_1,m_2)$ -усечением. Так, операция Эндю-Крото есть $(2,6;5,5)$ -усечение.

Для $0 < s < k-2$, если m_1 - и m_2 -угольники не пересекаются, то (s,k) -усечение есть операция

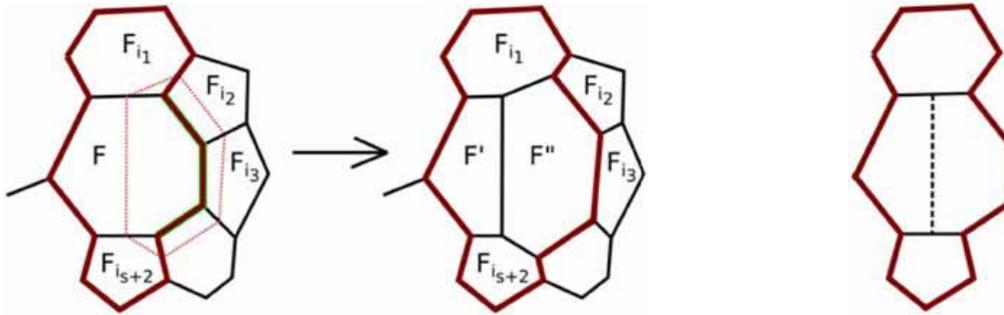


Рис. 14. (s,k) -усечение как операция роста. Рис. 15. Схематическое изображение.

роста (рис. 14). Будем описывать её фрагментом, изображённым на рис. 15. Пунктиром обозначено ребро перестроенного многогранника. В [1, 8, 9] доказано, что указанное условие выполнено для многогранников из $F_{-1,0,1}$.

Для $s=1$ срезка ребра может быть рассмотрена как $(1,k)$ -усечение и $(1,t)$ -усечение для s -угольника и t -угольника, содержащих это ребро. Таким образом, операция описывается любым из двух фрагментов, отличающихся средней гранью. В [8, 9] получен следующий результат.

Теорема 2 (Бухштабер, Ероховец, 2015): Каждый многогранник из $F_{-1,0,1}$ комбинаторно эквивалентен многограннику, получаемому из додекаэдра последовательностью p_6 операций усечения: $(1;4,5)$ -, $(1;5,5)$ -, $(2,6;4,5)$ -, $(2,6;5,5)$ -, $(2,6;5,6)$ -, $(2,7;5,5)$ - и $(2,7;5,6)$ (рис. 16); точнее:

1. каждый многогранник из F_{-1} комбинаторно получается из фуллерена или многогранника из F_{-1} операциями $(1;5,5)$ - или $(1;4,5)$ -усечения, соответственно;

2. каждый многогранник из F_1 комбинаторно получается из фуллерена или многогранника из F_1 операциями $(2,6;5,6)$ - или $(2,7;5,6)$ -усечения, соответственно.

3. каждый фуллерен комбинаторно получается из фуллерена или многогранника из F_{-1} или F_1 операциями $(2,6;5,5)$ -, $(2,6;4,5)$ - или $(2,7;5,5)$ -усечения, соответственно.

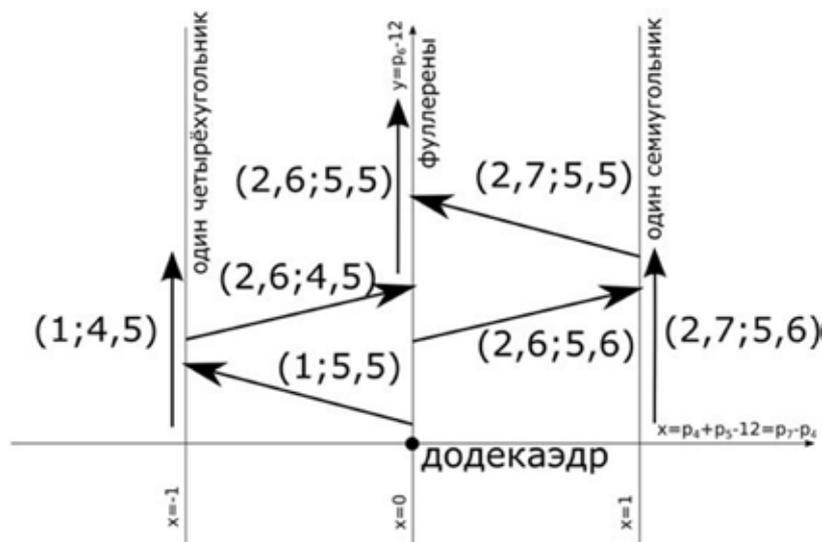


Рис. 16. Схема операций усечения.

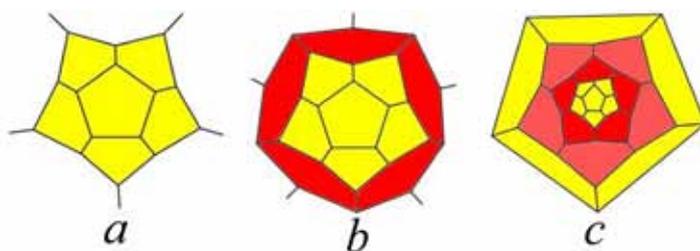


Рис. 17. Построение первого семейства фуллеренов.

Далее потребуются два семейства фуллеренов.

Конструкция нанотрубки типа (5,0).

1. Возьмём фрагмент а (рис. 17).
2. Добавим пояс из пяти 6-угольников (рис. 17 б).
3. Граница фрагмента не изменилась.
4. Повторим второй шаг k раз.
5. Приклеим снова фрагмент а (рис. 17 с).

Геометрически можно получить многогранник с такой комбинаторикой из додекаэдра при помощи операций (1;4,5)-, (1;5,5)-, (2,6;4,5)-усечения (рис. 18).

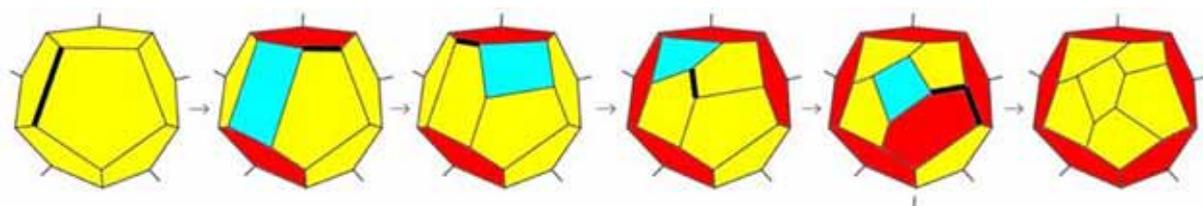


Рис. 18. Добавление пояса при помощи усечений.

Обозначим многогранник, получающийся добавлением k поясов, через D_{5k} . Многогранники с $k > 0$ называются (5,0)-нанотрубками.

Утверждение 1 [8, 9]: фуллерен комбинаторно эквивалентен многограннику вида D_{5k} тогда и только тогда, когда он содержит фрагмент (а).

Конструкция нанотрубки типа (3,3).

1. Возьмём фрагмент d (рис. 19).
2. Добавим три 6-угольника, смежных с гранями, имеющими единственное ребро на границе (рис 19 е).

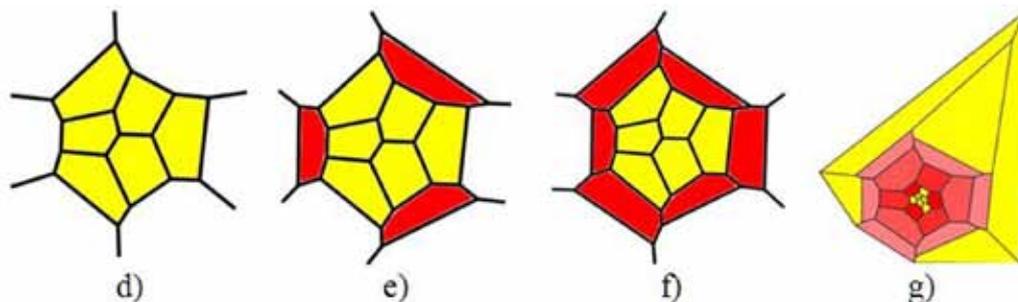


Рис. 19. Построение второго семейства фуллеренов.

3. Граница фрагмента не изменилась.
4. Повторим второй шаг k раз (случай $k=2$ дан на рис 19 f).
5. Приклеим снова фрагмент d (рис 19 g).

Геометрически можно получить многогранник с такой комбинаторикой из додекаэдра при помощи операций $(1;4,5)$ -, $(1;5,5)$ -, $(2,6;4,5)$ -усечения (рис. 20).

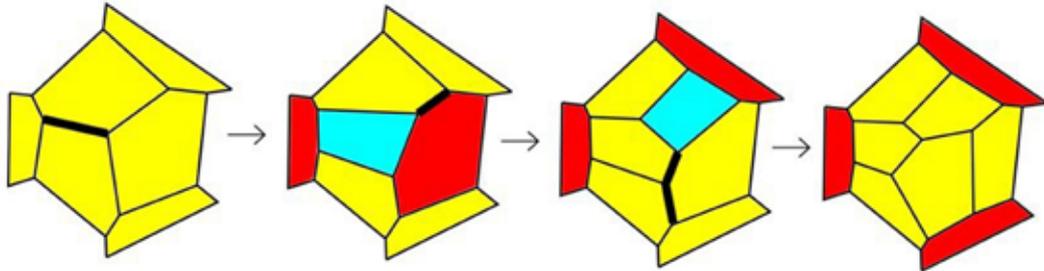


Рис. 20. Добавление 6-угольников при помощи усечений.

Обозначим многогранник, получающийся добавлением k троек 6-угольников, через F_{3k} . Многогранники с $k>1$ называются $(3,3)$ -нанотрубками.

Утверждение 2 [8, 9]: фуллерен комбинаторно эквивалентен многограннику вида F_{3k} тогда и только тогда, когда он содержит фрагмент d .

Доказательство теоремы 1. Из леммы 5.2 и теорем 3.9 и 3.15 [8] получаем лемму 1.

Лемма 1. Если фуллерен имеет два смежных 5-угольника, то он содержит фрагмент a или фрагмент d , или один из двух фрагментов (рис. 21).

Если фуллерен содержит фрагмент a или d , то из утверждений 1 и 2 он комбинаторно эквивалентен многограннику типа D_{5k} или F_{3k} , соответственно, и комбинаторно получается из додекаэдра при помощи операций роста I и II.

Если фуллерен содержит фрагмент h , то из [8, 9] следует, что он комбинаторно получается операцией $(2,6;5,5)$ -усечения (операция V – по Эндо-Крото) из другого фуллерена.

Если фуллерен содержит фрагмент i , то из [8, 9] следует, что он комбинаторно получится из другого фуллерена при помощи операций $(1;5,5)$ - и $(2,6;4,5)$ -усечения (рис. 22).

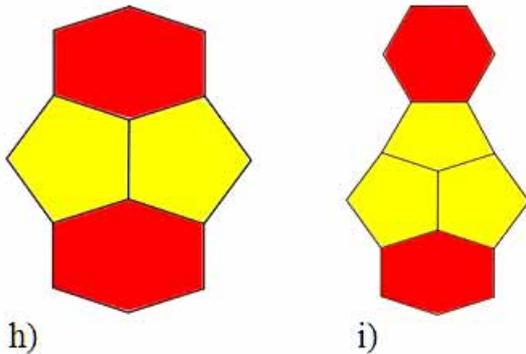


Рис. 21. Фрагменты на фуллерене со смежными 5-угольниками.

Переход от левого фрагмента к правому соответствует операциям III и IV, в зависимости от числа сторон грани, примыкающей справа к срезаемому ребру. Таким образом, если фуллерен имеет два смежных 5-угольника, то он комбинаторно получается из другого фуллерена при помощи операций роста I-V.

Если фуллерен не имеет смежных 5-угольников, то из теоремы 9.12 [9] следует, что он комбинаторно получается при помощи операции $(2,7;5,5)$ -усечения (операции VII) из многогранника в F_1 .

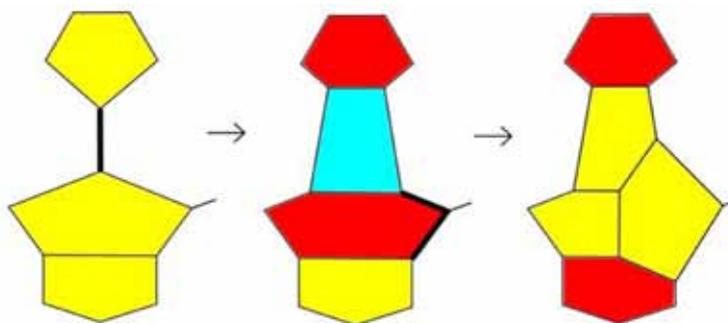


Рис. 22. Построение фрагмента при помощи усечений.

Наконец, из теоремы 2 следует, что любой многогранник из F_1 получается из фуллерена или многогранника из F_1 при помощи операции $(2,6;5,6)$ -или $(2,7;5,6)$ -усечения, соответственно (операции VI и VIII). Это завершает доказательство теоремы 1.

Автор благодарен В.М. Бухштаберу за постоянное внимание к работе, Я.В. Кучериненко за интерес к работе и информацию о XIII всероссийской научной школе «Математические исследования в естественных науках» в г. Апатиты. Автор является победителем конкурса «Молодая математика России». Исследование поддержано грантом Российского научного фонда (проект № 14-11-00414).

Список литературы

1. Бухштабер В.М., Ероховец Н.Ю. Усечения простых многогранников и приложения // Тр. МИАН. 2015. № 289. С. 115-144.
2. Деза М., Сикирич М.Д., Штогрин М.И. Фуллерены и диск-фуллерены // УМН. 2013. Т. 68. № 4(412). С. 69-128.
3. Керл Р.Ф. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза // УФН. 1998. Т. 168. № 3. С. 331-342.
4. Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C_{60} // УФН. 1998. Т. 168. № 3. С. 343-358.
5. Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // УФН. 1998. Т. 168. № 3. С. 323-330.
6. Brinkmann G., Dress A.W.M. A constructive enumeration of fullerenes // J. Algorithms. 1997. V. 23. N 2. P. 345-358.
7. Brinkmann G., Graver J.E., Justus C. Numbers of faces in disordered patches // J. Math. Chem. 2009. V. 45. N 2. P. 263-278.
8. Buchstaber V.M., Erokhovets N.Yu. Construction of fullerenes // 2015. arXiv 1510.02948.
9. Buchstaber V.M., Erokhovets N.Yu. Fullerenes, polytopes and toric topology // Lecture Note Ser. Singapore, 2016. 117 p. arXiv 1609.02949.
10. Endo M., Kroto H.W. Formation of carbon nanofibers // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6941-6944.
11. Hasheminezhad M., Fleischner H., McKay B.D. A universal set of growth operations for fullerenes // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 464. P. 118-121.
12. Thurston W.P. Shapes of polyhedra and triangulations of the sphere // Geom. & Topol. Monogr. 1998. V. 1. P. 511-549.

КОМБИНАТОРНО РАЗЛИЧНЫЕ ПОДМНОЖЕСТВА: ГРАНЕЙ В $(12+F)$ -ВЕРШИННЫХ ОБЪЕДИНЕНИЯХ ТЕТРАЭДРОВ И РЕБЕР В ФУЛЛЕРЕНАХ ОСОБОГО КЛАССА C_{60+6F} , $F = 0, 2, 3...$ СТРУКТУРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Кучанов С.И.¹, Талис А.Л.¹, Степенщиков Д.Г.²

¹ Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, talishome@mail.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, stepen@geoksc.apatity.ru

Введение

Фуллерен C_n определяется [14] как замкнутый сферический n -вершинный многогранник, целиком построенный из чётного числа $n \geq 20$ трижды координированных атомов C . Он имеет n вершин, $3n/2$ рёбер, 12 пентагональных и $(n/2-10)$ гексагональных граней. У каждого атома C две одинарные и 1 двойная связи, которым соответствуют 2 «одинарных» и 1 «двойное» ребро фуллерена. В стабильных фуллеренах C_n , $n \geq 60$ имеются лишь изолированные 5-угольники из одинарных рёбер [14, 20], поэтому рёбра, разделяющие две 5-угольные грани, отсутствуют. Причина отсутствия смежных 5-угольников – наличие связанных с ними высоких стерических напряжений. По этой же причине каждое из $n/2$ двойных рёбер разделяет две 6-гональные грани.

Присутствующие в молекулах фуллеренов двойные связи могут принимать участие в химических реакциях, что позволяет синтезировать различные производные фуллеренов. Хотя многие качественные особенности некоторых из этих реакций известны [15], в литературе практически отсутствуют публикации, посвящённые расчётам кинетики химической модификации фуллеренов. Такие работы могут иметь важное научное и прикладное значение, поскольку открывают возможности прогнозирования зависимостей фракционного состава продуктов модификации от условий проведения. Эти продукты, обладая уникальными свойствами, находят применение как катализаторы, электро- и фотоактивные материалы с нелинейными оптическими свойствами, фармакологически активные вещества и т.д.

При выборе кинетической модели, описывающей реакции с участием фуллеренов, следует учитывать их кооперативный характер [16]. Это означает, что реакционная способность любой двойной связи в молекуле фуллерена не остаётся постоянной по мере вступления в реакцию других двойных связей этой молекулы. Такой эффект, носящий название «региоселективность», изучен экспериментально для некоторых реакций присоединения низкомолекулярного соединения к двойным связям фуллерена. Установлено, что из 30 двойных связей в молекуле C_{60} (рис. 1 а) в химическую реакцию могут вступать не более 6 [17].

Схожие закономерности региоселективности обнаружены в реакциях прививки полимерных цепей на фуллерены, приводящих к образованию звездообразных макромолекул. Такие производные фуллерены C_{60} получены

в неполярном растворителе при взаимодействии фуллерена с полимерными карбанионами – продуктами анионной полимеризации стирола [9]. Кооперативный характер химических превращений в этой реакционной системе проявляется настолько сильно, что все конечные продукты представляют собой одинаковые звёзды с 6 лучами. Материалы на основе таких монодисперсных гексааддуктов фуллерена обладают интересными фотооптическими свойствами [18].

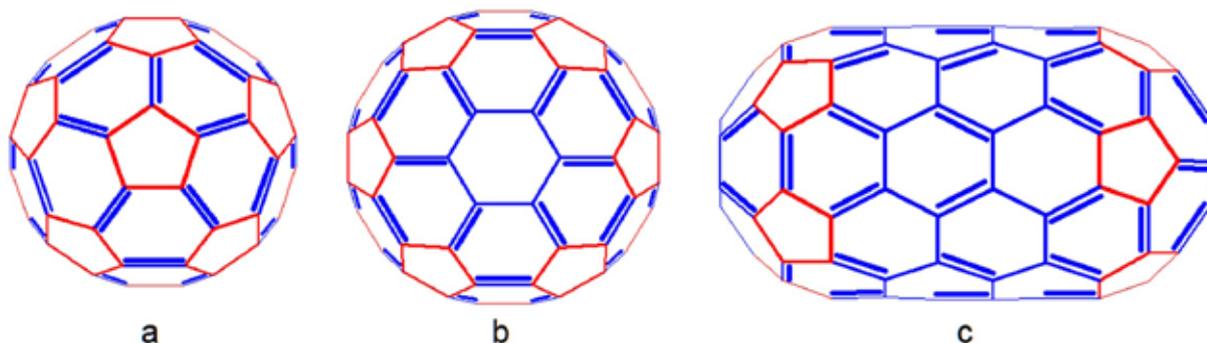


Рис. 1. а) C_{60} содержит гексагоны с 3 двойными связями; б) C_{72} содержит гексагоны с 3 двойными связями и без них; в) C_{120} содержит гексагоны с 3 и 2 двойными связями.

Для исчерпывающего описания кинетики любых химических превращений необходимо найти зависимости от времени концентраций всех типов молекул в реакционной системе. В той из них, которая рассматривается далее, молекулы различаются помимо числа s привитых полимерных цепей, также их взаимным расположением на фуллерене. Следовательно, каждый его s -аддукт может присутствовать в одной из нескольких изомерных форм, установление набора которых есть одна из задач кинетического рассмотрения. При этом следует различать структурную изомерию и стереоизомерию. Структурные изомеры состоят из одинакового набора атомов и отличаются только способом соединения их химическими связями. Каждый из таких изомеров может быть однозначно задан плоским графом в форме диаграммы Шлёгеля [19]. Некоторые из структурных изомеров могут находиться в двух стереоконфигурациях, которые не переводятся друг в друга никакими поворотами в трёхмерном евклидовом пространстве, но переводятся операцией отражения в зеркальной плоскости.

Фуллерен C_{60} является родоначальником бесконечного ряда фуллеренов C_{60+6f} $f = 0, 2, 3 \dots$ [10], причем при $f \geq 3$ для каждого члена ряда появляется все возрастающее число изомеров. Можно показать, что требование в фуллерене не более 2 типов гексагонов – с 3 двойными рёбрами и без таковых – выделяет особый класс фуллеренов C'_{60+6f} $f = 0, 2, 3 \dots$ (рис. 1 а, б). При $f = 0, 2, 3 \dots 9$ для фуллеренов C_{60+6f} возможны гексагоны только этих двух типов, а при $f \geq 10$ возможны и фуллерены C_{60+6f} в которых также будут только 2 типа гексагонов, но типы другие. Пример фуллерена C_{120} , не при-

надлежащего классу C'_{60+6f} дан на рис. 1 с. Задача нахождения набора структурных изомеров и расчёта с учётом региоселективности эволюции во времени их концентраций решена ранее [19] для прививки полимерных цепей на фуллерен C_{60} . Далее сформулирован симметричный алгоритм, который позволил решить задачу для всего класса фуллеренов C'_{60+6f} $f = 0, 2, 3, \dots$

Формулировка задачи в терминологии аппарата d-кодов

Структура фуллерена C'_{60+6f} определяется его диаграммой Шлёгеля (рис. 2 а), представляющей собой плоский граф с $60+6f$ вершинами степени 3, соответствующими атомам С. Граф обладает $30+3f$ (чёрными) толстыми и $60+6f$ (чёрными) тонкими рёбрами, которые соответствуют двойным и одинарным связям [14]. Из 3 смежных рёбер, инцидентных каждой вершине, 2 являются тонкими и одно толстым (рис. 2 а).

При выборе кинетической модели важную роль играет вспомогательный граф фуллерена C'_{60+6f} который получается из его диаграммы Шлёгеля в результате стягивания каждого из двойных рёбер в его центр. Такой стянутый граф G_{30+3f} имеет $30+3f$ вершин, соответствующих серединам рёбер фуллерена C'_{60+6f} и $60+6f$ рёбер (рис. 2 б). Диаграммным образом s-аддукта фуллерена является его стянутый граф G_{30+3f}^s S вершин которого закрашены в чёрный цвет. Наименьшее число d рёбер графа $G_{30+3f}^{d(s)}$, соединяющих 2 чёрные вершины, назовём «расстоянием» между ними (рис. 2 с, е, f). Очевидно, по мере увеличения такого расстояния будет уменьшаться зависимость реакционной способности пары двойных связей, с которыми ассоциированы эти вершины. Различия в кинетических моделях рассматриваемого процесса связаны с различными возможностями выбора кинетического фрагмента, в центре которого находится реагирующая функциональная группа. В качестве такого фрагмента, в рамках предложенного подхода, естественно выбрать набор двойных связей в окрестности реагирующей группы. На стянутом графе $G_{30+3f}^{d(s)}$ им отвечают вершины, удалённые от заданной на расстояние 1 ребра (модель NG1), 1 и 2 рёбер (модель NG2), от 1 до d рёбер (модель NGd). Иными словами, между 2 ближайшими чёрными вершинами графа $G_{30+3f}^{d(s)}$ должно быть не менее d рёбер, соединяющих d-1 серых вершины, которые соответствуют «неракционноспособным» двойным связям фуллерена C'_{60+6f} . При этом каждая чёрная вершина является центром (d-1)-ой координационной сферы из серых вершин. Оставшиеся вершины графа $G_{30+3f}^{d(s)}$ (рис. 2 е, f) соответствуют «реакционноспособным» двойным связям фуллерена C'_{60+6f} .

По определению, d-код (distance code) полиэдра – это множество его вершин, в котором все «расстояния» между вершинами не меньше d. Терминология идёт из теории кодов. В применяемых для полиэдров подходах [12, 13] рассматриваются d-коды при максимально возможном значении $s(d) = 1, 2, \dots, S(d)$, называемом размером кода $|S_d|$. Максимальная величина $d = D$ называется диаметром графа. Для икосидодекаэдра с графом $G_{30}^{d(s)}$ диаметр $D = 5$, а размеры кода $|S_d|$, $d = 2, 3, 4, 5$ равны 10, 6, 3, 2, 1. При $d = 2, 3, 4, 5$

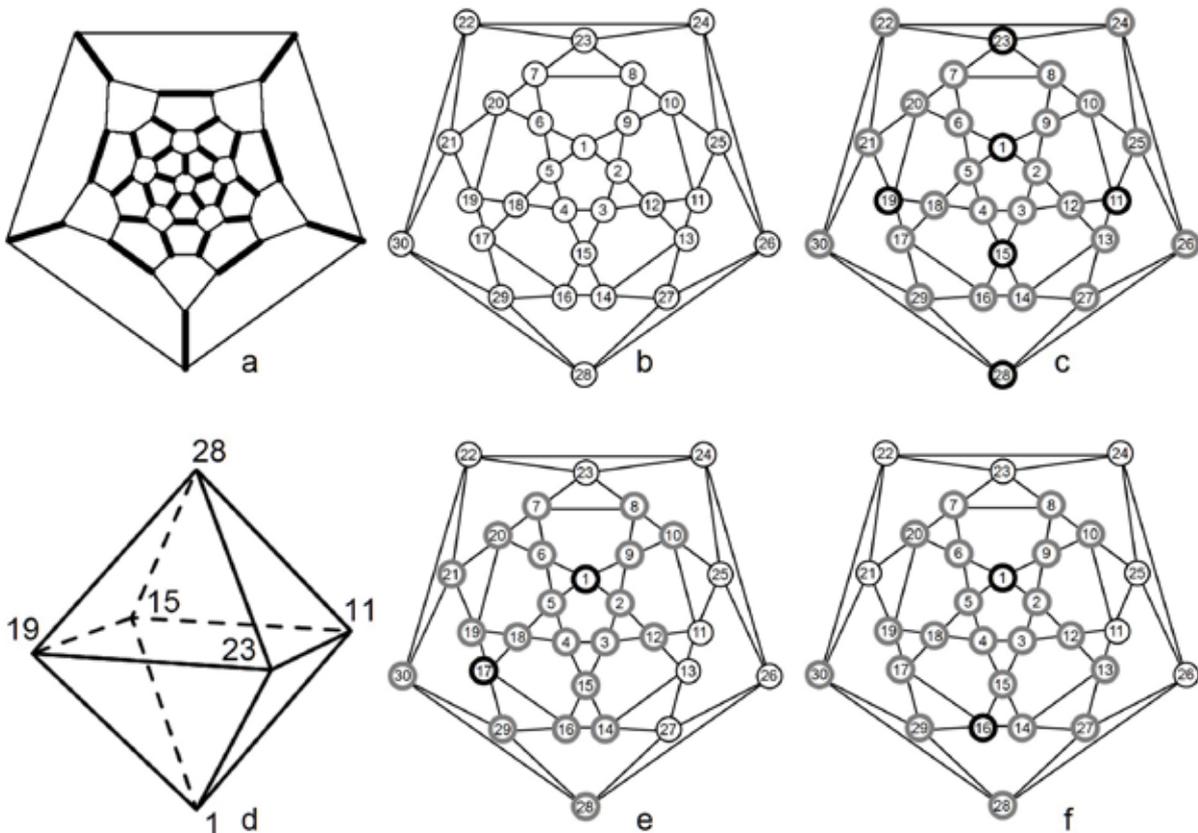


Рис. 2. а) Диаграмма Шлегеля фуллера C_{60} при проектировании на плоскость, перпендикулярную 5-ой оси икосаэдра. Разделяющие гексагоны «двойные» рёбра показаны толстыми линиями. б) Диаграмма Шлегеля икосидодекаэдра, возникающая при замене каждого из 30 двойных рёбер на диаграмме а) его центром. в) Диаграмма Шлегеля икосидодекаэдра, на которой любая пара ближайших чёрных вершин разделена цепочкой из 3 рёбер, соединяющих 2 серые вершины. Эта раскраска вершин икосидодекаэдра реализует максимальный 3-код икосидодекаэдра, размер кода определяет равное 6 число чёрных вершин. Цепочка из 5 рёбер, соединяющих антиподальные вершины 1 и 28, определяет равный 5 диаметр графа икосидодекаэдра [13]. д) Чёрным вершинам 1, 11, 15, 19, 23, 28 на рис. 2 с соответствуют вершины октаэдра. е) Между чёрными вершинами 1 и 17 на диаграмме Шлегеля икосидодекаэдра – 2 серых, что реализует один из вариантов 3(2)-кода икосидодекаэдра. ф) Между чёрными вершинами 1 и 16 на диаграмме Шлегеля икосидодекаэдра – 3 серых, что реализует один из вариантов 4(2)-кода икосидодекаэдра.

из 30 вершин икосидодекаэдра максимально возможное количество чёрных вершин – это 10, 6 (рис. 2 с), 3, 2, 1, остальные $30 - |S_d|$ вершин – серые. При этом возможно несколько вариантов d-кода, для 2-кода возможно 2 варианта зачернения 10 вершин из 30. Соединение рёбрами чёрных вершин d-кода, находящихся друг от друга на расстоянии d, определяет контактный граф d-кода. Для 3-кода икосидодекаэдра контактным графом является граф октаэдра [13], определяемый раскраской 30 исходных вершин икосидодекаэдра в 6 чёрных и 24 серых (рис. 2 с, d).

В отличие от d -кода, который является максимальным $d(s=S)$ -кодом необходимо рассматривать все $d(s)$ -коды, когда число s зачерняемых вершин возрастает от 1 до S при сохранении между ближайшими чёрными вершинами не менее $d-1$ серой вершины. При этом в $d(s)$ -коде сохраняется и определённое число белых вершин (рис. 2 е, ф) и возможно $i_{d(s)}=1, 2, \dots, i_{d(s)} \dots I_{d(s)}$ различных $d(s)$ -кодов. Так, для икосидодекаэдра $s = 1, 2 \dots 6$ есть $I_{3(s)} = 1, 7, 15, 7, 1, 1$ типов $3(s)$ -кодов, соответствующих $32 = 1+7+15+7+1+1$ ненулевым изомерам [19].

Определение фуллеренов в рамках конструкции «leapfrog»

Фуллерен C'_{60+6f} возникает из «родительского» C_{20+2f} в результате процедуры «leapfrog» [10, 11]: сначала строится дуальный к C_{20+2f} триангулированный $(12+f)$ -вершинный полиэдр $Z(12+f) = \text{Du}(C_{20+2f})$, затем происходит усечение всех вершин:

$$C'_{60+6f} = \text{Tr}[\text{Du}(C_{20+2f})] = \text{Tr}[Z(12+f)] \quad (1)$$

В полиэдре $Z(12+f)$ число треугольников $2(10+f)$, число рёбер $3(10+f)$. Соотношение Эйлера: $(f+12)-3(10+f) + 2(10+f) = 2$ показывает, что полиэдр $Z(f+12)$ может быть однозначно отображен в триангуляцию сферы, при которой в 12 вершинах сходятся по 5 треугольников, в f -вершинах – по 6. Подчеркнем, что полиэдр $Z(f+12)$ может быть невыпуклым, а вершины фуллерена C_{20+2f} могут принадлежать, например, эллипсоиду, но выполнение соотношения Эйлера для сферы позволяет свести $Z(f+12)$ к триангуляции сферы [11]. Усечение вершин полиэдра $Z(f+12)$ приводит к делению каждого из его $3(f+10)$ рёбер двумя дополнительными (по отношению к $Z(f+12)$) вершинами на 3 части, а значит к возникновению $2 \cdot 3(f+10) = 60+6f$ вершин фуллерена C'_{60+6f} . При этом в каждый треугольник полиэдра $Z(f+12)$ оказывается вписан гексагон, и центральная треть ребра $Z(f+12)$ определяет ребро фуллерена C'_{60+6f} , разделяющее 2 гексагона.

Это иллюстрирует фуллерен C_{72} , для которого родительский – тетракадекаэдр C_{24} (рис. 3 а), а триангулированный полиэдр $Z(12+2)$ – полиэдр Франка-Каспера $Z14$ (рис. 3 а, б). Фуллерен C_{72} (рис. 3 б, в) возникает при усечении вершин $Z14$, которое приводит к разбиению каждого ребра на 3 части двумя дополнительными вершинами, что соответствует вписыванию гексагона в каждый из его $2 \cdot 12 = 24$ треугольников (рис. 3 б, в). Помимо 12 пентагонов, фуллерен C_{72} содержит 24 гексагона с 3 двойными связями в каждом и 2 гексагона без них. Середины двойных рёбер C_{72} совпадают с серединами рёбер $Z14$, а сами они определяются центральными третями рёбер $Z14$ (рис. 3 б, в).

Графы фуллеренов класса C'_{60+6f} $f = 0, 2, 3 \dots$ содержат $2(10+f)$ гексагонов с 3 двойными рёбрами и f гексагонов без них. Переход от диаграммы Шлегеля фуллерена C'_{60+6f} к диаграмме Шлегеля триангулированного полиэдра $Z(f+12)$ осуществляется стягиванием в точку всех пентагонов и гексагонов с одинарными рёбрами. Каждое двойное ребро C'_{60+6f} определяется

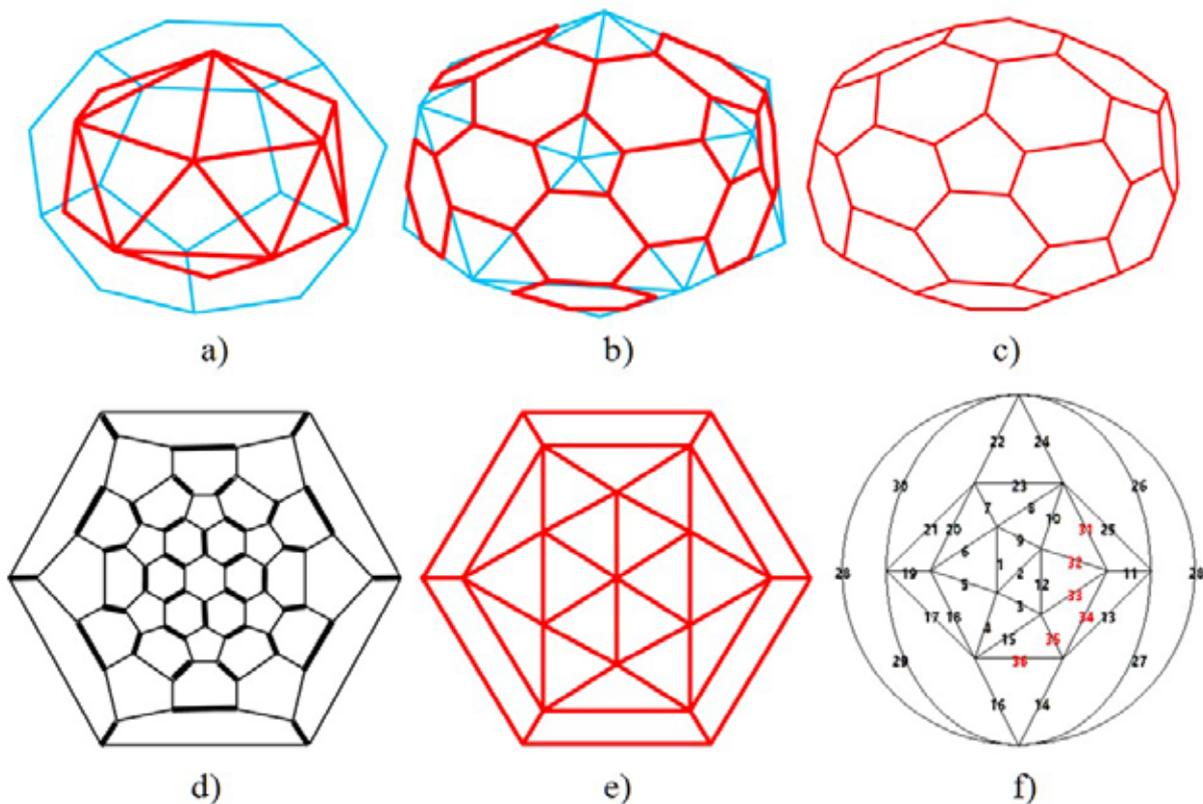


Рис. 3. а) Тетракадекаэдр C_{24} (синее) – родительский фуллерен для C_{72} и дуальный к нему полиэдр Франка-Каспера Z14 (красное). б) Усечение полиэдра Франка-Каспера Z14 (синее) с образованием C_{72} (красное). в) Фуллерен C_{72} содержит гексагоны только 2 типов: без двойных рёбер и с 3 двойными рёбрами. Двойные рёбра C_{72} определяются центральными третьими рёбер Z14, их середины совпадают с серединами рёбер Z14. д) Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{72} при проектировании на плоскость, перпендикулярную оси 6. Разделяющие гексагоны «двойные» рёбра показаны жирными линиями. е) Стягивание в точку 5-угольников и гексагонов с одинарными рёбрами на диаграмме д) приводит к диаграмме Шлегеля Z14 при проектировании на плоскость, перпендикулярную оси 6. ф) Диаграмма Шлегеля Z14 при проектировании на плоскость, перпендикулярную оси 2. Рёбра 1-30 однозначно соответствуют рёбрам на рис. 4 с. Дополнительные по отношению к рис. 4 с рёбра показаны красным.

частью ребра графа $Z(f+2)$, и может быть стянуто в вершину графа $G_i^{d(s)}{}_{30+3f}$. Разбиение множества всех двойных рёбер фуллерена C'_{60+6f} , $f = 0, 2, 3 \dots$ на подмножества, соответствующие чёрным, серым и белым вершинам графа $G_i^{d(s)}{}_{30+3f}$ однозначно соответствует разбиению множества рёбер графа $Z(f+2)$ на подмножества $Z_i^{d(s)}(f+12)$, $i(d_s) = 1, 2 \dots I(d_s)$ толстых, серых и тонких рёбер. Раскрашенный таким образом граф $Z(f+2)$ будем обозначать $Z_i^{d(s)}(f+12)$. Расстояние между двумя рёбрами в нём определяется как расстояние d между центрами этих рёбер – вершинами графа $G_i^{d(s)}{}_{30+3f}$. Итак, рёбра графа $Z_i^{d(s)}(f+12)$ выделяют из множества $30 + 3f$ двойных рёбер фуллерена C'_{60+6f} подмножества, содержащие s «прореагировавших» рёбер:

$$\text{Tr}[Z(12+f)] = C'_{60+6f} \rightarrow E(C'_{60+6f}) \leftrightarrow G_i^{d(s)}_{30+3f} \leftrightarrow E[Z_i^{d(s)}(f+12)] \quad (2)$$

где $i(d_s) = 1, 2 \dots I(d_s)$, $E(C'_{60+6f})$ – множество двойных рёбер фуллера C'_{60+6f} ; $E[Z_i^{d(s)}(f+12)]$ – множество рёбер триангулированного полиэдра $Z_i^{d(s)}(f+12)$.

Это иллюстрирует фуллерен C_{60} , для которого родительский – додекаэдр C_{20} , триангулированный полиэдр $Z(12)$ – икосаэдр. C_{60} возникает при усечении вершин $Z12$, которое приводит к разбиению каждого его ребра на 3 части двумя дополнительными вершинами, что соответствует вписыванию гексагона в каждый из его $2 \cdot 10 = 20$ треугольников. Середины двойных рёбер C_{60} совпадают с серединами рёбер $Z12$, сами они определяются центральными третями рёбер $Z12$ (рис. 4 а). Для удобства изображения вместо диаграммы Шлегеля икосаэдра при проектировании вдоль оси 5 (рис. 4 б) используем диаграмму

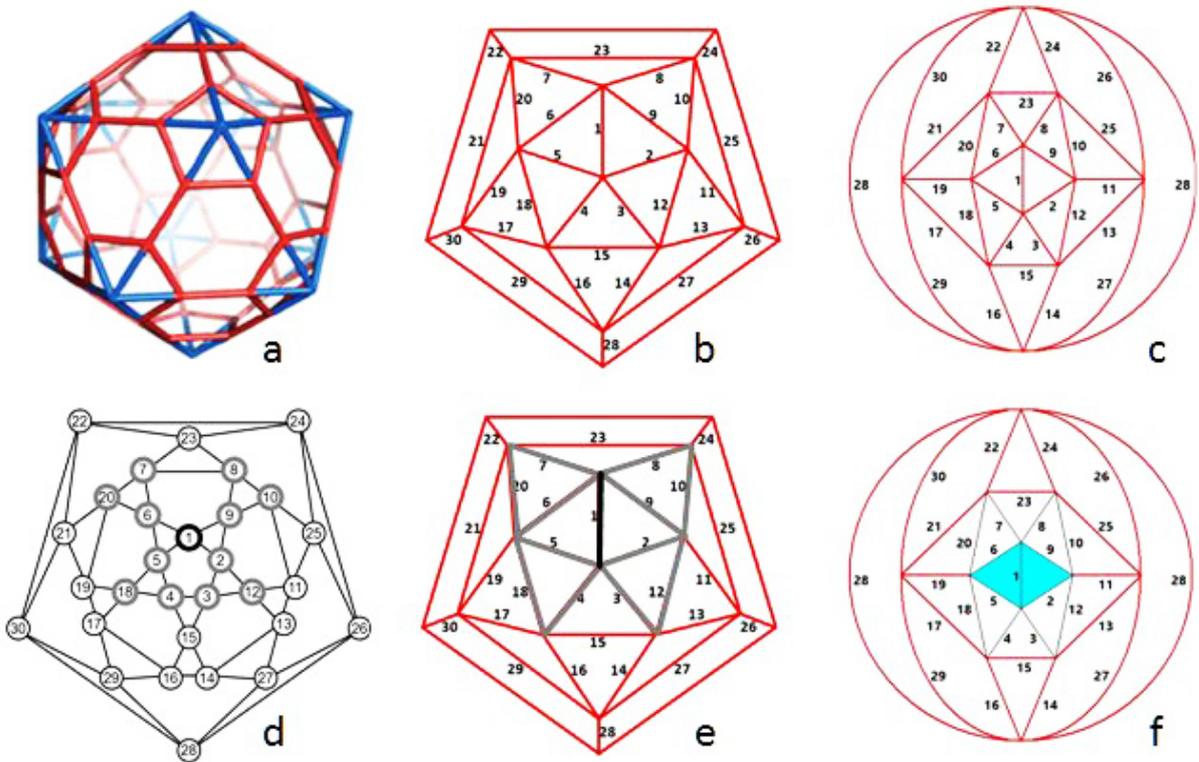


Рис. 4. а) Вписывание правильного гексагона в каждый треугольник икосаэдра определяет C_{60} как усечённый икосаэдр. б) Стягивание в точку 5-угольников на диаграмме икосидодекаэдра рис. 2 а приводит к диаграмме Шлегеля икосаэдра при проектировании на плоскость, перпендикулярную оси 5. с) Диаграмма Шлегеля икосаэдра при проектировании на плоскость, перпендикулярную оси 2. d) На диаграмме Шлегеля икосидодекаэдра серые вершины (2, 5, 6, 9), (3, 12, 4, 18, 20, 7, 8, 10) и белые вершины (11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25) составляют 1, 2 и 3 координационные сферы для чёрной вершины 1. е) На диаграмме Шлегеля икосаэдра вдоль оси 5 середины серых рёбер (2, 5, 6, 9), (3, 12), (4, 18), (20, 7), (8, 10); соответствуют серым вершинам 1-ой и 2-ой координационных сфер чёрной вершины 1 на рис. 4 d. Чёрной вершине 1 соответствует середина толстого ребра 1 – диагонали ромба из 2 треугольников. f) Рис. 4 е на диаграмме Шлегеля икосаэдра вдоль оси 2. Ромб, образованный серыми рёбрами (2, 5, 6, 9), закрашен. Граничащие с ним по рёбрам треугольники образованы серыми рёбрами. Остальные рёбра красные.

Шлегеля при проектировании вдоль оси 2 (рис. 4 с). В рассматриваемой модели 3(s)-кодов для данной чёрной вершины икосидодекаэдра вершины её 1-ой и 2-ой координационных сфер серые (рис. 4 d). Это означает, что ребро икосаэдра, серединой которого является данная чёрная вершина икосидодекаэдра, является толстым – соответствующим прореагировавшей связи фуллерена C_{60} . Рёбра икосаэдра, серединами которых являются серые вершины икосидодекаэдра, определим как серые. Отвечающие им связи C_{60} не могут быть «реакционноспособными». Оставшимся тонким рёбрам икосаэдра соответствуют белые вершины икосидодекаэдра, соответствующие «реакционноспособным» связям фуллерена C_{60} (рис. 4 d-f).

Две функциональные группы на фуллерене эквивалентны, если есть ось симметрии, поворот вокруг которой совмещает фуллерен с собой и переводит функциональные группы одну в другую. Это означает, что для данного изомера $i_{d(s)}$ возможны $V(i_{d(s)})$ эквивалентных подмножеств $v(i_{d(s)}) = 1, 2 \dots V(i_{d(s)})$ рёбер полиэдра $Z_{i,v}^{s(d)}(f+12)$, а значит и эквивалентных наборов прореагировавших двойных связей фуллерена C'_{60+6f} . Так, для C_{60} при $d = 3, s = 3, i_{3(3)} = 1, 2, \dots 11, \dots 15$ значение $V(i_{3(3)}=11) = 2$, т.е. есть 2 эквивалентных подмножества $Z_{11,1}^{3(3)}(f+12)$ и $Z_{11,2}^{3(3)}(f+12)$, толстых рёбер (1, 13, 17) и (1, 21, 25), которые показаны в табл. 2 [19].

Решение задачи для моделей NG2 и NG1

Рассмотрим решение задачи на примере диаграммы Шлегеля фуллерена C_{60} , для которого стянутый граф – граф икосидодекаэдра, а триангулированный полиэдр $Z(f+12)$ – икосаэдр. На множестве 30 тонких рёбер икосаэдра (рис. 4 с) осуществляется последовательная операция их необратимой перекраски, преобразующая $Z(f+12)$ в $Z_{i,v}^{s(d)}(f+12)$. На каждом s-ом шаге происходит замена 1 из тонких рёбер толстым, ребра 1-ой и 2-ой координационных сфер этого ребра красятся в серый цвет. В результате замены s тонких рёбер икосаэдра на толстые образуется набор $i_{d(s)}$ толстых рёбер, набор $w(i_{d(s)})$ серых рёбер и набор $3f(i_{d(s)} \cup w(i_{d(s)}))$ красных рёбер, которому соответствует определённая производная фуллерена.

Для данного толстого ребра икосаэдра рёбра его 1-ой координационной сферы образуют «ромб», в котором это ребро является короткой диагональю (например, ребро 1 в ромбе со сторонами (2, 5, 6, 9) на рис. 4 f). Рёбра, принадлежащие треугольникам, смежным по ребру с данным ромбом, образуют 2-ю координационную сферу данного толстого ребра. В силу наложенного ограничения модели NG2 рёбра 1-ой и 2-ой координационных сфер серые. При этом совпадающие серые рёбра, определяемые различными толстыми рёбрами, эквивалентны одному и тому же серому ребру. При закрасивании ромба 1-ой координационной сферы толстого ребра требование только серых рёбер для 1-ой и 2-ой координационных сфер любого другого толстого ребра означает возможность пересечения двух закрасенных ромбов только по вершине. При этом рёбра треугольников, имеющих общее ребро с закрасенным ромбом, серые. Оставшиеся красные рёбра остаются

красными. Формализм позволяет свести задачу определения $3(s)$ -кодов икосидодекаэдра к задаче перечисления возможных разбиений 20 треугольных граней икосаэдра на закрашенные ромбы и незакрашенные треугольники (рис. 5 а-с). Максимальное число S закрашенных ромбов реализуется при максимально возможном числе общих вершин у закрашенных ромбов. В нашей задаче максимально возможным числом закрашенных ромбов, а значит и прореагировавших двойных связей фуллерена C_{60} , является $S = 6$ (рис. 5 с). Этим и объясняется установленный факт, что из 30 двойных связей в молекуле фуллерена C_{60} в химическую реакцию могут вступать не более 6. Алгоритм решения задачи для модели NG2 сводится к компьютерному перебору на множестве 20 граней икосаэдра всех наборов из s , $1 \leq s \leq 6$ закрашенных ромбов, не имеющих общих рёбер. Эквивалентность наборов определяется поиском совмещающих их вращений. Два набора будем считать энантиоморфными, если они переводятся друг в друга отражениями.

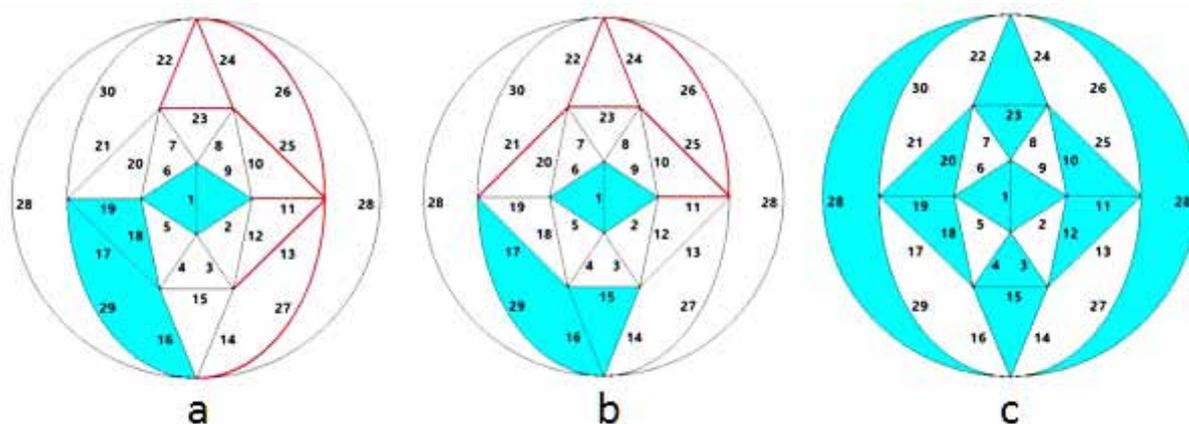


Рис. 5. а) Закрашенные ромбы с диагоналями (толстыми рёбрами) 1 и 17 граничат по вершине. б) Закрашенные ромбы с диагоналями (толстыми рёбрами) 1 и 16 изолированы друг от друга. в) Максимальное число 6 закрашенных ромбов соответствует максимальному 3-коду икосидодекаэдра. Середины диагоналей (толстых рёбер) 1, 11, 15, 19, 23, 28 шести закрашенных ромбов являются вершинами графа октаэдра (рис. 2 d). Все остальные рёбра серые.

В рамках формализма решение задачи для модели NG1 (определение $2(s)$ -кодов икосидодекаэдра) сводится к требованию отсутствия у закрашенных ромбов общих треугольников. В этом случае максимальное число S закрашенных ромбов реализуется при наличии у ромбов общих рёбер и равно 10. Все остальные результаты могут быть получены аналогично задаче для NG2. При этом число вариантов существенно возрастёт, т.к. будут возможны комбинации изолированных закрашенных ромбов с ромбами, имеющих общие вершины, и ромбами, имеющих общие рёбра.

На рис. 6 дан один из 7 возможных классов 2-ромбовых разбиений. В нём 4 эквивалентных разбиения, переводимых друг в друга представленными в таблице вращениями. Всего оказалось возможными $I = 33$ класса разбиений.

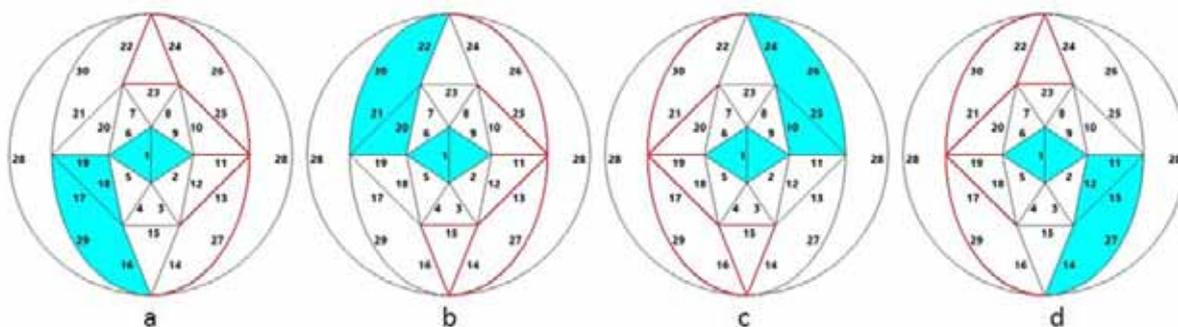


Рис. 6. а)-d) Двухромбовые разбиения класса №3, отображаемые друг в друга вращениями вокруг осей икосаэдра. Повороты вокруг осей 2, 3 и 5 икосаэдра обозначаются символом, n_m^k где $n = 2, 3, 5$ – символ оси, m – её номер, k – степень поворота. Так, 5_1^3 означает поворот вокруг оси 5_1 на угол $72^\circ \cdot 3 = 216^\circ$, где $360^\circ : 5 = 72^\circ$ 1-я степень поворота вокруг оси 5. Наборы а d и b c – энантиоморфны.

Развиваемый подход справедлив для любого фуллерена из класса C'_{60+6f} , $f = 0, 2, 3, \dots$, в частности, для C_{72} . Соответствующие диаграммы Шлегеля даны на рис. 3. На рис. 7 дано одно 2-ромбовое разбиение для 24-треугольников Z14, состоящее из 6 вариантов, переводимых друг в друга вращениями вокруг оси 6.

№3	(1.17)	(1.21)	(1.25)	(1.13)
(1.17)		5_1^3	2_{28}	3_8^1
(1.21)	5_1^2		3_6^2	2_{28}
(1.25)	2_{28}	3_6^1		5_3^3
(1.13)	3_8^2	2_{28}	5_3^2	

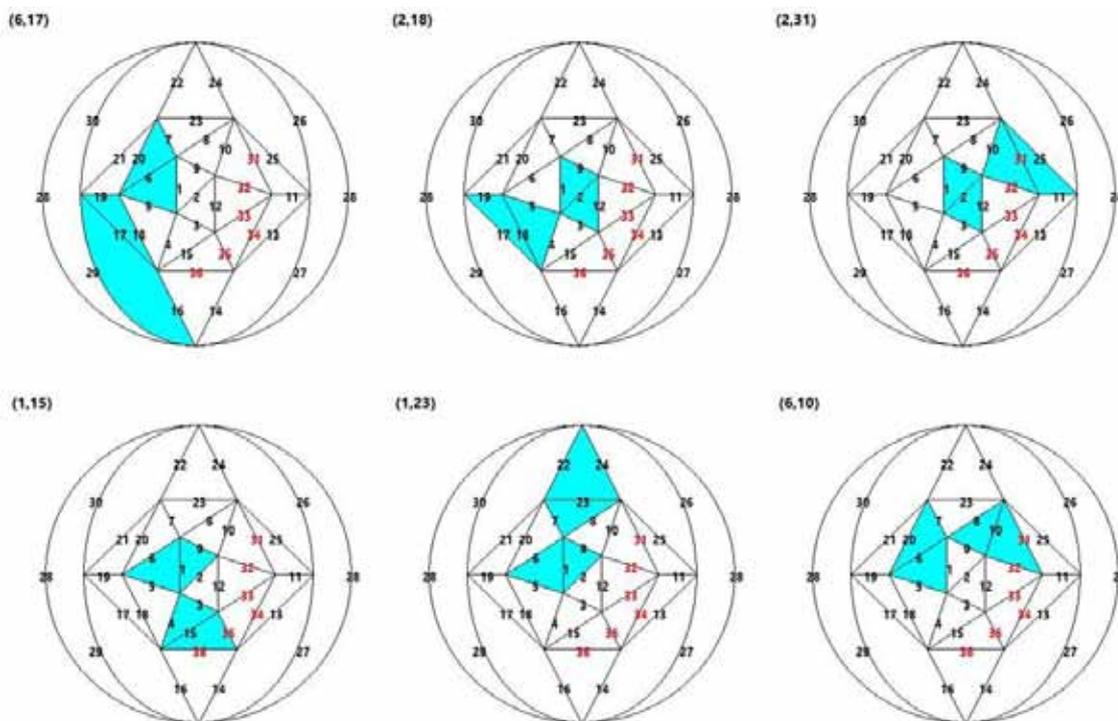


Рис. 7. Одно из возможных 2-ромбовых разбиений для 24-треугольников Z14, состоящее из 6 вариантов, переводимых друг в друга вращениями вокруг оси 6.

Структурные приложения

Структурные приложения рассматриваемых конструкций способны отображать симметрию широкого класса систем конденсированной среды, определяемых триангулированными поверхностями. [1-5, 7]. Триангулированный $(12+f)$ -вершинный полиэдр $Z(12+f)$ определяется объединением по граням (почти правильных) тетраэдров. В общем случае полиэдр $Z(12+f)$ может быть и невыпуклым, например, представлять собой 17-вершинную поверхность 2 пересекающихся икосаэдров с общей осью 5, т.е. объединение 35 почти правильных тетраэдров. В полиэдре $Z(12+f)$ два соседних треугольника образуют «ромб» с короткой диагональю – их общим ребром, которое является и общим ребром 3 тетраэдров (рис. 8 а, б). Переброска этой диагонали (сохраняющая число вершин, рёбер и треугольных граней) означает изменение вершин ромба, при котором его короткая диагональ растягивается до длинной, а длинная сжимается до короткой. Это преобразование не является жёстким движением, сохраняющим расстояния между точками, а представляет собой Мёбиусову трансформацию – дробно-линейное преобразование. Для структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, найдена математически (а не умозрительно) строительная единица, универсальность которой обусловлена возможностью вложения в E^3 неевклидовых подструктур. Это тетраблок – 7-вершинное объединение по граням 4 правильных тетраэдров. Объединение 5 тетраблоков образует икосаэдр со щелями, т.к. правильный икосаэдр собирается не из правильных тетраэдров, а из тетраэдров с двумя длинами рёбер. Цепь тетраблоков может свернуться в спираль из икосаэдров или других триангулированных полиэдров [1, 8]. Системы таких перебросок в триангулированных полиэдрах и их объединениях в спирали обеспечивают необходимые трансформации в тетраэдрических структурах на основе металлов. В развиваемом формализме определение неэквивалентных систем перебрасываемых диагоналей

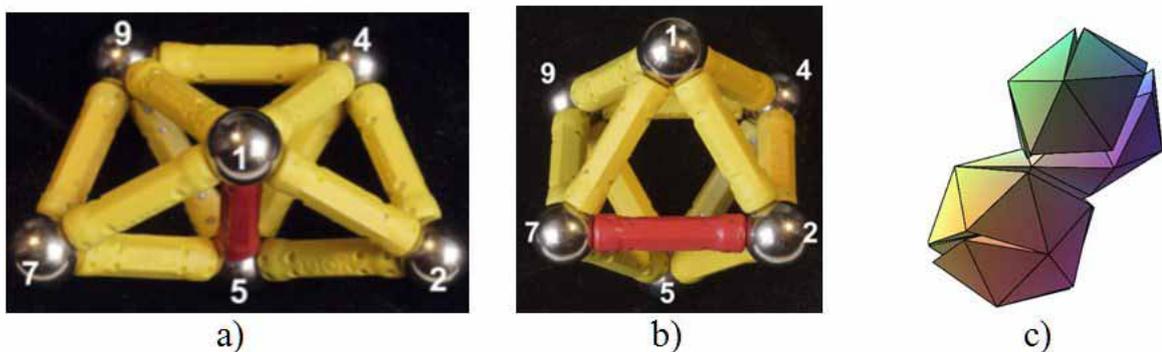


Рис. 8 а), б) «Ромб» 1-2-5-7 из 2 соседних треугольных граней с общим (красным) ребром 1-5 в общем для всех тетраблоков объединении 3 тетраэдров. Замена ребра 1-5 на 2-7 трансформирует объединение 3 тетраэдров в октаэдр при сохранении координат вершин 4 и 9. в) Сворачивание цепи тетраблоков в объединение двух икосаэдров со щелями, приведённое на рис. 8 [8].

сводится к определению неэквивалентных систем закрасенных ромбов на диаграммах Шлегеля соответствующего полиэдра $Z(12+f)$. Соответствующие системы перебросок диагоналей для образующихся в расплаве металла триангулированных спиралей обеспечивают симметричные (необходимые) условия для образования определённых подструктур (сростков) в металлах.

Модель укладки n одинаково длинных α -спиралей в глобулярных α -белках сводится к выбору определённой системы n цилиндров с осями по n рёбрам, охватывающим все $2n$ вершин ($n = 3-6$) полиэдра Бернала [4]. Это общепринятая структурная единица в кристаллах и моделях жидкого металла, определяемая подструктурами 4-мерного политопа $\{3, 3, 5\}$. При этом выбираемые системы рёбер обеспечивают оптимальную систему упаковки на сфере $n = 3-6$ пар непересекающихся кругов максимального углового радиуса. Для икосаэдра возможны 5 симметрично-неэквивалентных систем 6 рёбер, охватывающих все его вершины. В рамках формализма решение задачи определения таких систем сведётся к поиску на диаграмме Шлегеля икосаэдра 6 закрасенных ромбов, короткие диагонали которых охватывают все вершины икосаэдра. Самый симметричный из таких вариантов приведен на рис. 5 с.

Выводы

Определён особый класс фуллеренов C'_{60+6f} , $f = 0, 2, 3, \dots$ с 12 изолированными пентагонами, f гексагонами без двойных связей и $2(10+f)$ гексагонами с 3 двойными связями, родоначальник которого – C_{60} . Каждый фуллерен класса определяется усечением вершин триангулированного $(f+12)$ -вершинного полиэдра $Z(f+12)$, в 12 вершинах которого сходятся по 5 треугольников, в f вершинах – по 6. Соответствующие двойным связям $3(10+f)$ рёбер фуллерена C'_{60+6f} определяются центральными третями рёбер полиэдра $Z(f+12)$.

Установлен критерий разбиения рёбер полиэдра $Z(f+12)$ на толстые (соответствующие s прореагировавшим двойным связям фуллерена C'_{60+6f}), серые и красные (тонкие), при условии не менее d серых рёбер между любыми двумя ближайшими толстыми ребрами.

Разработан и реализован компьютерный алгоритм определения таких разбиений, которые являются эквивалентными, если переводятся друг в друга вращениями.

Структурные приложения могут быть использованы для априорного определения симметрично возможных некристаллографических структур в металлах, биополимерах и других тетраэдрических, триангулированных структурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-19-01726) через ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина».

Список литературы

1. Зайцев А.И., Крапошин В.С., Родионова И.Г. и др. Комплексные неметаллические включения и свойства стали. М.: Metallurgizdat, 2015. С. 101-180.

2. Крапошин В.С., Талис А.Л., Ван Я. Геометрическая модель полиморфных превращений в титане и цирконии // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005. № 9. С. 8-16.
3. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E_8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 4. С. 599-605.
4. Талис А.Л. Симметричные закономерности сборки α -спиралей в глобулярные α -белки и суперспирали // *Наст. сб.*
5. Талис А.Л., Беляев О.А., Ронова И.А. и др. Газогидраты и тетракоординированные структуры, определяемые конструкциями алгебраической геометрии // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 2. С. 199-203.
6. Тамм Н.Б., Сидоров Л.Н., Троянов С.И. // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 6. С. 411-427.
7. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л. и др. О строении икосаэдрических кеплератов и их производных // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31. № 3. С. 538-543.
8. Babiker H., Janeczko S. Combinatorial cycles of tetrahedral chains // *IM PAN Preprint N 741*. 2012.
9. Ederle Y., Mathis C. // *Macromolecules*. 1997. N 30. P. 2546.
10. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. Magic numbers and stable structures for fullerenes, fullerides and fullerenium ions // *Nature*. 1992. N 355. P. 428-430.
11. Fowler P.W., Redmond D.B. Symmetry aspects of bonding in carbon clusters: the leapfrog transformation // *Theor. Chim. Acta*. 1992. V. 83 P. 367-375.
12. Fowler P.W., LaVaissiere B., Deza M. Addition patterns, codes and contact graphs for fullerene derivatives // *J. Molec. Graph. Model*. 2001. N 19. P. 199-204.
13. Fowler P.W., LaVaissiere B., Deza M. Codes in Platonic, Archimedean, Catalan, and related polyhedra: a model for maximum addition patterns in chemical cages // *J. Chem. Inf. Comput. Sci*. 2001. N 41. P. 376-386.
14. Fowler P.W., Manolopoulos D.E. *An atlas of fullerenes*. Oxford: Clarendon, 1995. 312 p.
15. Hirsch A. Principles of fullerene reactivities // *Topics of Current Chemistry*. 1999. N 199. P. 1-65.
16. Henderson C.C., Assink R.A., Cahill P.A. // *Angew. Chem*. 1994. N 106. P. 803.
17. Hirsch A., Lamparth L., Grosser T. et al. // *J. Am. Chem. Soc*. 1994. N 116. P. 9385.
18. Koudoumas P., Konstantaki M., Mavromanolakis A. et al. // *Chem. Phys. Lett*. 2001. N 335. P. 533.
19. Kuchanov S., Pizik I., Ivanov V. Theoretical consideration of the grafting of polymer chains onto fullerene C_{60} // *Macromol. Theory & Simulations*. 2004. V. 13. N 3. P. 230-240.
20. Smaltz T.G., Seitz W.A., Klein D.G. et al. // *J. Am. Chem. Soc*. 1998. N 110. P. 1113.

ТЕОРИЯ ДВОЙНИКОВ И СРОСТКОВ КРИСТАЛЛОВ КАК РАЗДЕЛ ЧЕТЫРЕХМЕРНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Кучериненко Я.В., Макаров В.С.

МГУ, Москва, yar_kuch@mail.ru, vsmak@mail.ru

Работа посвящена обзору результатов, полученных в геометрии 4-мерных точечных групп без кручения (т.е. трёхмерных сферических многообразий) методами описания разориентировок индивидов в двойниках и сростках кристаллов.

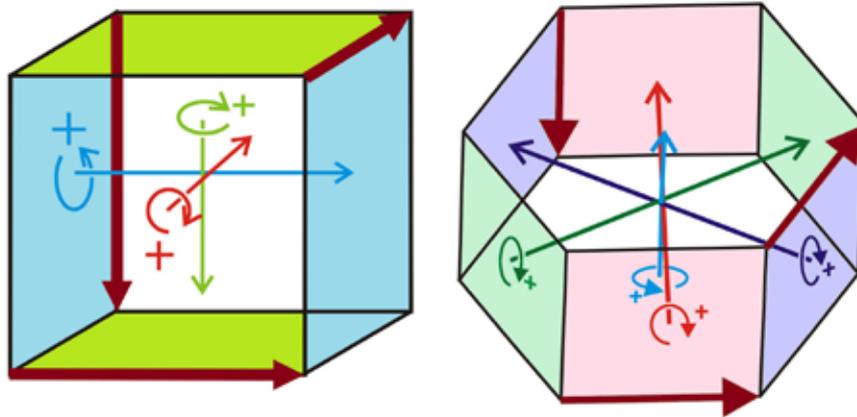
Описание двойников и сростков кристаллов и их свойств многими авторами давалось с различных точек зрения, с использованием различного инструментария. Нам кажется, что наиболее естественный подход заключён в описании двойников и сростков через теорию точечных групп симметрии 4-мерного пространства и, в частности, через теорию сферических многообразий и орбифолдов. Это даёт естественную возможность применения теории, например, в практике металловедения.

Геометрия сферических 3-многообразий обычно излагается через формально-алгебраическое изучение 4-мерных точечных групп без кручения, т.е. без неподвижных точек. При этом уделяется мало внимания геометрической стороне вопроса, в то время как она играет существенную роль в изучении физических свойств кристаллических материалов. Исключением является работа [8], в которой описана геометрия некоторых групп указанного типа. К сожалению, не удалось довести исследование до конца ввиду «непреодоленных вычислительных трудностей», хотя автор ограничился изучением областей Дирихле для траекторий точек относительно указанных групп. Данная работа стимулирована публикацией [8] и посвящена краткому обзору результатов изучения геометрии указанных точечных групп, действующих на 3-мерной сфере и сферических многообразиях, получаемых при факторизации 3-сферы по дискретным группам без неподвижных точек. Именно подход, применяемый нами к теории двойников и сростков кристаллов [4, 5], позволил преодолеть трудности геометрического описания сферических многообразий [3], указанные в [8].

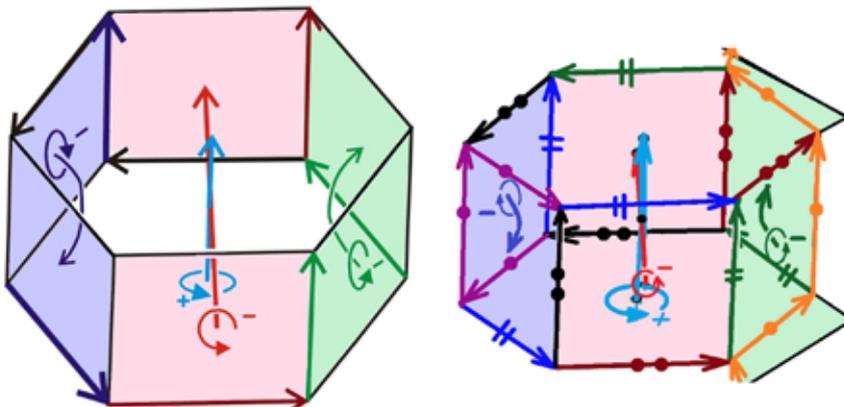
В теории кристаллических двойников и сростков важную роль играют не только группы симметрии самих индивидов, но и их взаиморасположение, т.е. поворот одного кристалла относительно другого. Именно это не учитывалось при формально-алгебраическом подходе к изучению сферических 3-многообразий и позволяет находить различные геометрические реализации (правильные разбиения 3-сферы, комбинаторику их стереоэдров, схемы отождествления граней найденных стереоэдров) алгебраически заданных дискретных групп движения 3-мерной сферы. Не имея возможности подробно изложить все особенности алгебры движений 3-мерной сферы, мы

предлагаем рисунки, выполненные в стандартной технике теории многообразий. На рис. 1 в верхнем ряду даны сферические многообразия, получаемые по аналогии с тем, как Пуанкаре получил пространство сферического додекаэдра: отождествляются противоположные правильные p -угольные грани винтовым движением с минимально возможным отличным от 0 углом поворота (в примерах он равен $360^\circ/p$). В нижнем ряду указано отождествление граней той же правильной 6-угольной призмы, но относительно другой дискретной группы без кручения $C_3^* \times C_2^*$ (* означает удвоение группы, при переходе от операций 3-мерной точечной группы с поворотом на угол θ к паратактическим сдвигам на S^3 на угол $\theta/2$, сопровождающимся сдвигом вдоль направления исходного поворота на $\theta/2$), фактор-пространство сферы S^3 по которой обычно относят к серии линз [8], и указаны циклы Пуанкаре рёбер (выделены одним цветом и метками) относительно этой группы.

На рис. 2 мы воспроизводим изображение расслоения Хопфа 3-мерной сферы. Оно позволяет понять факты из алгебры движений 3-мерной сферы и найти схемы отождествлений граней сферических стереоэдров. Нам понадобятся основы геометрии движений 3-мерной сферы [2, 6] с применением кватернионов, являющихся 4-мерным обобщением комплексных чисел вида $Q = ai + bj + ck + d \cdot 1$ с действительными коэффициентами a, b, c , и d при трёх



Отождествления Анри Пуанкаре



Отождествление для стереоэдра группы $C_3^* \times C_2^*$

Рис. 1. Примеры эллиптических многообразий.

мнимых и одной действительной 1, умножение которых задаётся правилами $i^2 = j^2 = k^2 = ijk = -1$, $ij = -ji = k$, $jk = -kj = i$, $ki = -ik = j$. Со времён Кели [6] известно, что любое собственное движение 3-мерной сферы можно задать парой кватернионов P и Q , (таких, что $|P|^2 = |Q|^2 = 1$), сопоставляющих кватерниону X (такому, что $|X|^2 = 1$) кватернион PXQ [2]. В силу ассоциативности умножения кватернионов, преобразования $X \rightarrow PX$ и $X \rightarrow XQ$ коммутативны. Их можно записать в матрично-векторной форме $x \rightarrow G(P)x$ и $x \rightarrow G'(Q)x$. (штрих означает умножение справа, его отсутствие – слева). $G(P)$ и $G'(Q)$ – ортогональные 4×4 -матрицы специального вида, умножение которых коммутативно, вместо кватерниона X берётся 4-вектор-столбец x , 4 координаты которого суть 4 действительных коэффициента кватерниона X . Матрицы строятся следующим образом: каждому кватерниону вида $Q = ai + bj + ck + d \cdot 1$ можно сопоставить матрицы $G(Q)$ и $G'(Q)$:

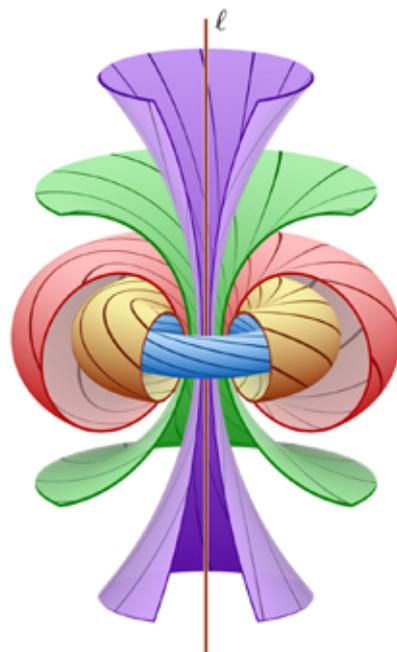
$$G'(Q) = \begin{pmatrix} d & c & -b & a \\ -c & d & a & b \\ b & -a & d & c \\ -a & -b & -c & d \end{pmatrix}, \quad G(Q) = \begin{pmatrix} d & -c & b & a \\ c & d & -a & b \\ -b & a & d & c \\ -a & -b & -c & d \end{pmatrix}$$

Возможность перестановки $G(P)$ и $G'(Q)$ приводит к тождеству $G'(Q) \times G(P) \times G'(Q)^{-1} = G(P)$, которое показывает особенности движений, задаваемых матрицами $G(P)$ и $G'(Q)$. Пусть $P = 0 \times i + 0 \times j + \sin \alpha \times k + \cos \alpha$ и $Q = \sin \beta \times i + 0 \times j + 0 \times k + \cos \beta$. Тогда [6]:

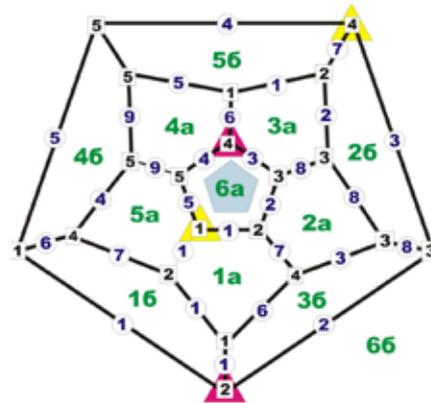
$$G(P) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad G'(Q) = \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & 0 & \sin \beta \\ 0 & \cos \beta & \sin \beta & 0 \\ 0 & -\sin \beta & \cos \beta & 0 \\ -\sin \beta & 0 & -\sin \alpha & \cos \beta \end{pmatrix},$$

т.е. матрица $G(P)$, действуя на точку $x = (0,0,0,1)^T$, соответствующую действительной 1, сдвигает её по 3-мерной сфере на величину α в сторону точки $(0,0,1,0)$ (символ транспонирования будем опускать), соответствующей мнимой единице k , одновременно поворачивая её окрестность на тот же угол α по направлению от $(1,0,0,0) \sim i$ к $(0,1,0,0) \sim j$. Движение, задаваемое матрицей $G(P)$, действующее на точку $(0,0,0,1)$, выглядит как положительный винтовой поворот вокруг 3-го координатного вектора, т.е. вертикальной оси. Аналогично, движение, заданное матрицей $G'(Q)$, действующее на ту же точку, выглядит как отрицательный винт вокруг горизонтали. Из двух поворотных компонент матрицы $G(P)$ на точку $(0,0,0,1)$ действует только правая нижняя, которая ощущается как поступательная и точка 1 сдвигается по дуге большого круга, т.е. геодезической (прямой 3-мерного сферического пространства).

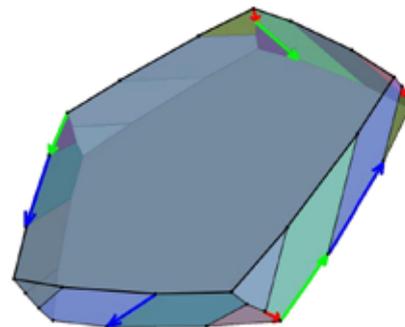
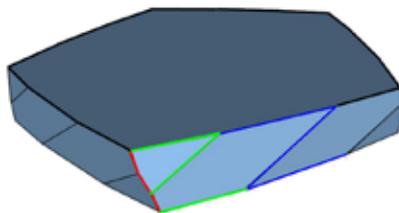
В то же время на точки её окрестности действует ещё и левая верхняя компонента – вращательная. Логично предположить, что они должны сдвигаться сильнее – как при винтовом повороте в евклидовом пространстве с точками, не лежащими на винтовой оси. Но тождество $G'(Q) \times G(P) \times G'(Q)^{-1} = G(P)$ убеждает, что все точки сдвигаются по 3-мерной сфере на одинаковое расстояние, т.е. по сферической прямой. Такую прямую, наряду с вертикальной винтовой осью, можно считать осью винтового поворота, т.к. при сдвиге любой точки вдоль этой новой оси движение точек окрестности будет восприниматься как сдвиг плюс вращение. Такую ось можно получить, действуя на исходную вертикальную ось как на геометрический объект, отрицательным винтом, включающим поворот на произвольный угол β , вокруг горизонталь-



Расслоение Хопфа (см. [1]).



Отождествление граней правильного сферического додекаэдра с двугранным углом $2\pi/3$ согласно группе $\Gamma^* \times C_5^*$



Стереоздр правильного нормального сферического разбиения относительно каждой из групп $I^*C_7^*$, $I^*C_{35}^*$, $I^*D_{35}^*$; факторизация по первой из них (отождествление указано на правом многограннике) приводит к сферическому многообразию из серии 3а таблицы 2.

Рис. 2. Алгебра движений и расслоение Хопфа помогают найти отождествление граней сферического стереоэдра: оказывается паратактический винтовой поворот 3-мерной сферы (т.е. винтовой поворот, у которого величина сдвига вдоль оси равна углу поворота) перемещает все точки 3-сферы на одно расстояние, причём все точки перемещаются по сферической прямой. Каждая из них равно является осью поворота. Это свойство помогло найти отождествления граней стереоэдров.

ной оси (а фактически оси любого направления), и сдвиг вдоль этой оси на ту же величину β . Наряду с любым отрицательным винтом $G'(Q)$ включающим равные поступательные и поворотные компоненты, сопряжённый ему винт $G(P) \times G'(Q) \times G(P)^{-1}$, ось которого сдвинута движением $G(P)$ – то же движение $G'(Q) = G(P) \times G'(Q) \times G(P)^{-1}$. Это свойство движений 3-мерной сферы, которое можно видеть с помощью расслоения Хопфа (рис. 2), позволяет найти общие точку и направление для любых двух винтов вида $G(P)$ и $G'(Q)$. Для этого в точке 1 нужно выбрать правильное направление, перпендикулярное обоим винтам. В этом направлении в точке, удалённой на половину угла между осями винтов $G(P)$ и $G'(Q)$, окажутся другие оси тех же винтов, но с общей осью. Последовательная комбинация винтов приведёт к сложению поворотов вокруг оси и сложению сдвигов вдоль неё.

Если винты $G(P)$ и $G'(Q)$ являются элементами дискретных групп, то можно брать любые их целочисленные линейные комбинации. На рис. 1 внизу показана правильная 6-угольная призма, являющаяся фундаментальной областью группы $C_3^* \times C_2^*$ (областью Дирихле точки 1), если винты групп $C_3^* \times C_2^*$ перпендикулярны. Так, если ось C_3^* ориентирована вертикально от 1 к k (в смысле геометрии 3-сферы), ось C_2^* – горизонтально от 1 к i , то вертикальные винты со сдвигами на 60° (с поворотами на те же углы, не действующими на точку 1 и её образы, т.к. они лежат на одной оси) приведут, вместе с исходной точкой, к 6 образам в вершинах правильного 6-угольника. А горизонтальный отрицательный винт оси C_2^* – с поворотами на 90° их удвоит, перенеся на ортогональную горизонтальную окружность с центром в точке 1, радиусом 90° (геометрически такая же орбита получилась в группе $D_3^* \times C_1$, показанная на рис. 1 вверху справа; в этой группе у точки 1 также 2 ближайшие точки, эквивалентные по группе, удалены вверх и вниз на 60° ; 6 других удалены по горизонтали на 90° в направлениях двойных осей группы D_3). Вот почему для обеих рассматриваемых групп фундаментальные многогранники Дирихле – геометрически одинаковые правильные 6-угольные сферические призмы.

Поскольку группы всё же разные, то операции, их размножающие различны, как и операции отождествления граней, рёберные циклы и т.п. Если в группе $D_3^* \times C_1$, все операции отождествления граней очевидны (они порождены положительными винтами группы D_3^* , приводящими к отождествлению всех пар противоположных граней по аналогии с тем, как Пуанкаре получил пространство сферического додекаэдра), то в приведённом примере группы $C_3^* \times C_2^*$ очевидны отождествления только для 2 пар противоположных граней – двух 6-угольных, связанных положительным винтом с поворотом и сдвигом по 60° из группы C_3^* и двух розовых 4-угольных граней, связанных горизонтальным отрицательным винтом группы C_2^* с поворотом и сдвигом по 90° . Что касается других двух отождествлений, то они не очевидны, т.к. неясны геометрические операции, связывающие оставшиеся 2 пары граней, и какие это пары. Но это лишь до тех пор, пока мы не при-

меним метод, подсказанный на рис. 2 геометрическим образом расслоения Хопфа. Если от точки 1 отойти на 45° в сторону j (в направлении, перпендикулярном оси положительного винта группы C_3^* , ориентированного вертикально, и оси отрицательного винта группы C_2^* , лежащего горизонтально), то в этой новой точке ось положительного винта группы C_3^* отклонится на 45° от i (вернее, ось подверглась движению отрицательного винта, отклонившего её на 45° от направления на i и сдвинувшего тоже на 45° в сторону j), в то время как на ось отрицательного винта группы C_2^* подействовал положительный винт, повернувший его вокруг того же направления (в сторону j), но в противоположную сторону, сдвинув при этом на те же 45° в ту же точку. В результате в новой точке, лежащей на 3-сфере посередине между 1 и j , направления винтов групп C_3^* и C_2^* совместились. Можно понять, к какому движению приведёт последовательное применение операций, поскольку в этом случае можно складывать их переносные и поворотные составляющие. Можно брать любые целочисленные линейные комбинации (с одними целыми коэффициентами для поворотов и сдвигов). Так, мы можем обозначить порождающее движение группы C_3^* в виде пары $(60^\circ, 60^\circ)$, в которой последовательно обозначены величина сдвига и угол поворота (по часовой стрелке, если смотреть в направлении сдвига). Тогда винт группы C_2^* можно представить парой $(90^\circ, -90^\circ)$, т.к. у отрицательного винта сдвигу в ту же сторону соответствует поворот в противоположном направлении – против часовой стрелки. Комбинация винтов даёт $(60^\circ, 60^\circ) + (90^\circ, -90^\circ) = (150^\circ, -30^\circ)$.

Если нужна минимально возможная величина сдвига и соответствующий поворот, то, заменив 1-е движение обратным, получим $(-60^\circ, -60^\circ) + (90^\circ, -90^\circ) = (30^\circ, -150^\circ)$, после чего для 4 оставшихся правильных 4-угольных граней, для которых мы не понимали, какие из них связаны группой, не остаётся другой возможности, кроме той, при которой совмещаются грани, имеющие общее ребро: две зелёные совмещаются полученным движением, причём ближняя переходит в дальнюю. Оставшиеся 2 синие грани если и могут совместиться каким-то движением из группы, то только между собой. Совмещающее движение получается аналогично, но в качестве сдвигающих (сопрягающих) операций с поворотами и сдвигами на 45° нужно взять обратные движения. Подсчитав порядок дробной оси, получим $n = 360^\circ/150^\circ = 12/5$ или $n = 360^\circ/(360^\circ - 150^\circ) = 12/7$ – то же с точностью до энантиоморфизма. Любые 3 ребра одинакового цвета (в правой нижней призме рис. 1) образуют цикл Пуанкаре. Таких циклов всего 6. Рёбра с одинаковыми знаками образуют циклы одного типа, всего 3 типа, каждый представлен дважды. На рис. 2 справа от расслоения Хопфа указано отождествление граней правильного сферического додекаэдра с двугранным углом 120° , отличное от многообразия Пуанкаре. Оно получается из группы $T^* \times C_5^*$, если в качестве фундаментального многогранника взять область Дирихле точки 1, а отрицательно закрученный винт группы C_5^* ориентирован к положительно закрученным винтам группы T^* , как ось 5 в группе I по отношению к подгруппе $T \subset I$. Этот

винт связывает грани ба и бб. Грани 1а и 1б связаны винтовым поворотом оси 20/9. Грань 2а с гранью 2б, а также 4а с 4б – элементарными поворотами двух винтовых осей 30/11. Грань 3а с 3б, а также 5а с 5б связана теми же поворотами, повторенными дважды.

Таблица 1. Перечень сферических 3-многообразий и описания геометрии тех из них, которые даны в [8]. В нижней части таблицы указаны группы, для которых найдены новые геометрические описания. В 1-ом столбце даны группы, имеющие одно разбиение на стереоэдры Дирихле независимо от выбора начальной точки, во 2-ом - группы, меняющие облик стереоэдра Дирихле в зависимости от выбора орбиты. В предпоследней строке наряду с многообразием Пуанкаре дан пример многообразия, отсутствующий в [8], найденный нами.

3-мерные сферические группы без неподвижных точек				
$C_n \times C_m$	$D_n^* \times C_m$	$T^* \times C_m$	$O^* \times C_m$	$I^* \times C_m$
Группы, для которых геометрия ячеек Дирихле описана в [8].				
$C_n \times C_m$ линзы	$D_n^* \times C_m$ призмы	$T^* \times C_1$ октаэдры	$O^* \times C_1$ усечённые кубы	$I^* \times C_1$ додекаэдры
Примеры нового геометрического способа задания многообразий				
Группы		Разбиения сферы S^3		
$C_6^* \times C_1^*$	$C_3^* \times C_2^*, 2 \parallel 3$	12 линз толщиной $\pi/6$		
$D_3^* \times C_1^*$	$C_3^* \times C_2^*, 2 \perp 3$	12 гексагональных призм толщиной $\pi/3$ и шириной $\pi/2$		
$D_6^* \times C_1^*$	$D_2^* \times C_3^*, 2 \parallel 3$	24 12-угольных призм толщиной $\pi/6$ и шириной $\pi/2$		
$T^* \times C_1^*$	$D_2^* \times C_3^*, 3 \parallel [111]$	24 октаэдра $\{3, 4, 3\}$		
$D_{12}^* \times C_1^*$	$D_4^* \times C_3^*, 4 \parallel 3$	48 24-угольных призм толщиной $\pi/12$ и шириной $\pi/2$		
$O^* \times C_1^*$	$D_4^* \times C_3^*, 3 \parallel [111]$	48 усечённых кубов высотой $\pi/4$		
$I^* \times C_1^*$	$T^* \times C_5^*, 5 \parallel [01\tau]$	120 додекаэдров $\{5, 3, 3\}$		
	$T^* \times C_5^*, 5 \parallel [111]$	120 уплощённых «треугольных призм» (рис. 3, сер. 1а)		

В нижнем ряду рис. 2. дан сферический стереоэдр группы $I^* \times C_7^*$. На левом рисунке одним цветом изображены рёбра, сумма двугранных углов при которых даёт 360° , что видно из разбиения Дирихле. Какие рёбра склеиваются (образуя тривиальный цикл Пуанкаре) указано на правом стереоэдре цветом. Там же флагами (ориентированными рёбрами с прилежащими гранями того же цвета) указана склейка граней. Это сферическое многообразие было одним из первых, геометрию которых нам удалось установить.

На рис. 3 даны комбинаторные схемы сферических стереоэдров тех бесконечных серий, которые не были описаны в [8]. Мы построили их методом проекций граней разбиения 3-сферы на 3-мерную касательную гиперплоскость. Три алгебраические серии $T^* \times C_m^*$, $O^* \times C_m^*$, $I^* \times C_m^*$. Число m выбирается так, чтобы перемножаемые группы не содержали поворотов с одинаковыми угловыми характеристиками, помимо тождественного преобразования

и симметрии в центре 3-мерной сферы. Две последние алгебраические серии распадаются каждая на 2 комбинаторных, что повышает их число до 5 (табл. 2). Тем не менее распавшиеся серии сохраняют симметричные и некоторые комбинаторные свойства. В качестве исходной точки орбиты каждый раз берётся 1, винт группы C_m^* совмещён с максимально богатым винтом домножаемой группы. Это приводит к уплощённым стереоэдрам, сложенным подобно «стопкам блинов», или «призм», замыкающимся в полнотория (сечения которых не круглые, а напоминают треугольные, квадратные или 5-угольные), содержащие по $6m$, $8m$ или $10m$ стереоэдров в каждом. Всего их, разбивающих 3-сферу – 4, 6 или 12 соответственно каждой из 3 алгебраических серий. Это приводит к порядкам групп, равным $24m$, $48m$ и $120m$, что согласуется с алгебраическими подсчётами порядков групп, равных $2N \times 2m/2$, где $N = 12, 24$ и 60 (двойки в числителе появляются при переходе от 3-мерных точечных групп поворотов тетраэдра, куба, икосаэдра и оси порядка m к двойным группам, двойку в знаменателе нужно добавить, поскольку перемножаемые двойные группы всегда содержат общую подгруппу порядка $2 \{1, -1\}$). Каждый стереоэдр серий имеет точечную группу симметрии D_3, D_4 или D_5 , не являющуюся подгруппой в $T^* \times C_m^*, O^* \times C_m^*$ или $I^* \times C_m^*$. (эти группы не имеют неподвижных точек), но входят в качестве подгрупп в $T^* \times D_{3m}^*, O^* \times D_{4m}^*$ или $I^* \times D_{5m}^*$, характеризующих полную симметрию каждого из разбиений. В качестве промежуточных групп, являющихся подгруппами последних, но содержащих в качестве подгрупп изучаемые группы без неподвижных точек, можно указать $T^* \times C_{3m}^*, O^* \times C_{4m}^*, I^* \times C_{5m}^*$.

Так, группа $I^* \times C_7^*$ (её стереоэдр дан на рис. 2) имеет порядок 840, что приводит к разбиению 3-мерной сферы на 840 уплощённых стереоэдров, отдалённо похожих на 5-угольные призмы, хотя каждое основание имеет по 15 вершин. Разбиение состоит из 12 полноторий, имеющих в каждом по 70 стереоэдров с попарно общими основаниями. Расстояние между центрами оснований (толщина стереоэдра) равно $\pi/35$, все грани оснований конгруэнтны, ближайшие из них (т.е. принадлежащие одному стереоэдру), развёрнуты на $\pi/35$. Операция отождествления граней основания представляет винтовой поворот, включающий сдвиг на $\pi/35$ и поворота на $-29\pi/35$, что соответствует дробной оси порядка $2\pi/(29\pi/35) = 70/29$, точнее, оси с порядком $2\pi/((70\pi-29\pi)/35) = 70/41$ (их действие эквивалентно с точностью до энантиоморфизма). Имеется 10 4-угольных граней, характерных для серии $3a$, в данном разбиении попарно отождествляемых элементарными поворотами оси $70/41$, дважды повторенными в пяти соседних полноториях и характерных для серии $3a$. Ещё 10 5-угольных граней, похожих на ромбы с усечённой острой вершиной, попарно отождествляются 5 винтовыми осями $42/13$ (похожими на евклидову винтовую ось 3_1), общую для 3 соседних полноторий вроде оси тройного стыка между ними. Группа поворотов оси входит в качестве подгруппы индекса 5 в группу оси $(-210/71) \equiv 210/139$ (со сдвигом в $\sim 1.71^\circ$ с углом поворотной составляющей, примерно равной

-121.71° , т.е. похожей на евклидову винтовую ось 3_2). Винтовая ось $210/39$ является подгруппой в $\Gamma^* \times C_{35}^* \subset \Gamma^* \times D_{35}^*$ (последняя является полной группой симметрии разбиения), являясь конечной циклической группой, последовательно связывает в единый цикл все 210 стереоэдров 3 соседних полноторий. Оси винтовых поворотов обеих «тройных осей» совпадают и отстоят от центра каждого из 210 стереоэдров на $(1/2) \arccos(1/\sqrt{\tau - \tau^{-7}}) \approx 18.69^\circ$ (половина угла между осью 5 и ближайшей осью 3 в додекаэдре). К этой величине стремятся радиусы описанных сфер стереоэдров обоих комбинаторных типов серии $\Gamma^* \times C_m^*$ при больших m , когда стереоэдры Дирихле становятся всё тоньше. Учитывая, что все 210 стереоэдров своими краями нанизаны на эту ось, приведённое число является нижней оценкой радиуса описанной

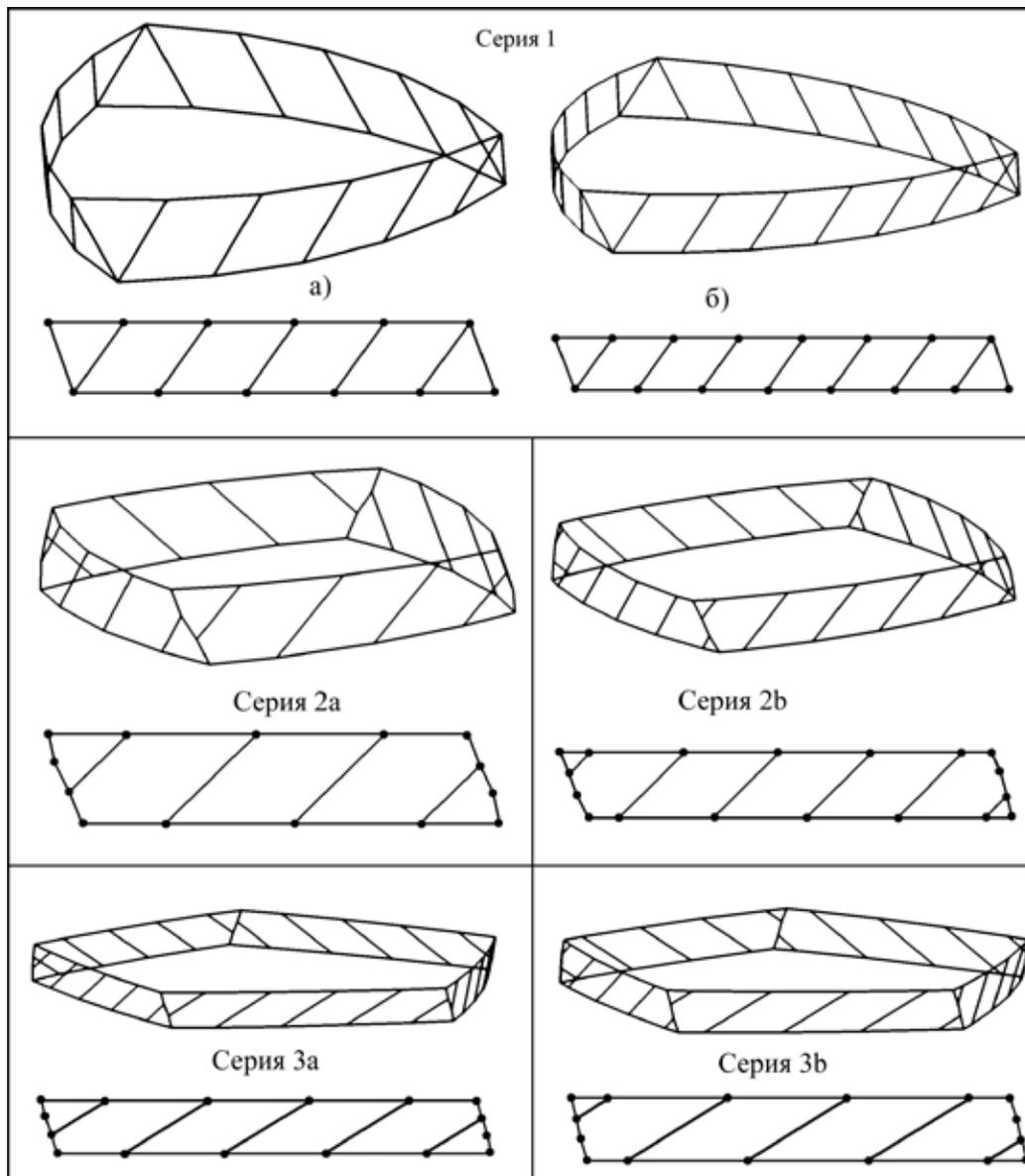


Рис. 3. Комбинаторика сферических стереоэдров бесконечных серий: 1 – фундаментальные многогранники групп $\Gamma^* \times C_5^*$ (a), $\Gamma^* \times C_7^*$ (b); 2a – $O^* \times C_5^*$; 2b – $O^* \times C_7^*$; 3a – $\Gamma^* \times C_{13}^*$; 3b – $\Gamma^* \times C_{11}^*$; см. табл. 2.

сферы для стереоэдров серий 3a и 3b. С учётом того, что есть верхняя оценка для стереоэдров двух серий, равная радиусу описанной сферы сферического додекаэдра в разбиении $\{5, 3, 3\}$, $\arccos(\tau^2 / \sqrt{8}) \approx 22.39^\circ$, мы имеем представление о размерах изучаемых стереоэдров по крайней мере для 2 из 5 изучаемых серий.

Таблица 2. Пять серий комбинаторных типов стереоэдров Дирихле точки 1 в группах $T^* \times C_m^*$, $O^* \times C_m^*$ и $I^* \times C_m^*$, не имеющих неподвижных точек. i – натуральное число; m – порядок оси в 3-мерной точечной группе евклидовой C_m , ориентированной вдоль одной из максимальных осей группы T , O или I – группы поворотов тетраэдра, куба или икосаэдра, m выбирается так, чтобы C_m не имела одинаковых поворотов с T , O или I для каждой из серий (для серии 1 игнорируются m , кратные 3, для 3a и 3b – кратные 5); n – число вершин основания стереоэдра; B , P и Γ – числа вершин, рёбер и граней стереоэдра; p – число боковых 4-угольных граней, похожих на ромбы – растёт до ∞ , число других постоянно. Комбинаторное устройство представителей дано на рис. 3.

Группа	$T^* \times C_m^*$	$O^* \times C_m^*$	$O^* \times C_m^*$	$I^* \times C_m^*$	$I^* \times C_m^*$
Серия	1	2a	2b	3a	3b
$m \in$	$2i+3$	$6i-1$	$6i+1$	$6i+1$	$6i-1$
n	$3m$	$8(m+1)/3$	$8(m+2)/3$	$5(m+2)/3$	$5(m+4)/3$
B	$6m$	$(16m+40)/3$	$(16m+56)/3$	$(10m+50)/3$	$(10m+70)/3$
P	$9m+3$	$8m+20$	$8m+28$	$5m+25$	$5m+35$
Γ	$3m+5$	$(8m+26)/3$	$(8m+34)/3$	$(5m+31)/3$	$(5m+35)/3$
p	$3m-3$	$(8m-28)/3$	$(8m-20)/3$	$(5m-35)/3$	$(5m-25)/3$

На рис. 4 показаны элементы симметрии 3-мерных сферических групп в виде звёздчатых многоугольников $\{12/5\}$, $\{30/11\}$, $\{42/13\}$, $\{70/29\}$. Их можно принять в качестве графических символов винтовых осей, встретившихся среди операций групп симметрии и отождествления граней фундаментальных многогранников (рис. 1-3). Они могут оказаться громоздкими по сравнению с символами осей в 3-мерных евклидовых пространственных группах, у истоков которых стоял Е.С. Фёдоров [10]. Но даже они стали удобными только после усилий многих кристаллографов на протяжении немалого времени. Нельзя не отметить возрастающий интерес к спиральным структурам, проявляющимся в геометрических и физических объектах живой и неживой природы. В их устройстве угадывается стремление быть организованными по законам симметрии винтовых осей дробных порядков [7]. Для некоторых в качестве символов применяются [9] по крайней мере два верхних из приведённых нами на рис. 4.

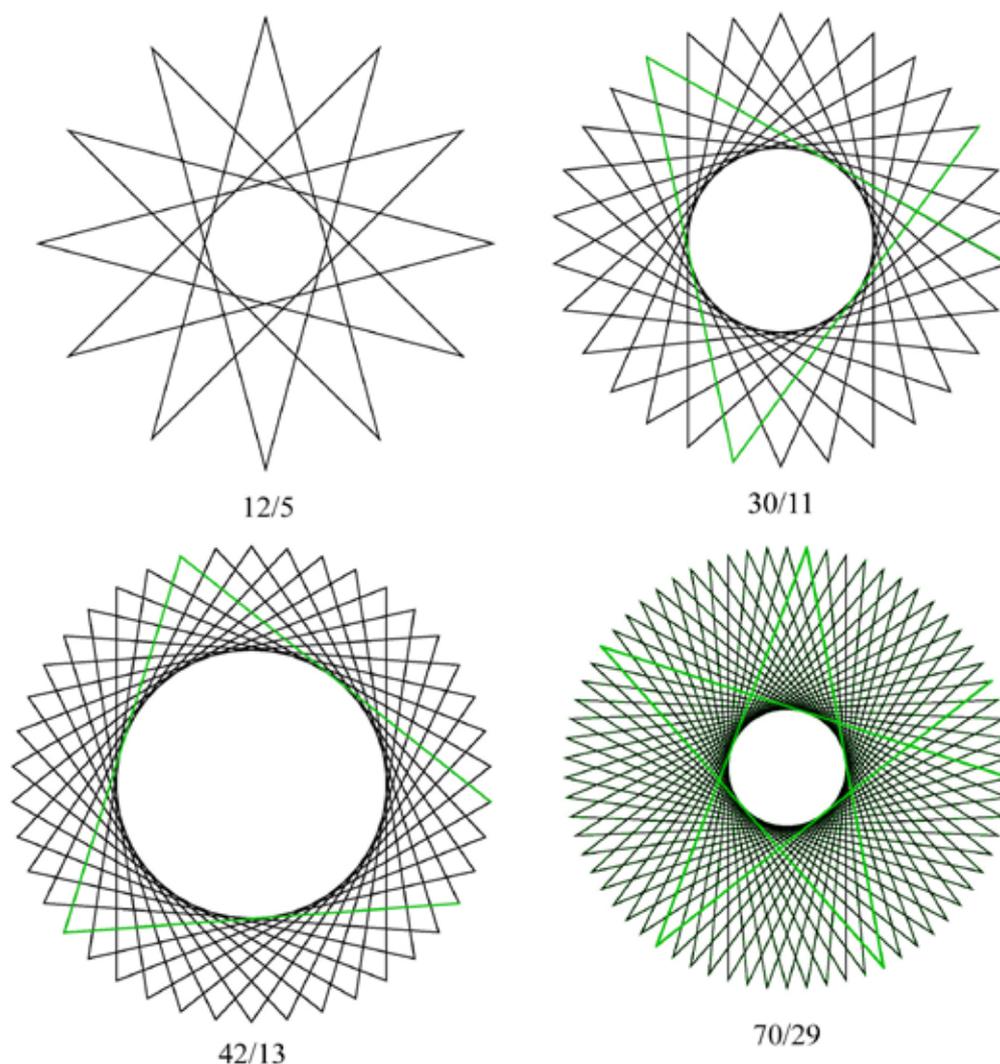


Рис. 4. Звёздчатые многоугольники как символы винтовых осей дробных порядков.

Список литературы

1. Акопян. А. Окружности Вилларсо и расслоение Хопфа // Квант. 2013. № 5-6. С. 8-11.
2. Долбилин Н.П. О правильных разбиениях Дирихле сферы. М.: Наука, 1972. 82 с.
3. Кучериненко Я.В., Макаров В.С. Геометрия бикристаллов и 3-мерные сферические многообразия // Матер. XII межд. семинара «Дискретная математика и ее приложения». М.: Изд-во МГУ, 2016. С. 360-362.
4. Кучериненко Я.В. О взаимном расположении двух фигур в пространствах постоянной кривизны // Матер. VIII межд. семинара «Дискретная математика и ее приложения». М.: Изд-во МГУ, 2005. С. 398-401.
5. Кучериненко Я.В. Разбиения 3-мерной сферы и срастания кристаллических зёрен // Тр. II всерос. научн. школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты: Изд-во К & М, 2006. С. 63-72.

6. Кучериненко Я.В. Повороты симметрии в 3-мерном и 4-мерном пространствах // Тр. IV всерос. научн. школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты: Изд-во К & М, 2008. С. 25-32.
7. Лорд Э.Э., Маккей А.Л., Ранганатан С. Новая геометрия для новых материалов. М.: Физматлит, 2010. 264 с.
8. Постников М.М. 3-мерные сферические формы // Дискретная геометрия и топология. Тр. МИАН. Т. 196. М.: Наука, 1991. С. 114-146.
9. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E_8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 599-605.
10. Фёдоров Е.С. Правильное деление плоскости и пространства. Л.: Наука, 1979.

О ПОЛУПРАВИЛЬНЫХ МНОГОГРАННИКАХ ПРОСТРАНСТВА ЛОБАЧЕВСКОГО

Макаров В.С.¹, Макаров П.В.¹, Дамиан Ф.Л.²

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, vsmak@mail.ru

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, pvmakaroff@gmail.com

² МолдГУ, Кишинев, fl_damian@yahoo.com

Эта работа посвящена в основном полуправильным многогранникам 3D пространства Лобачевского Λ^3 : равногранно полуправильным многогранникам и дуальным к ним изогональным равноугольно полуправильным (архимедовым) многогранникам, принципы описания которых мы затронем в [17]. Основная идея состоит в использовании разбиений (изогональных, изоэдральных) поверхностей постоянной кривизны, вписанных (описанных) около многогранников. Проще всего это пояснить на примерах с правильными многогранниками (конечными и бесконечными). Начнём с простейшего случая конечных правильных многогранников. Но прежде напомним некоторые факты геометрии Лобачевского.

Элементы геометрии Лобачевского и платоновы разбиения

В связи с тем, что даже среди математиков России геометрия Лобачевского последнее время не пользуется достаточным вниманием, напомним некоторые факты [13]. Возможно, большинство читателей еще помнит

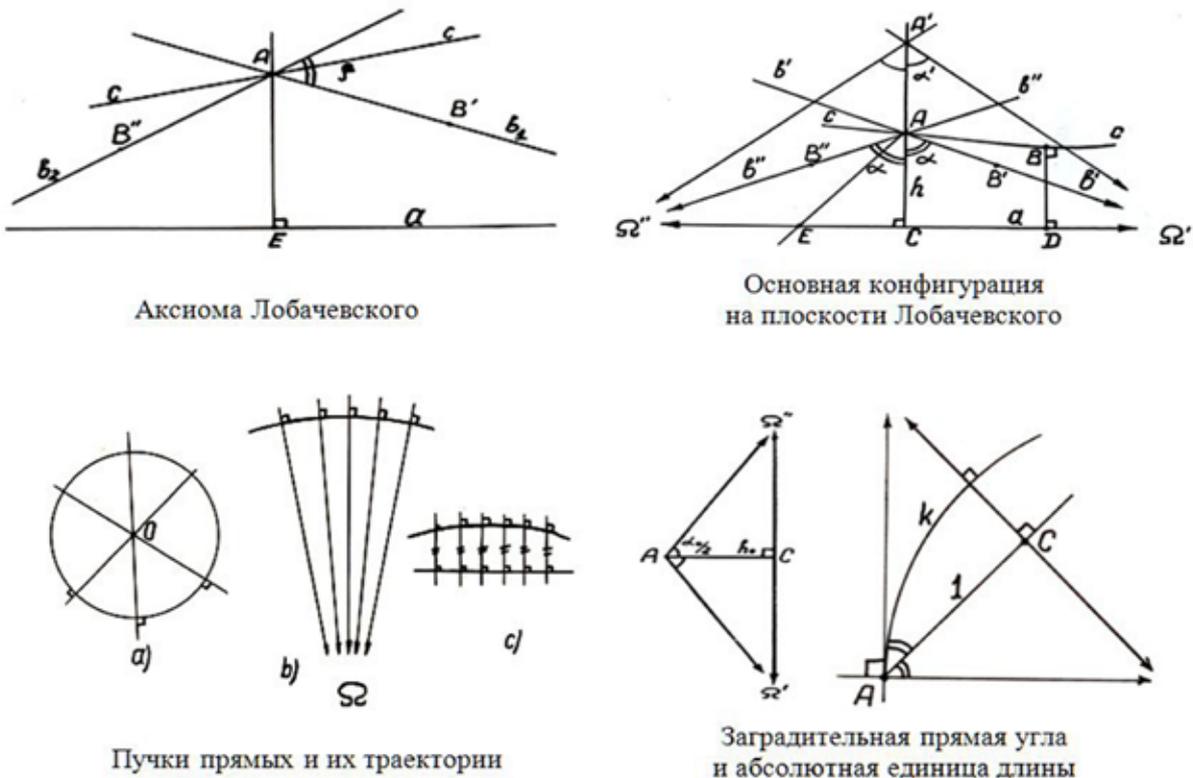
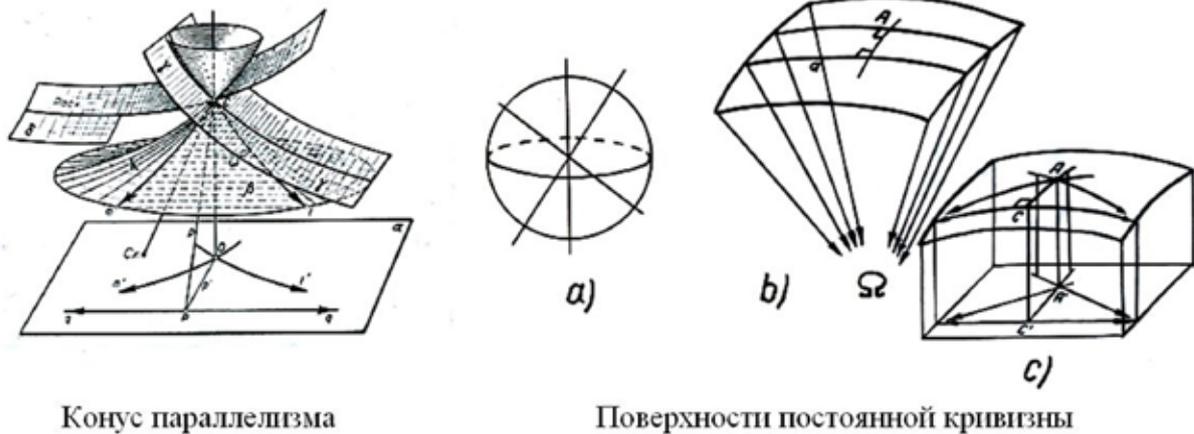


Рис. 1. Планиметрия Лобачевского.



Конус параллелизма

Поверхности постоянной кривизны

Рис. 2. Стереометрия пространства Лобачевского.

основное отличие геометрии Лобачевского от геометрии Эвклида: по аксиоме Лобачевского о параллельных на плоскости существует прямая a и не принадлежащая ей точка A такие, что через точку A проходят по крайней мере две прямые b_1 и b_2 , не пересекающие прямую a (рис. 1).

Отсюда следует, что таких прямых b бесконечно много и что весь пучок прямых в точке A делится на 3 класса, 2 из которых бесконечны (класс прямых, пересекающих прямую a , и класс прямых, не пересекающих её – расходящихся с прямой a) и третий класс, состоящий из двух прямых b' и b'' , которые разделяют первые 2 класса и асимптотически приближаются к прямой a (их называют прямыми, параллельными прямой a в точке A). Отсюда следует, что пара расходящихся прямых имеет единственный общий перпендикуляр, что сумма углов треугольника на плоскости Лобачевского меньше π (и убывает с увеличением размеров треугольника), что на плоскости Лобачевского есть 3 типа пучков прямых: эллиптический (все прямые проходят через одну точку – центр пучка), параболический (все прямые попарно параллельны) и гиперболический (все прямые ортогональны к одной и той же прямой, называемой базой пучка). Ортогональная траектория прямых эллиптического пучка – окружность, параболического – предельная окружность (орицикл), гиперболического – запредельная окружность (гиперцикл \equiv эквидистанта; точки эквидистанты равноудалены от базы гиперболического пучка). Любая прямая пучка является его осью симметрии (и ортогональна к соответствующей кривой: окружности, орициклу, эквидистанте).

Если вращать пучок вокруг его оси, то получим соответствующую связку прямых в пространстве Лобачевского Λ^3 (и ортогональные к осям пучка поверхности постоянной кривизны: сферу, орисферу, гипертферу \equiv эквидистантную поверхность, рис. 2). Внутренняя геометрия орисферы – планиметрия Эвклида, эквидистантной поверхности – планиметрия Лобачевского (сферы – сферическая геометрия).

Напомним перечень всех платоновых разбиений сферы S^2 , плоскости Лобачевского Λ^2 и плоскости Эвклида E^2 [11, 23]. При описании платонова (правильного) многогранника или платонова разбиения будем пользоваться

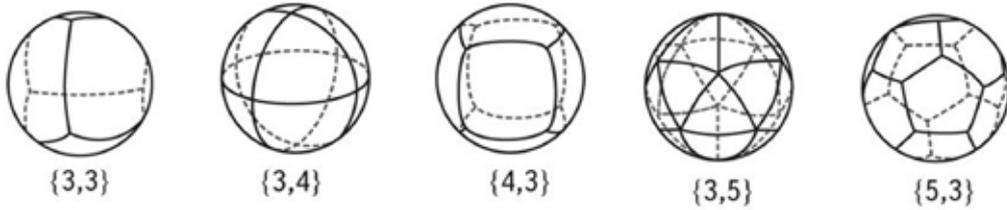
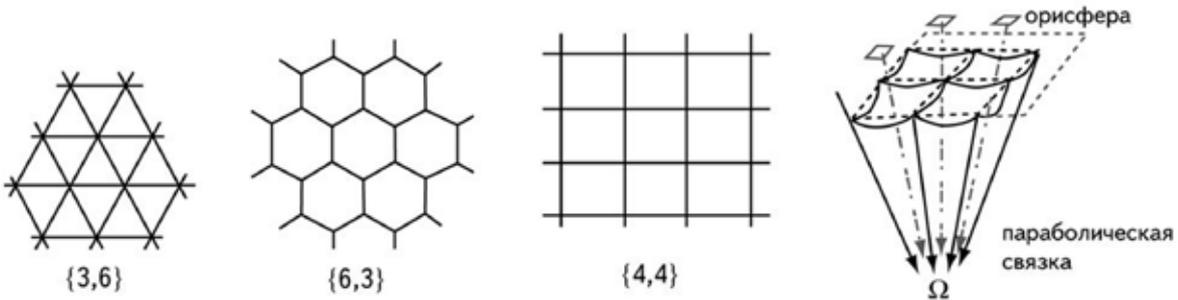
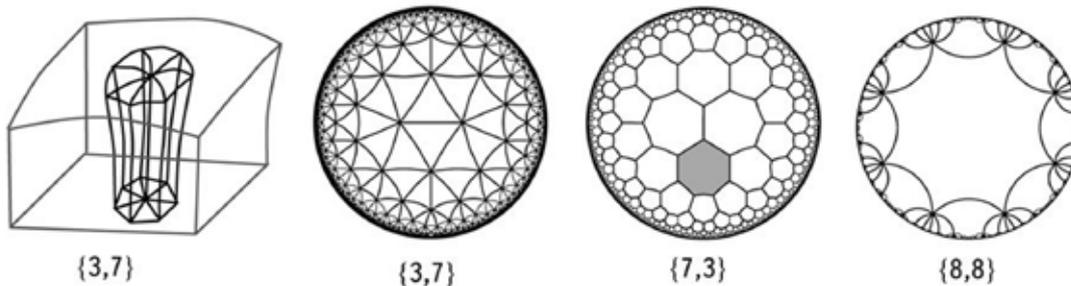
а) Платоновы разбиения сферы S^2 б) Платоновы разбиения евклидовой плоскости E^2 в) Платоновы разбиения плоскости Лобачевского L^2

Рис. 3. Двумерные платоновы разбиения.

символом Шлефли $\{p, q\}$, который указывает, что разбиение выполнено из правильных конгруэнтных p -угольников, сходящихся по q в узле разбиения (или, соответственно, платонов многогранник выполнен из равных правильных p -угольников, сходящихся по q в вершине). Символ (p_1, p_2, \dots, p_k) обычно будет означать, что мы имеем дело с архимедовым разбиением плоскости (архимедовым многогранником), в узле разбиения которого (в вершине многогранника) сходятся правильные p_i -угольники, $i = 1, \dots, k$, в указанном выше (циклическом) порядке. Используя сумму углов прямоугольного треугольника, легко видеть, что платоновым разбиениям сферы соответствуют такие пары натуральных чисел p и q , для которых $\pi/p + \pi/q > \pi/2$ [20; 21, §7; 24, с. 135; 25, с. 95), что приводит к решениям $\{3, 3\}$, $\{3, 4\}$, $\{3, 5\}$, $\{4, 3\}$, $\{5, 3\}$ (рис. 3 а). На евклидовой плоскости получим уравнение $\pi/p + \pi/q = \pi/2$ и решения $\{3, 6\}$, $\{4, 4\}$, $\{6, 3\}$ (рис. 3 б). На плоскости Лобачевского L^2 получим неравенство $\pi/p + \pi/q < \pi/2$ и решения $\{3, q\}$ при

$q \geq 7$, $\{4, q\}$ при $q \geq 5$, $\{5, q\}$ и $\{6, q\}$ при $q \geq 4$, $\{p, q\}$ при $p \geq 7$ и $q \geq 3$ (рис. 3 в). Все разбиения сферы S^2 , евклидовой плоскости E^2 и примеры разбиений плоскости Лобачевского Λ^2 даны на рис. 3 а, б, в. Авторы благодарны Я.В. Кучериненко за помощь в создании рисунков разбиений и многогранников пространства (плоскости) Лобачевского в интерпретации А. Пуанкаре на круге. Часть рисунков мы заимствовали из книг [20, 23]. Таким образом, в пространстве Лобачевского Λ^3 , кроме хорошо знакомых 5 тел Платона, есть еще 3 вписанных в орисферу правильных бесконечных многогранника (с конечными гранями) и бесконечно много эквидистантных правильных бесконечных многогранников с p -угольными гранями и q -гранными углами (q -гоноэдрами).

Но если, следуя [8, 22 и др.], рассматривать правильные многогранники в Λ^3 , оси симметрии которых образуют параболическую или гиперболическую связку, то столь же естественно рассматривать аналогичную ситуацию на плоскости [24]. Это приводит бесконечным правильным многоугольникам, вписанным в орицикл, эквидистанту или пару эквидистант (рис. 4).

Здесь был дан обзор 2D платоновых разбиений, чтобы читатель мог убедиться в том, что все методы, которыми из них получают архимедовы разбиения, работают и в случае плоскости Лобачевского Λ^2 . Используя зависимость угла такого многоугольника от его линейных размеров, легко убедиться, что такие многоугольники могут разбивать плоскость Лобачевского, сходясь в узлах по q штук, $q \geq 3$ (рис. 5).

Если (как и в случае разбиений Λ^2 конечными правильными равными многоугольниками) мы поднимем всё разбиение с базовой плоскости на соответствующую эквидистантную поверхность, то в первых двух случаях получим бесконечные правильные многогранники с бесконечными правильными гранями, вписанные в эквидистантные поверхности. На рис. 6 [15, 16] дано изображение такого многогранника при $q = 3$. Плоскости его (орициклических) граней параллельны базовой, поэтому из него легко получить линзовый [11] многогранник, что нельзя сделать в случае эквидистантных многоугольников. Здесь не затрагивается общая теория евклидовых планигонов [4-6], чтобы не отклоняться от основной темы.

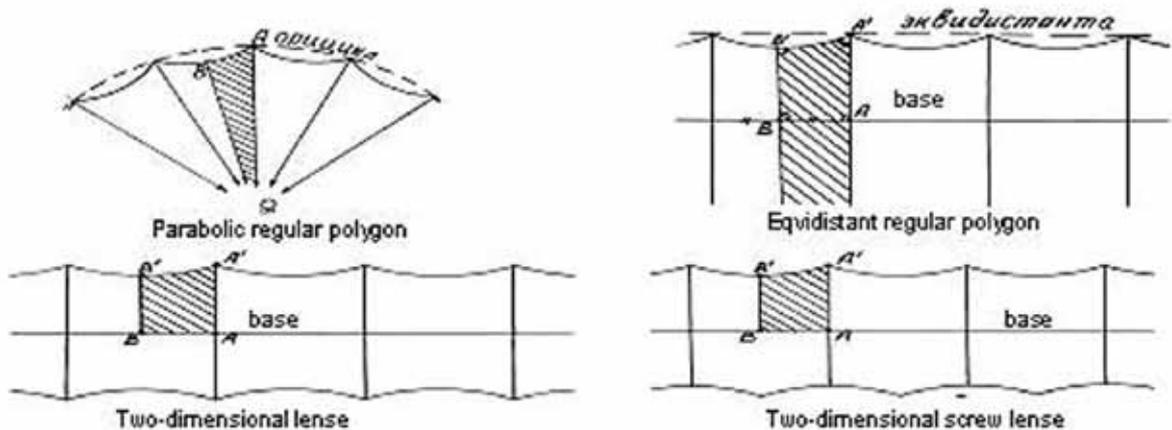


Рис. 4. Бесконечные правильные многоугольники плоскости Лобачевского.

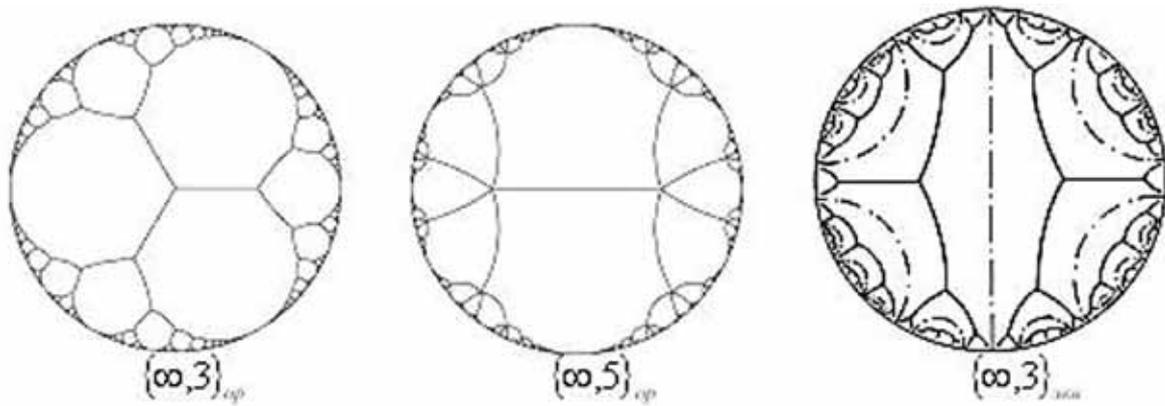


Рис. 5. Разбиения плоскости Лобачевского на бесконечные правильные многоугольники.

Классические методы получения полуправильных многогранников в пространстве Лобачевского

В [17-19] сделана попытка описания (классификации) архимедовых (односвязных) многогранников (с конечными гранями) в пространстве Лобачевского Λ^3 . Классификация основана на предложенной А. Пуанкаре классификации фуксовых кристаллографических, т.е. с конечной (по площади) фундаментальной областью, групп через классификацию двумерных многообразий. Но каждому из рассмотренных в [17] архимедовых многогранников дуален равногранно полуправильный многогранник пространства Лобачевского Λ^3 . Грани этого равногранно полуправильного многогранника касаются вписанной около него поверхности постоянной кривизны (сферы, орисферы или эквидистантной поверхности) в точках, являющихся вершинами дуального архимедова многогранника (вписанного в ту же поверхность). Таким образом, предложенное в [17] описание архимедовых многогранников пространства Лобачевского Λ^3 может быть легко перенесено на описание класса

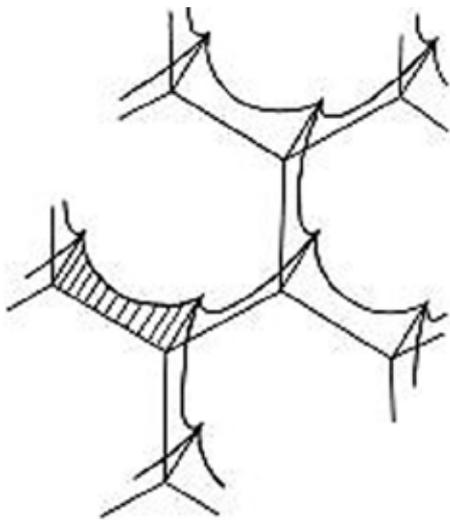
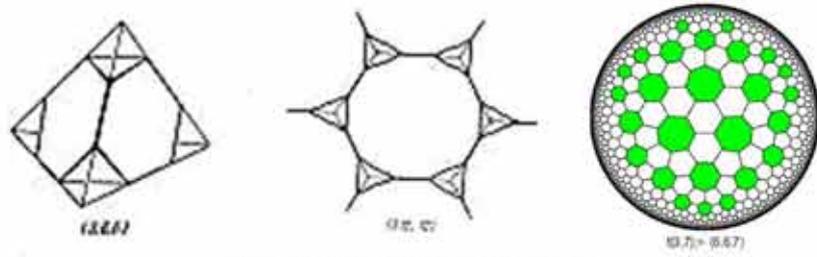
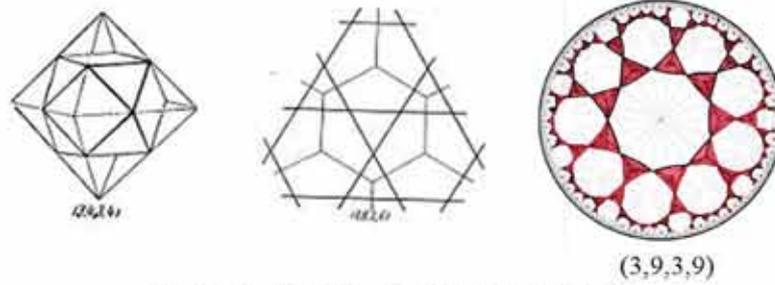


Рис. 6. Правильный многогранник пространства Лобачевского с орициклическими гранями (вид сверху).

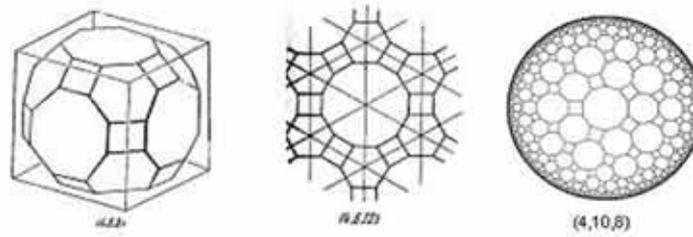
дуальных равногранно полуправильных многогранников этого же пространства. Но каждая пара таких многогранников (архимедова и ему дуального равногранно полуправильного) естественно порождает на указанной поверхности постоянной кривизны 2 взаимно дуальных разбиения: архимедово и равногранно полуправильное – факт, хорошо известный (особенно по отношению к платоновым телам). Эти пары разбиений в случае орисферы (её внутренняя метрика – эвклидова) приводят к парам разбиений плоскости Эвклида (архимедово и ему дуальное), а в случае эквидистантной поверхности (её внутренняя метрика – постоянной отрицательной



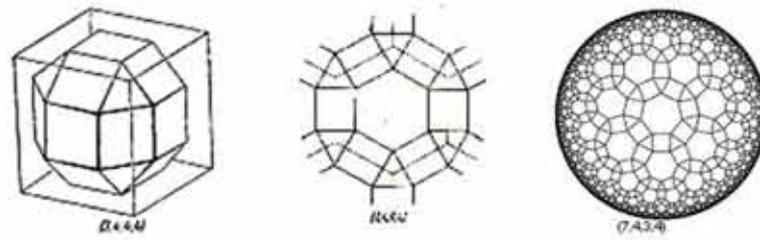
Метод усечения вершин



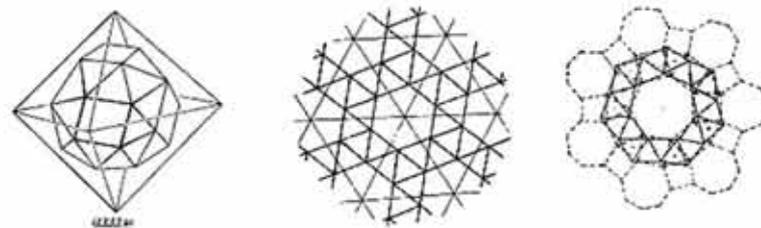
Центрорёберное усечение вершин



Усечение вершин и рёбер



Усечение вершин и рёбер (специальный случай)



Метод «скручивания»

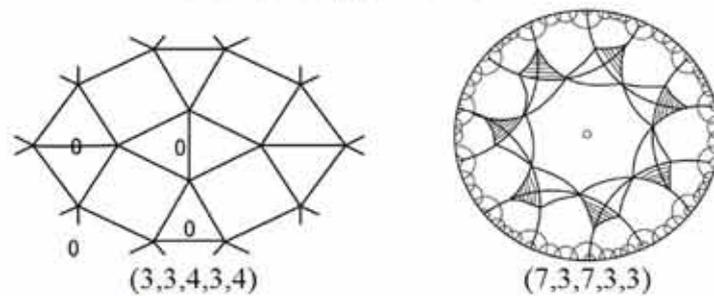


Рис. 7. Классические методы получения архимедовых разбиений из платоновых.

кривизны) – к аналогичным парам разбиений плоскости Лобачевского. При этом равногранно полуправильный многогранник дает правильное изоэдральное разбиение плоскости Λ^2 . Клетка этого разбиения – частный случай планигона на Λ^2 . Тем самым получаем целый подкласс класса планигонов (этот подкласс разбит на подмножества таким же образом, каким у А. Пуанкаре разбит класс планигонов). Но так как у архимедова многогранника все грани – правильные многоугольники, то у дуального ему многогранника все гоноэдры (многогранные углы) – правильные. Если нахождение разбиений Λ^3 на архимедовы многогранники представляется достаточно трудными [10], то исследование разбиений Λ^3 на многогранники, дуальные к архимедовым, ввиду указанной особенности (все гоноэдры – правильные, следовательно, все двугранные углы такого многогранника равны) – задача более лёгкая. Поэтому мы рассмотрим такие многогранники и получаемые из них правильные разбиения Λ^3 (и, следовательно, кристаллографические группы пространства Λ^3). Это значительно расширит наше представление о богатстве правильных разбиений и кристаллографических групп пространства Лобачевского Λ^3 , даже по сравнению с [9, 11]. Мы не будем касаться конечных архимедовых и равногранно полуправильных многогранников. Их описание известно [20], а вопрос о разбиениях ими пространства Лобачевского Λ^3 рассмотрен в [10].

Мы уже рассмотрели 2D платоновы разбиения и соответствующие правильные многогранники. Ниже напомним (рис. 7) классические способы получения из них архимедовых разбиений (и многогранников) и их дуальных. После этого остановимся подробнее на полуправильных многогранниках, получаемых согласно идеям А. Пуанкаре, и коснемся класса конечных полуправильных линз.

Специфические архимедовы разбиения плоскости Лобачевского

В предыдущем пункте мы убедились, что все методы, которые употребляются для получения архимедовых разбиений сферы S^2 и евклидовой плоскости E^2 путем использования платоновых разбиений этих 2D пространств, полностью применимы в случае плоскости Лобачевского Λ^2 . Более того, некоторые из методов допускают естественное обобщение и, к тому же, почти все из них применимы к новым видам правильных многогранников в Λ^3 – многогранников с бесконечными гранями, вписанными в орициклы или эквидистанты [17]. Попытаемся взглянуть на проблему в целом: какими особенностями должен обладать комплекс (протозвезда), составленный из правильных многоугольников с общей вершиной для того, чтобы он мог служить звездой А-разбиения Λ^2 (см. [1], теорема 2) и какие звезды вообще существуют на этой плоскости? Попытаемся найти общий подход к проблеме классификации архимедовых разбиений плоскости Лобачевского. На вторую часть первого вопроса получить ответ довольно просто:

Теорема 1. (о существовании протозвезды). Если задан набор натуральных чисел p_1, p_2, \dots, p_k , где $k > 6$, то на Λ^2 существует комплекс (протозвез-

да), состоящий из k правильных p_i -угольников, $i = 1, 2, \dots, k$, в котором p_i -угольники сходятся в заданной последовательности (число k может быть уменьшено, если p_i достаточно велики; например, если все $p_i \geq 7$, то в качестве k достаточно взять 3); указанный комплекс и претендует на роль звезды архимедова разбиения.

Доказательство. Обозначим через α_i^E – величину угла правильного p_i -угольника евклидовой плоскости и через $\alpha_i^\Lambda(a)$ – величину угла правильного p_i -угольника плоскости Лобачевского (его величина зависит от длины $2a$ стороны этого многоугольника). Очевидно, $\alpha_i^\Lambda(a)$ непрерывно убывает от α_i^E до 0 при непрерывном возрастании a от 0 до $+\infty$. Так как $k > 6$ и $p_i \geq 3$, то $\sum_{i=1}^k \alpha_i^E > 2\pi$ и $\lim_{a \rightarrow 0} \sum_{i=1}^k \alpha_i^\Lambda(a) > 2\pi$. В тоже время $\lim_{a \rightarrow +\infty} \sum_{i=1}^k \alpha_i^\Lambda(a) = 0$. Следовательно, существует такое $a = a_0$, что $\sum_{i=1}^k \alpha_i^\Lambda(a_0) = 2\pi$. Поэтому, если при некоторой точке $O \in \Lambda^2$ (как при вершине) построим заданные p_i -угольники с так выбранной длиной $2a_0$ стороны, то получим искомым комплекс (протозвезду) из таких правильных многоугольников. При этом порядок следования многоугольников вокруг вершины может быть любым (и, следовательно, в частности, многоугольники могут идти в заданной последовательности p_1, p_2, \dots, p_k). Так как в дальнейшем из контекста ясно, играет ли рассматриваемый комплекс роль звезды или протозвезды, то будем приставку «прото» опускать.

Получить ответ на первый вопрос в целом (существует ли A -разбиение с заданной звездой) значительно труднее. Правда, в одном частном случае ответ прост.

Теорема 2. Если в звезде сошлись только чётноугольные правильные многоугольники с числами сторон $(2p_1, 2p_2, \dots, 2p_k)$, $k > 3$, то A -разбиение плоскости Лобачевского Λ^2 с такой звездой $(2p_1, 2p_2, \dots, 2p_k)$ существует (при этом порядок следования чётноугольников в звезде можно фиксировать произвольно, а в группе симметрии архимедова многогранника имеются поворотные оси порядков p_1, p_2, \dots, p_k , $k > 3$).

Доказательство основано на коксетеровости дуального разбиения [17, с. 113].

Можно сформулировать более общее утверждение.

Теорема 3. Каков бы ни был заданный (конечный) набор (правильных) нечётноугольников с числом сторон $2p_1+1, 2p_2+1, \dots, 2p_k+1$, его всегда можно пополнить не более чем $2k$ чётноугольниками так, что из полученного набора можно построить звезду A -разбиения и по ней само A -разбиение.

Мы не будем останавливаться здесь на доказательстве этого утверждения – оно просто (хотя и громоздко) и следует из более общего утверждения.

Теорема 4. Каков бы ни был заданный набор правильных многоугольников (т.е. каковы бы ни были натуральные числа p_1, p_2, \dots, p_k , где $k > 3$,

он всегда может быть пополнен единственным правильным p -угольником, $p \leq 5$, так, что из копий многоугольников пополненного набора можно построить звезду, являющуюся звездой A -разбиения плоскости Лобачевского.

Доказательство основано на построении (подобном тому, что было сделано при доказательстве теоремы 1) из указанного набора правильных многоугольников некоторого выпуклого остроугольного $4s$ -угольника со всеми равными сторонами и суммой углов равной $2p$. Ввиду равенства сторон их можно отождествлять канонически (беря ручечное отождествление или отождествление противоположных сторон). При каноническом отождествлении имеется лишь один цикл [26] вершин и при том несущественной (все углы многоугольника одинаковым образом сходятся в каждом узле участвуя, ровно по одному разу и потому, согласно построению, сумма углов в цикле равна $2p$). Сам $4s$ -угольник является фундаментальной областью фуксовой группы, порожденной выбранным отождествлением сторон, и все вершины $4s$ -угольника эквивалентны по этой группе. Так как каждый из $4s$ -угольников составлен из правильных многоугольников заданного нам набора, то мы приходим к искомому архимедову разбиению плоскости Лобачевского Λ^2 .

Отметим, что построение $4s$ -угольника обладает достаточно большой свободой выбора различных вариантов, но все они сводятся к соответствующим разбиениям поверхности рода S . Это естественно наводит на мысль о классификации архимедовых разбиений плоскости Лобачевского Λ^2 по родам соответствующих поверхностей (естественно, что тогда и классификация равногранно полуправильных разбиений, дуальных архимедовым, также должна идти по родам соответствующих поверхностей). Хотя здесь конечно возникает ряд естественных вопросов, но мы не будем на них останавливаться: сейчас наша задача показать, что разбиения, дуальные архимедовым, естественно приводят к достаточно интересным кристаллографическим разбиениям пространства Лобачевского Λ^2 .

Действительно, ввиду равенства всех двугранных углов у каждого из многогранников рассматриваемого класса, мы можем, за счёт вариации лишь одного линейного параметра (например, высоты h , вписанной в многогранник эквидистантной поверхности) добиться того, что двугранный угол окажется равным величине π/m , $m = 2, 3, 4, \dots$. К сожалению, при указанной вариации параметра, вершины эквидистантного равногранно полуправильного многогранника очень быстро оказываются за абсолютом (коксетерова группа симметрии, порожденная в отражениями в гранях многогранника, оказывается не кристаллографической). Но любой идеальной вершине соответствует полярная ей (относительно абсолюта) плоскость, которая сечет ортогонально все прямые и плоскости, проходящие через рассматриваемую вершину (рис. 9). Отсекая такими полярами все идеальные вершины, получаем эквидистантный (или, соответственно, линзовый) коксетеров многогранник. Его двугранные углы равны или π/m (между парами исходных граней), или $\pi/2$ (между исходной гранью и секущей плоскостью), на рис. 8

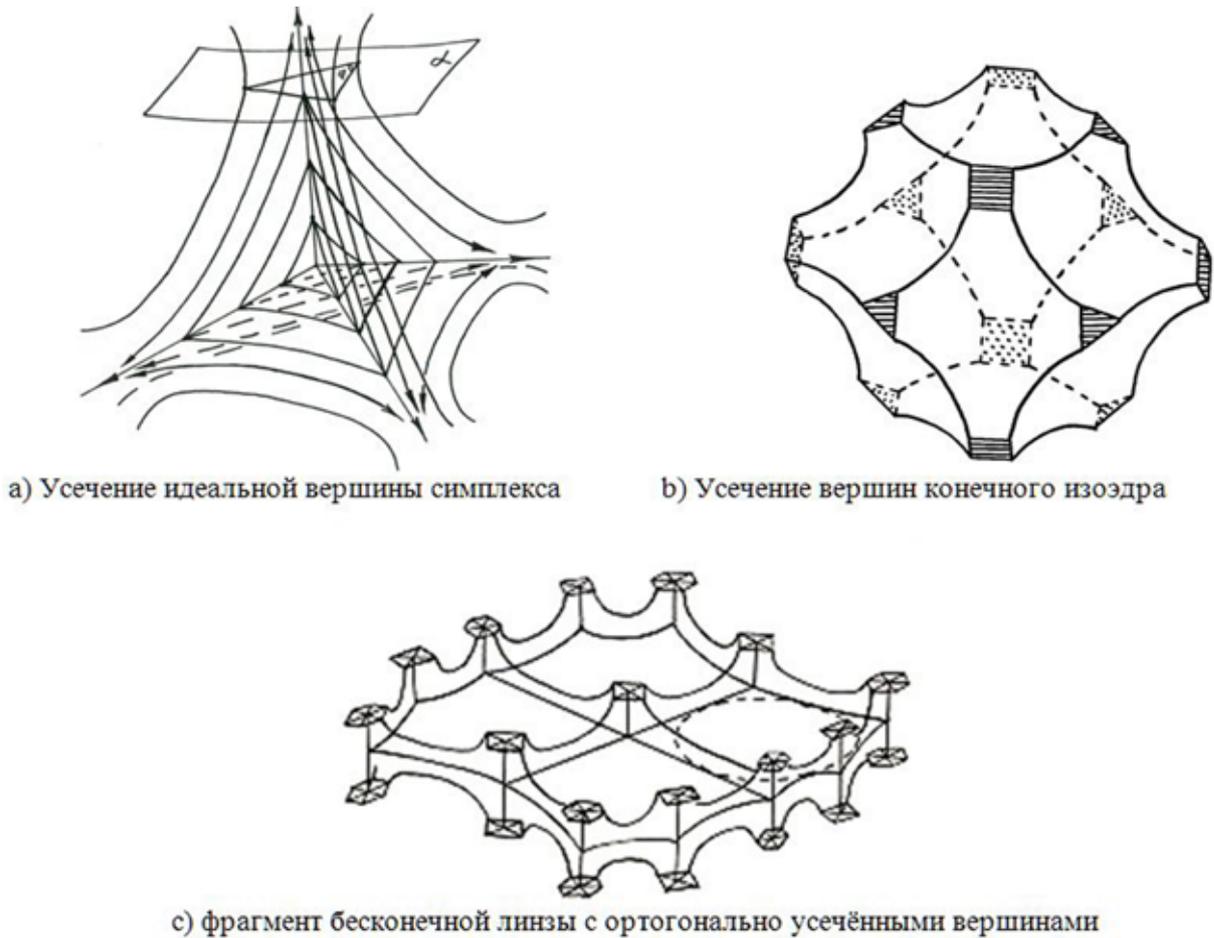


Рис. 8. Усечение идеальных вершин.

показана операция усечения вершины симплекса, дан усечённый сферический изоэдр и фрагмент усечённой бесконечной линзы.

По сравнению с описанным в начале этого пункта построением архимедовых разбиений (путем использования коксетеровых разбиения базовой плоскости) новая конструкция резко расширяет возможности построения правильных разбиений и кристаллографических групп трёхмерного пространства Лобачевского Λ^3 (если к тому же воспользоваться конструктивными приемами, указанными в [9, 11]). Хочется ещё отметить конструктивное задание в базовых плоскостях групп, порожденных скольжениями, и возможность получение конструкций при произвольном роде поверхности. Для наглядности приводим на рис. 9-10 конструкцию разбиения для поверхности рода 2 [17].

Последний метод построения позволяет получить конечные полуправильные линзовые многогранники в пространстве Лобачевского Λ^3 : достаточно факторизовать бесконечную полуправильную линзу по фундаментальной группе поверхности рода s , действующей в базе [2]. Мы получаем полуправильный многогранник, гомеоморфный прямому произведению поверхности на отрезок. Аналогичное замечание имеет место и для звёздных многогранников [3].



Рис. 9. Схемы из архимедова разбиения.

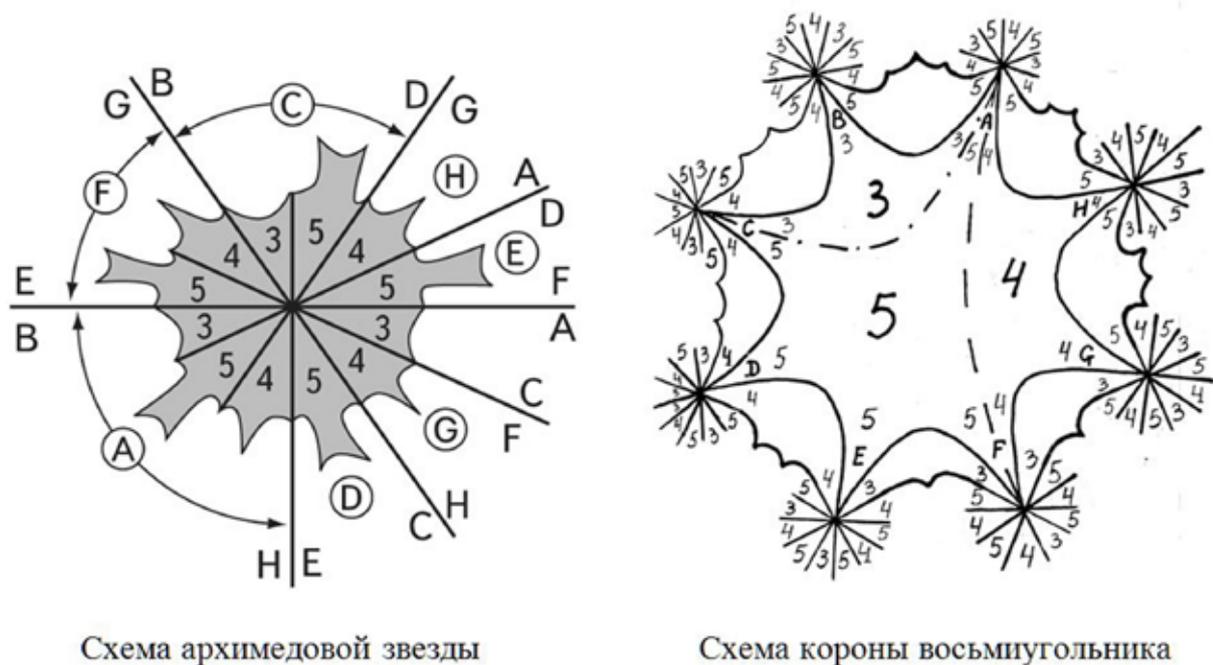


Рис. 10. Фрагменты архимедова разбиения.

Список литературы

1. Александров А.Д. О заполнении пространства многогранниками // Вестник ЛГУ. Сер. матем., физ., хим. 1954. № 2. С. 33-43.
2. Дамиан Ф.Л., Макаров В.С., Макаров П.В. Гиперболические 3-многообразия над платоновой поверхностью $\{5, 5\}$ рода 4 // Матер. XII межд. семинара «Дискретная математика и ее приложения». М.: Изд-во МГУ, 2016. С. 351-353.
3. Дамиан Ф.Л., Макаров П.В. О правильных звездных многогранниках а пространстве Лобачевского // Тр. II всерос. научн. школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты: Изд-во К & М, 2006. С. 58-60.
4. Делоне Б.Н. Теория планигонов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1959. № 3. С. 365-385.
5. Делоне Б.Н., Долбилин Н.П., Штогрин М.И. Комбинаторная и метрическая теория планигонов // Тр. МИАН. Т. 148. М.: Наука, 1978. С. 109-140.

6. Делоне Б.Н., Галиулин Р.В., Штогрин М.И. Современная теория правильных разбиений эвклидова пространства // Федоров Е.С. Правильное деление плоскости и пространства. Сер. «Классики науки». М.: Наука, 1979. С. 235-260.
7. Заморзаев А.М. О правильных многогранниках и многогранниках в пространстве Лобачевского // Уч. зап. Кишиневского гос. ун-та. 1959. Т. 39. С. 195-207.
8. Каган В.Ф. Основания геометрии. Ч. 1. М.-Л., 1949. 492 с. Ч. 2. М.-Л., 1956. 344 с.
9. Макаров В.С. Об одном классе двумерных федоровских групп // Изв. АН СССР. 1967. Т. 31. № 3. С. 531-542.
10. Макаров В.С. О разбиениях пространства Лобачевского на полуправильные многогранники // Исследования по дискретной геометрии. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 107-120.
11. Макаров В.С. Геометрические методы построения дискретных групп движений пространства Лобачевского // Проблемы геометрии. М.: Изд-во ВИНТИ, 1983. Т. 15. С. 3-59.
12. Макаров В.С. О правильных многогранниках в пространстве Лобачевского // Изв. АН РМ. 1992. № 2(8). С. 3-6.
13. Макаров В.С., Макаров П.В. Правильные разбиения пространств постоянной кривизны и их кристаллографические группы // Тр. II всерос. научн. школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты: Изд-во К & М, 2006. С. 19-32.
14. Макаров В.С. О некоторых обобщенных правильных многогранниках пространства Лобачевского // Матер. IX межд. семинара «Дискретная математика и ее приложения». М.: Изд-во МГУ, 2007. С. 390-393.
15. Макаров В.С., Макаров П.В. Правильные многогранники и многогранники с правильными гранями // Тр. V всерос. научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты: Изд-во К & М, 2009. С. 43-65.
16. Макаров В.С., Макаров П.В. Правильные многогранники трехмерного пространства Лобачевского // Тр. межд. научн. конф. «Метрическая геометрия поверхностей и многогранников». М.: Изд-во МГУ, 2010.
17. Макаров В.С., Макаров П.В. К вопросу о перечислении архимедовых многогранников пространства Лобачевского // Тр. МИРАН. Т. 275. М.: Наука, 2011. С. 99-127.
18. Макаров П.В. К вопросу о классификации A -разбиений плоскости Лобачевского // Тр. V всерос. научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты: Изд-во К & М, 2009. С. 34-43.
19. Макаров П.В. Об A -разбиениях плоскости Лобачевского // Матер. X межд. семинара «Дискретная математика и ее приложения». М.: Изд-во МГУ, 2010. С. 502-503.
20. Федоров Е.С. Начала учения о фигурах. Сер. «Классики науки». М.: Изд-во АН СССР, 1953. 418 с.
21. Фейеш Т.Л. Расположения на плоскости, сфере и в пространстве. М.: Мир, 1958. 363 с.
22. Bolle-Stott A. Geometrical deduction of semiregular from regular polytop and space fillings. Amsterdam: Wer der Acad., 1910.
23. Coxeter H.S.M. Regular honeycombs in hyperbolic space // Proc. ICM. 1954. V. 3. Groningen-Amsterdam, 1956. P. 155-169.
24. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. New-York: Macmillan, 1963.
25. Fejes Toth L. Regular figures. New-York: Pergamon Press, 1964. 339 p.
26. Poincare H. Memoire sur les groupes fuchsciennes // Acta math. 1882. N 1. P. 1-62.

ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ НА ФУЛЛЕРЕНАХ: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Степенщиков Д.Г.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, stepen@geoksc.apatity.ru

В статье рассмотрено распределение двойных углеродных связей на фуллеренах и предложена соответствующая классификация. Найдены 22 IPR-фуллерена из диапазона C_{20} - C_{100} , топология которых допускает расположение простых и двойных связей. Всего два фуллерена из найденных: C_{96} ($\bar{6}m2$) и C_{100} ($\bar{5}m$) – допускают различные варианты такого расположения. Результаты частично совпадают с данными по условно стабильным фуллеренам и могут быть использованы для прогнозирования их физико-химических свойств.

Введение. Любой фуллерен C_n можно представить как объёмный каркас из n атомов, каждый из которых соединён тремя рёбрами с соседними атомами. Фуллерен можно рассматривать также как полиэдр с 12 пяти- и остальными 6-угольными гранями (рис. 1b). С увеличением числа атомов фуллерен приобретает плоские участки поверхности и становится суперполиэдром (рис. 1c), где гранями являются уже не 5- и 6-угольники (пентагоны и гексагоны), а протяжённые участки графеновой поверхности [15]. С точки зрения симметрии фуллерена как одного из критериев стабильности дальнейшим развитием подхода является анализ геометрии и, наконец, комбинаторики суперполиэдров (рис. 1c, d). Симметрия рассматриваемых объектов при этом повышается.

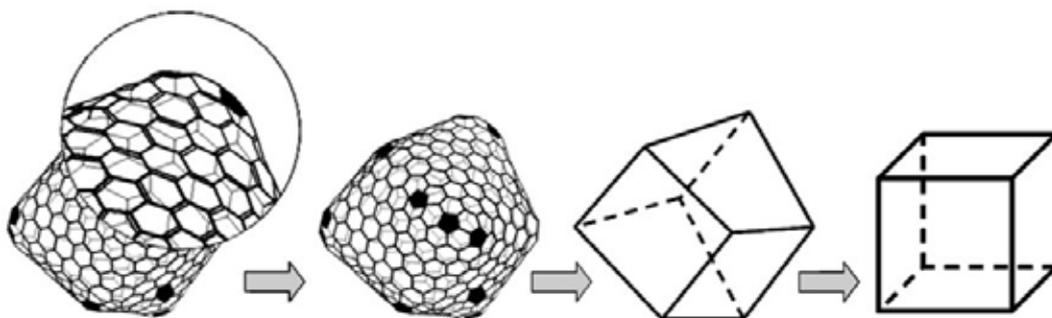


Рис. 1. Различные способы представления фуллерена.

В рамках такого подхода от полиэдрической модели (рис. 1b) возможен шаг в обратную сторону, а именно, переход к фуллерену как молекуле с простыми и двойными связями, определённым образом расположенными на углеродной решётке (рис. 1a). Известно расположение двойных связей для самого стабильного фуллерена – бакибола C_{60} (рис. 2a). Для второго по стабильности фуллерена C_{70} определены две резонансные структуры, которые можно объединить в одну гибридную с делокализованными двойными связями (рис. 2b) [4]. При этом ряд авторов рассматривает и другие способы распределения связей на этих двух молекулах [8, 10]. Для высших фуллеренов ситуация более сложна [5-7, 9, 11-13].

Существуют различные правила для построения электронной структуры фуллеренов. Одно из них – отсутствие двойных связей в пентагонах [3]. Из этого следует, что при допущении только локализованных связей (простых и двойных) пентагоны в фуллерене не смежны друг с другом. Такие IPR-фуллерены (Isolated Pentagon Rule) считаются более стабильными [1] и рассматриваются в подавляющем числе работ. Вместе с тем, IPR-фуллерены могут содержать двойные связи в пентагонах, например, C_{70} (рис. 2). Другое правило требует, чтобы расположение связей не понижало топологическую симметрию фуллерена [6]. В таких молекулах некоторые связи делокализуются, например, в экваториальных гексагонах C_{70} (рис. 2) или в феналенильных субструктурах с проходящей через них осью симметрии 3-го порядка [5-7]. Очевидно, что асимметричных фуллеренов, которые, впрочем, считаются нестабильными [1], это правило не касается.

В этой работе автор моделирует распределение двойных связей на фуллеренах, основываясь на двух правилах: наличие только простых и двойных связей и отсутствие двойных связей в пентагонах. Первое ограничение запрещает делокализованные связи, которые могут приводить к появлению дестабилизирующих радикальных субструктур. Второе ограничение, вместе с первым, сужает диапазон до более стабильных IPR-фуллеренов. В итоге, показанная на рис. 1а модель приобретает следующий вид: в каждой вершине сходятся по две простых и одной двойной связи (так как каждый атом углерода 4-валентен и имеет 3 соседних атома), при этом все связи в пентагонах – простые, а связи, выходящие из их вершин, как и все связи между гексагонами – двойные.

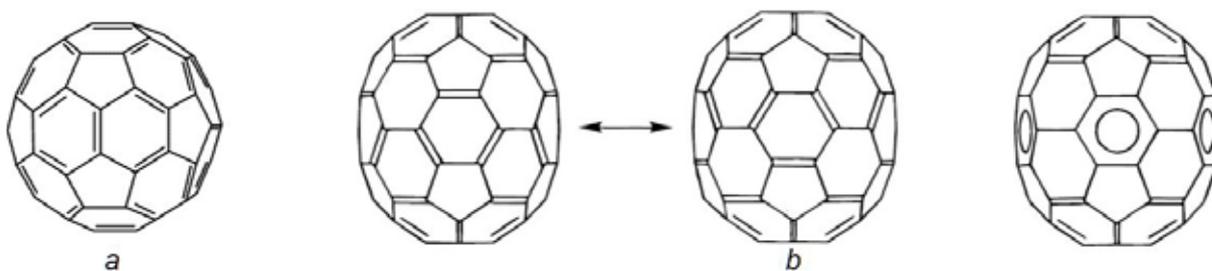


Рис. 2. Распределение двойных связей на C_{60} (a) и C_{70} (b).

Классы фуллеренов. Так как на пентагонах двойных связей нет, рассмотрим возможные типы их расположения на отдельных гексагонах. Всего таких типов 5 (рис. 3). Их легко перечислить, располагая на гексагоне 3, 2, 1, 0 двойных связей в различных положениях и помня, что из каждой вершины должно выходить ровно 4 связи. Для каждого типа можно определить максимальное число примыкающих пентагонов. Для типа *a* их 3, для *b* – 1, для *c*, *d* и *e* – 0. Отсюда следует, что только гексагоны типа *a* и *b* могут примыкать к пентагонам, причём в любом порядке и количестве.

С помощью этих типов можно разбить все множество фуллеренов на классы, по типу наблюдаемых на них гексагонов и числу таких типов. Так,

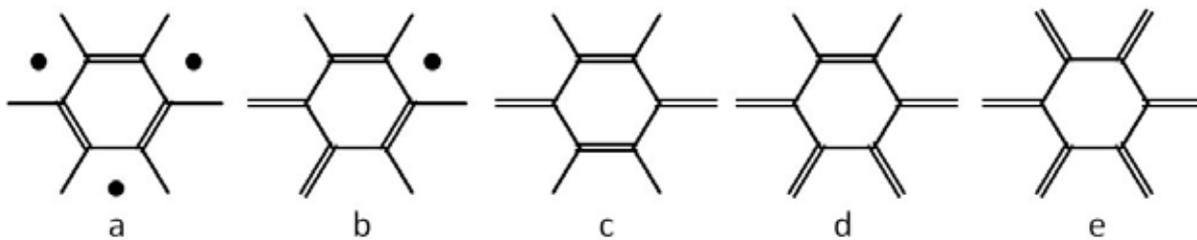


Рис. 3. Пять типов гексагонов. Точками показаны возможные места присоединения пентагонов.

потенциально возможных классов с одним типом гексагона всего 5, с двумя типами – 10 (число сочетаний из 5 типов по 2 или C_5^2), с тремя $C_5^3 = 10$, с четырьмя $C_5^4 = 5$ и один класс – со всеми пятью типами. Класс (например, (a, c, d)), часть типов гексагонов которого образует другой класс (например, (a, d)), включает в себя последний, а класс из всех пяти типов гексагонов охватывает все остальные. В случае малого числа типов гексагонов в классе топология фуллерена, удовлетворяющего введённым правилам расположения связей, может быть описана вполне определённо.

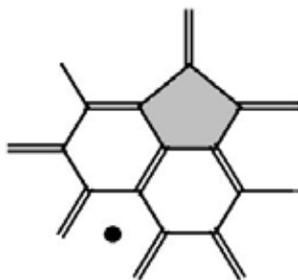


Рис. 4. Два гексагона типа b , примыкающие к пентагону, требуют для дальнейшего построения гексагон типа c (показан точкой).

Найдём классы фуллеренов, в которых все гексагоны имеют один тип. Такими могут быть только a или b , так как гексагоны неизбежно должны контактировать с пентагонами. Использование типа a порождает единственный фуллерен – бакибол C_{60} . Тип b в одиночку на фуллерене наблюдаться не может по конструктивным соображениям (рис. 4). Таким образом, фуллерены с одним типом гексагонов представлены единственным классом (a), состоящим из одного фуллерена – бакибола C_{60} (рис. 2а).

Аналогично определим классы фуллеренов, образованные гексагонами двух типов. В них должны присутствовать гексагоны типа a или b , что сокращает их возможное число с 10 до 7: (a,b) , (a,c) , (a,d) , (a,e) , (b,c) , (b,d) и (b,e) . Но и они не все реализуемы. Обозначим f_1 число гексагонов первого типа, f_2 – второго. Каждый тип привносит, соответственно, q_1 и q_2 двойных полурёбер (так как каждое двойное ребро одновременно принадлежит двум гексагонам). Всего фуллерен C_n содержит $(n/2 - 10)$ гексагонов и n двойных полурёбер. Получим систему уравнений:

$$\begin{cases} f_1 + f_2 = \frac{n}{2} - 10 \\ q_1 f_1 + q_2 f_2 = n \end{cases}$$

Рассчитаем для каждого класса значения f_1 и f_2 . Числа q_1 и q_2 определим как количество двойных рёбер у каждого типа гексагонов (рис. 3). Результаты показаны в таблице.

Таблица. Числа гексагонов для различных наборов из двух типов.

Класс	q_1	q_2	f_1	f_2
(a,b)	3	2	20	$n/2 - 30$
(a,c)	3	2	20	$n/2 - 30$
(a,d)	3	1	$n/4 + 5$	$n/4 - 15$
(a,e)	3	0	$n/3$	$n/6 - 10$
(b,c)	2	2	–	–
(b,d)	2	1	$n/2 + 10$	–20
(b,e)	2	0	$n/2$	–10

Три последних класса в таблице не реализуемы (число граней должно быть конечным и неотрицательным). Класс (a, c) тоже исключен (вырождается в класс (a)), так как гексагон типа c в нем может быть смежен только с гексагонами того же типа (рис. 5). Из трёх оставшихся класс (a, b) представлен рядом C_{60+20k^2} , класс (a, d) – рядом C_{60+40k^2} , где $k = 0, 1, 2, \dots$ (рис. 6). Оба ряда бесконечны и выводятся из бакибола C_{60} вставкой поясов гексагонов. Класс (a, e) даёт большее структурное разнообразие посредством механизма *leapfrog*,

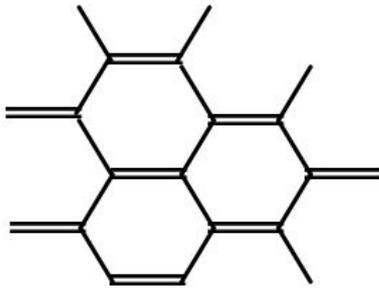


Рис. 5. Гексагон типа c в паре (a, c) может граничить только с гексагонами того же типа.

который можно представить как переход от фуллерена к дуальному многограннику, с последующим срезанием всех 5- и 6-валентных вершин [2]. Полученный IPR-фуллерен имеет втрое большее число вершин, чем у исходного. Грани, возникшие на месте срезанных вершин, являются пентагонами или гексагонами типа e , все остальные – гексагонами типа a . С помощью *leapfrog* из любого фуллерена C_n можно получить фуллерен C_{3n} из класса (a, e) . Этот класс

представляет собой, в отличие от предыдущих, не ряд, а множество, причём одному n может соответствовать несколько фуллеренов.

Классы без гексагонов типа a нереализуемы. Для доказательства достаточно рассмотреть набор (b, c, d, e) , включающий все такие классы. Из системы уравнений

$$\begin{cases} f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = \frac{n}{2} - 10 \\ 2f_1 + 2f_2 + f_3 = n \end{cases}, \text{ получим } \frac{f_3}{2} + f_4 = -10, \text{ что невозможно.}$$

Не все фуллерены охвачены подобной классификацией в рамках принятой модели. Известный фуллерен C_{70} не попадает даже в самый широкий класс (a, b, c, d, e) . Распределение двойных связей на нём невозможно (рис. 2b) без нарушения хотя бы одного из двух правил. Такие «неправильные» фул-

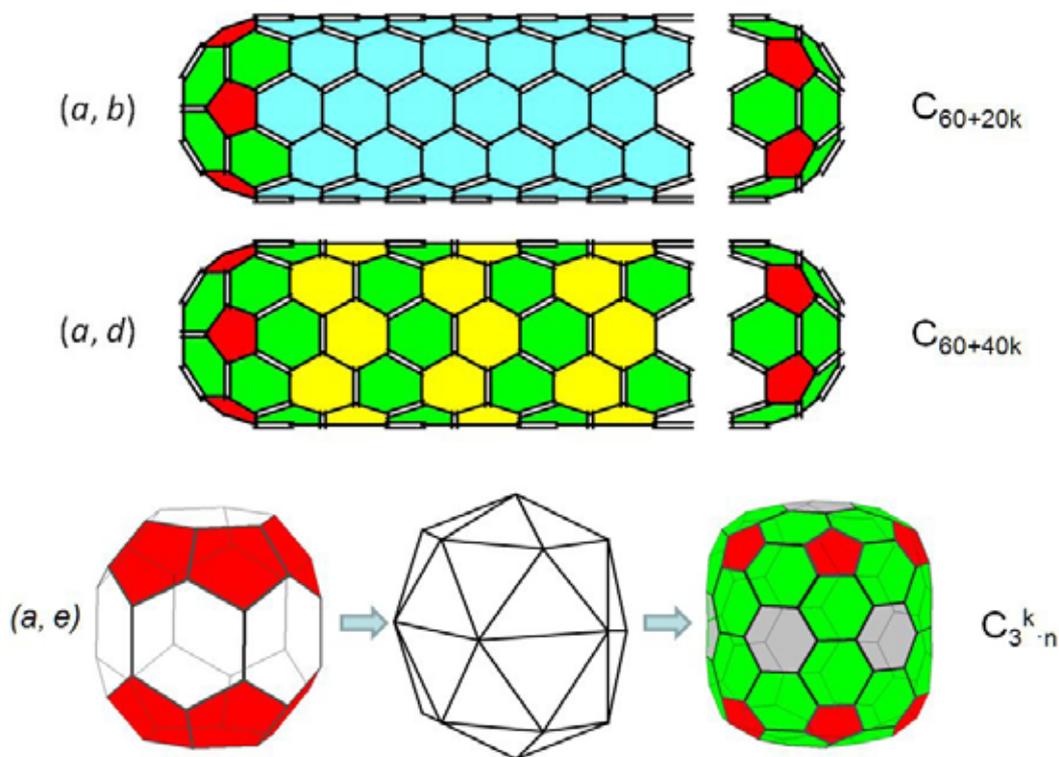


Рис. 6. Классы фуллеренов, образованные парами (a, b), (a, d) и (a, e). Гексагоны типа a – зелёные, b – голубые, d – жёлтые, e – серые. Красным обозначены пентагоны.

лерены можно выделить в отдельный класс, поставив тем самым ещё одну интересную задачу по поиску критериев «неправильности».

«Правильные» фуллерены C_{20} - C_{100} . Рассматриваемая модель кроме смежных пентагонов (рис. 7a) делает невозможными и другие их расположения, например, пару пентагонов, разделённых смежным с ними гексагоном (рис. 7b). В этом случае требуется два 5-валентных атома. Примечательно, что такая структура может появляться на IPR-фуллеренах. Другой фрагмент с тремя пентагонами (рис. 7c), наоборот приводит к 3-валентному центральному атому. Аналогичная ситуация наблюдается и в более сложных случаях (рис. 7d). Очевидно, что некоторые фуллерены с «неправильной» топологией, содержат такие структуры (а также другие). Поэтому, рассматривая некоторый диапазон, можно сразу исключить фуллерены, содержащие хотя

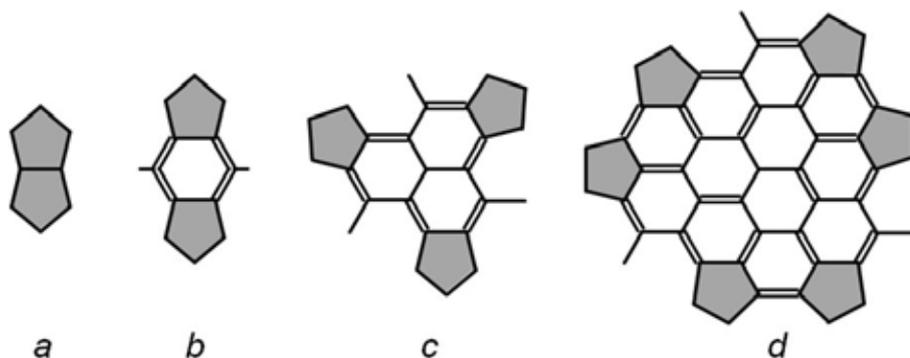


Рис. 7. Запрещённые фрагменты на поверхности фуллерена.

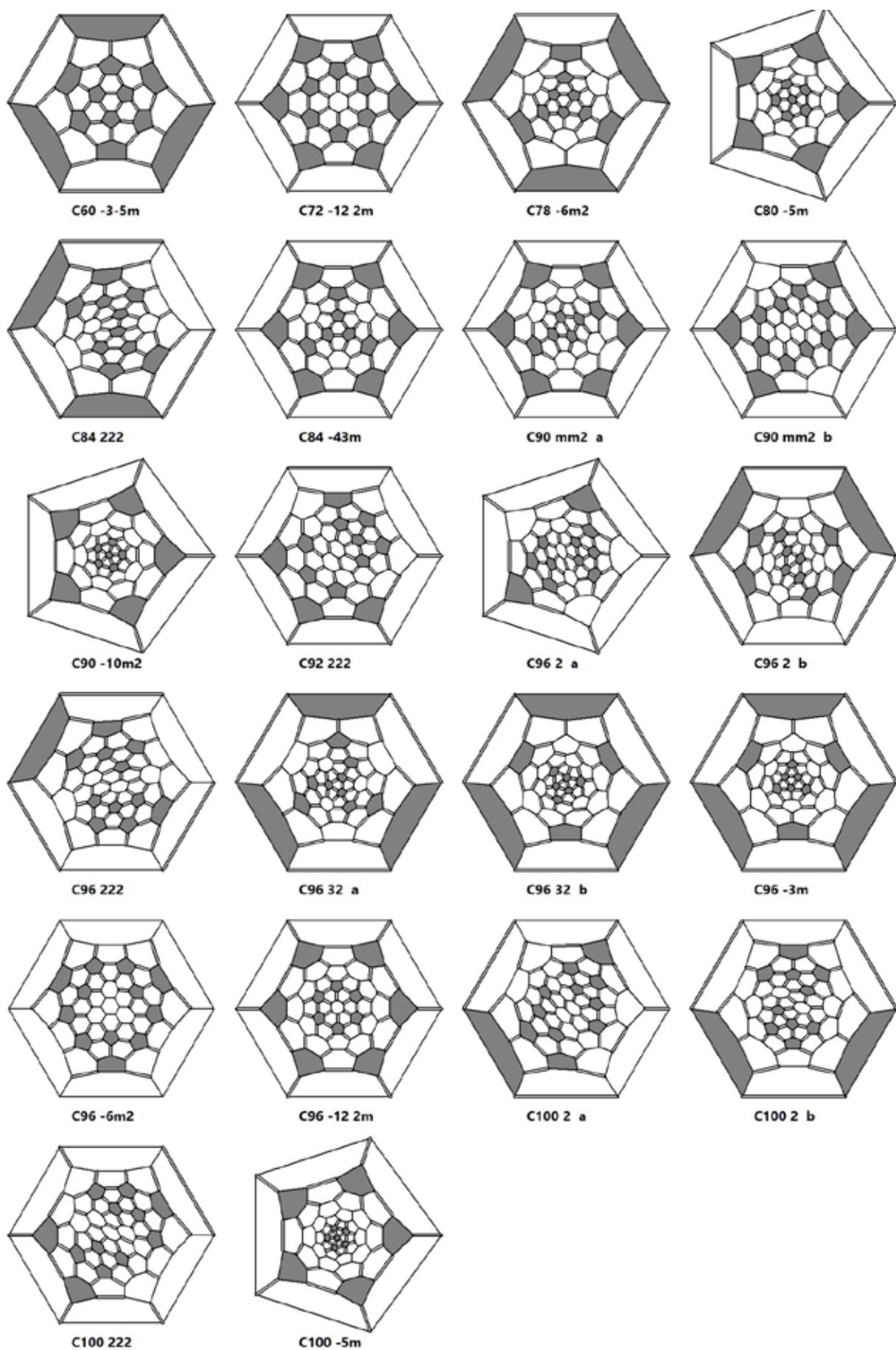


Рис. 8. IPR-фуллерены диапазона C_{60} - C_{100} без делокализованных связей.

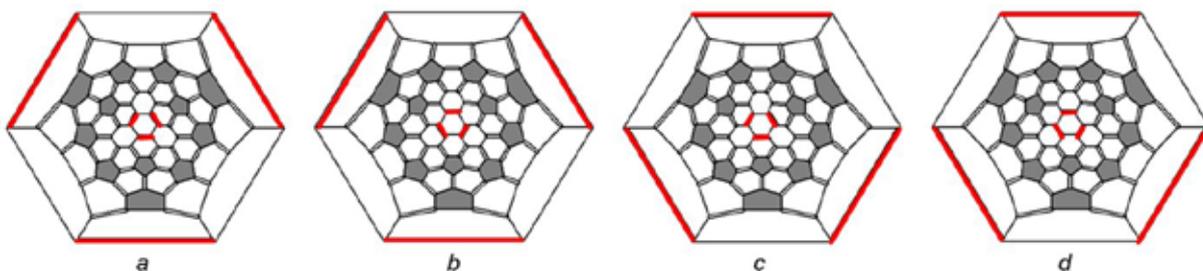


Рис. 9. $C_{96} (\bar{6}m2)$ (рис. 8) с четырьмя вариантами расположения двойных связей (красные). Варианты *b* и *c* эквивалентны с точностью до симметрии. Ось $\bar{6}$ проходит через центры диаграмм перпендикулярно плоскости рисунка.

бы один из фрагментов *a-d* (рис. 7). Нами взят для анализа диапазон C_{20} - C_{100} . В результате из почти 1.5 млн. фуллеренов осталось всего 22. Они даны на рис. 8 с указанием точечной группы симметрии.

Почти все выделенные фуллерены имеют единственный способ расположения связей. Исключение представляют только два. $C_{96} (\bar{6}m2)$ допускает 4 варианта расположения, два из которых совпадают при симметрических преобразованиях (рис. 9). У $C_{100} (\bar{5}m)$ есть два варианта, не совпадающих

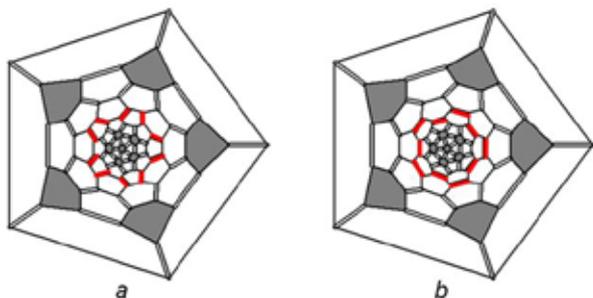


Рис. 10. $C_{100} (\bar{5}m)$ (рис. 8) с двумя вариантами расположения двойных связей (красные). Ось $\bar{5}$ проходит через центры диаграмм перпендикулярно плоскости рисунка.

даже с учётом симметрии (рис. 10). Примечательно, что расположение связей у выделенных фуллеренов не нарушают их симметрию, за исключением $C_{96} (\bar{6}m2)$, у которого варианты *b* и *c* (рис. 9) понижают симметрию до $3m$.

Согласно [1], высокая симметрия способствует равномерному распределению напряжений по углеродной решётке и служит признаком устойчивости фуллерена. 7 из выделенных фуллеренов высоко-симметричны (порядок группы автоморфизмов ≥ 20) и попадают в число потенциально устойчивых [14]: $C_{60} (\bar{3}5m)$, $C_{72} (\bar{2}2m)$, $C_{80} (\bar{5}m)$, $C_{84} (\bar{4}3m)$, $C_{90} (\bar{0}m2)$, $C_{96} (\bar{2}2m)$ и $C_{100} (\bar{5}m)$ (рис. 11). Остальные фуллерены [14] содержат фрагмент *b* (рис. 7).

Заключение. Наличие только локализованных связей и отсутствие двойных связей на пентагонах приводит к 5 различным типам гексагонов, один из которых всегда есть на любом фуллерене, допускающем расстановку связей. Сочетания этих типов можно использовать для классификации фуллеренов. Отдельным классом можно считать фуллерены, которые не могут быть соотнесены ни с каким набором гексагонов.

Полученные результаты показывают, как сильно сокращается множество фуллеренов при введении всего двух правил построения структуры

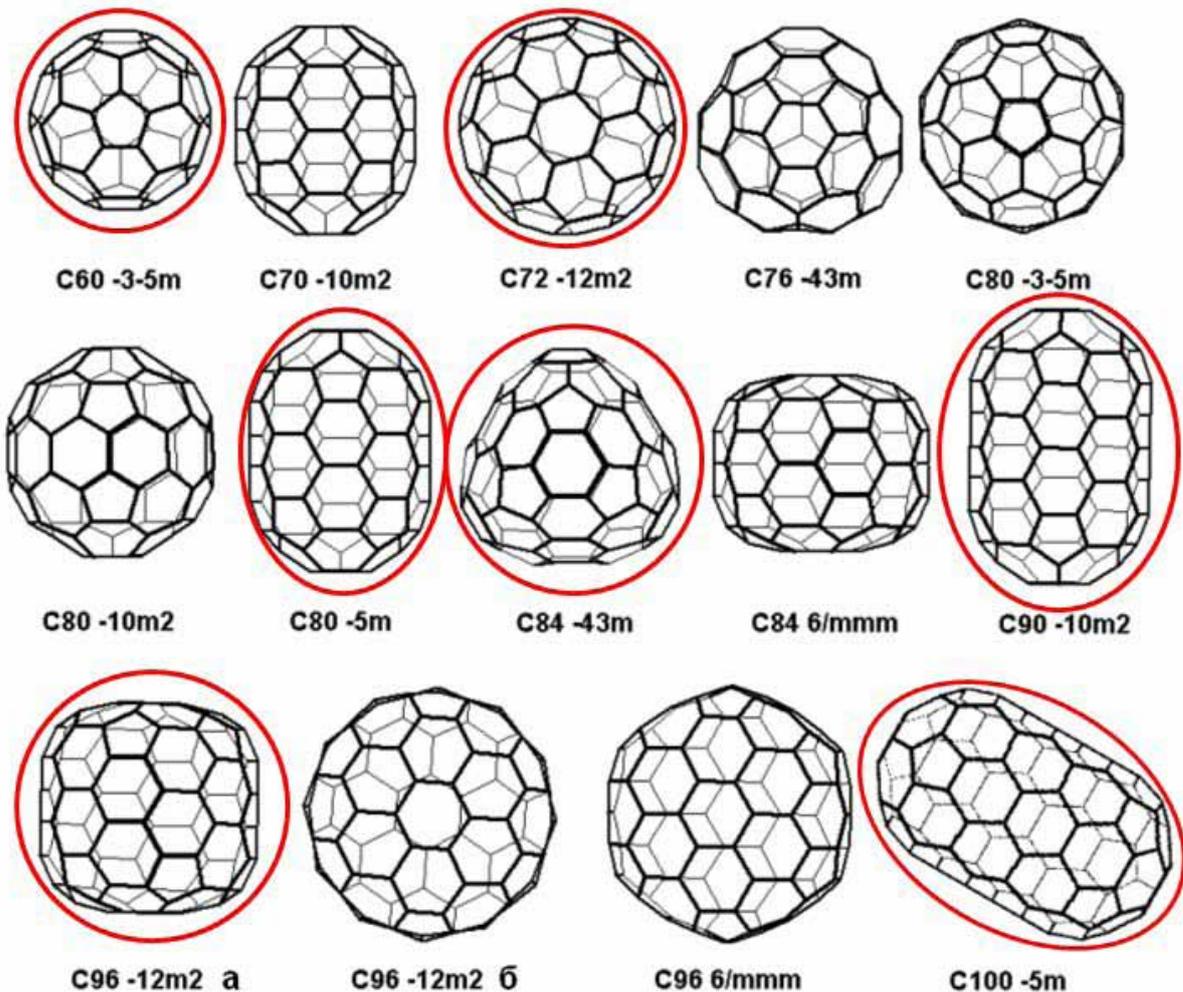


Рис. 11. Высокосимметричные IPR-фуллерены. Красным выделены фуллерены, допускающие локализованные связи и отсутствие двойных связей на пентагонах.

связей. Подобных правил известно гораздо больше, равно как и критериев стабильности. Подчас между ними не делается различия. Наборы потенциально стабильных фуллеренов разнятся в зависимости от подходов, пересекаясь только на экспериментально подтверждённых формах, среди которых почти всегда присутствуют известные C_{60} и C_{70} .

Выделенные в работе фуллерены отвечают только одному критерию стабильности – отсутствию смежных пентагонов. Но результаты удовлетворяют ряду других критериев, явно не вытекающих из установленных правил, хотя и не включают в себя очевидный и экспериментально подтверждённый фуллерен C_{70} , для которого вынужденно необходимы двойные связи на пентагонах или делокализация связей в экваториальных гексагонах.

Список литературы

1. Kroto H.W. The stability of the fullerenes C_n , with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. N 329. P. 529-531.
2. Fowler P.W. Localised models and leapfrog structures of fullerenes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1992. N 2. P. 145-146.

3. Taylor R., Walton D.R.M. The chemistry of fullerenes // Nature. 1993. N 363. P. 685-693.
4. Meier M.S., Wang G.W., Haddon R.C. et al. Benzynes adds across a closed 5-6 ring fusion in C_{70} : evidence for bond delocalization in fullerenes // J. Am. Chem. Soc. 1998. N 120. P. 2337-2342.
5. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. Характерные причины неустойчивости фуллеренов на примере C_{72} и C_{74} // Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. 10. Ч. 3. С. 186-189.
6. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. Open-shell fullerene C_{74} : phenalenyl-radical substructures // Chem. Phys. Lett. 2003. N 377. P. 263-268.
7. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. Эндоэдральные высшие фуллерены: структура и свойства // Рос. хим. ж. 2004. Т. 48. № 5. С. 28-36.
8. Vukičević D., Kroto H.W., Randić M. Atlas of Kekulé valence structures of buckminsterfullerene // Croat. Chem. Acta. 2005. N 78(2). P. 223-234.
9. Vukičević D., Gutman I., Randić M. On instability of fullerene C_{72} // Croat. Chem. Acta. 2006. N 79(3). P. 429-436.
10. Randić M., Vukičević D. Kekulé structures of fullerene C_{70} // Croat. Chem. Acta. 2006. N 79(3). P. 471-481.
11. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. Electronic structure and stability of C_{80} fullerene IPR isomers // Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. 2011. N 19. P. 599-604.
12. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. 24 IPR isomers of fullerene C_{84} : cage deformation as geometrical characteristic of local strains // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. N 4. P. 1055-1065.
13. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. Stability of isolated-pentagon-rule isomers of fullerene C_{76} // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2015. N 23. P. 148-152.
14. Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Фуллерены как потенциальные коллекторы благородных металлов в углеродистых геологических формациях // Вестник МГТУ. 2015. Т.18. № 2. С. 228-234.
15. Степенщиков Д.Г. Морфология и симметрия гигантских фуллеренов // Рос. нанотехнологии. 2016. № 7-8. С. 47-50.

РАВНОВЕСНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ СРЕДНИХ И НИЗШИХ КАТЕГОРИЙ СИММЕТРИИ ПРИ БЕСКОНЕЧНО МАЛЫХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯХ

Страшненко Г.И.

Екатеринбург, strashnenko_gi@mail.ru

По мере падения пересыщения растворов форма кристаллов усложняется за счет появления в их огранении простых кристаллографических форм (ПКФ) с большим количеством граней со сложными индексами Миллера. В пределе она стремится к различным сфероидам. Для кристаллов кубической сингонии с рентгеновской метрикой $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ предельной формой является шар, морфометрическая функция (приведенная поверхность, F-функция) которого является величиной постоянной для всех кристаллов кубической сингонии [6]: $\lim F = 4.836\dots$ при $\Delta C \rightarrow 0$ (1). Морфометрическую функцию шара обозначим F^0 . Тогда [7-9] условное относительное пересыщение ΔC для любого кристалла кубической сингонии, форма которого выражена функцией F, определится так: $C = F/F^0 - 1$ (2).

Средняя категория симметрии. Рентгеновская метрика кристаллов средних категорий симметрии имеет вид: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (тетрагональная сингония); $\gamma = 120^\circ$ (гексагональная и тригональная сингонии в гексагональной установке). За исключением трех открытых форм (базопинакоид, призмы I и II рода), все остальные в огранении кристаллов являются переменными закрытыми и открытыми. Это обеспечивает высокую пластичность формы кристаллов, т. е. их реакцию на изменение условий кристаллизации. При снижении пересыщения форма усложняется за счет появления и увеличения доли в огранении кристаллов переменных ПКФ, как правило, со сложными индексами Миллера. В результате она постепенно приближается к эллипсоиду вращения с полуосями a и c . Их отношение $c/a = r$ определяет вид эллипсоида.

Задача состоит в том, чтобы найти такое значение r , которое определяло бы форму предельного эллипсоида, к которому стремится форма кристалла при бесконечно малом пересыщении. В первом приближении r можно принять равным рентгенометрическому отношению. Но это приемлемо для изометричных кристаллов, у которых $c/a \approx c_0/a_0$. Для большинства кристаллов средних категорий это условие не выполняется. В результате значение морфометрической функции такого эллипсоида F_e часто превышает её значение реального кристалла F_k , что противоречит определению предельной формы как формы с минимально возможным значением F-функции. Примем размеры полуосей предельного эллипсоида кратными рентгеновской метрике кристалла: $a = ta_0$, $c = pc_0$ (3), где t и p – натуральные числа.

Из (3) определим r искомого эллипсоида: $r = c/a = pc_0/ma_0$ (4). Найдем предел: $\lim r = \lim (pc_0/ma_0) = 1$ (5), при $p \rightarrow P, m \rightarrow M$, где P и M – достаточно большие числа натурального ряда. Следовательно, форма кристаллов средней категории симметрии при снижающемся пересыщении постепенно приближается к двuosным эллипсоидам с убывающим до 1 отношением r . Таким образом, форма описывающих кристалл эллипсоидов должна стремиться к шару. Как и для кубической сингонии, для кристаллов средних сингоний в качестве предельной формы при бесконечно малых пересыщениях можно принять шар. Тогда для оценки пересыщения на конечных стадиях роста справедливо выражением (2).

Существование M и P , при которых выполняется (5), покажем на корунде, минерале тригональной сингонии с линейной метрикой: $a_0 = 4.751 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.97 \text{ \AA}$, $r_0 = 2.73$. Число M с округлением до целого M^* выразим через P , последовательно принимающее значения натурального ряда: $M = 2.73 P \approx M^*$ (6). Подставляя в (5) числа натурального ряда и соответствующие i^* , получим набор значений r для каждой пары P и M^* . Далее строим график функции $r = f(P)$, ограничив ее значения интервалом $0.99 \leq r \leq 1.01$ (рис. 1).

График представляет убывающую периодическую функцию, на интервале от 1 до 500 стремящуюся к 1.0015. Соответствующий эллипсоид почти не отличается от шара. Уже на рассмотренном интервале существует множество пар P и M^* , удовлетворяющих (5) с заданной точностью. Кристаллы минералов средней категории симметрии очень редко имеют форму, приближающуюся к шару. На их форму оказывает влияние предшествующая история, в течение которой, как правило, они приобретают удлинение или уплощение по оси c . В результате падения пересыщения их относительно простая форма усложняется, постепенно приближаясь к эллипсоиду. Мор-

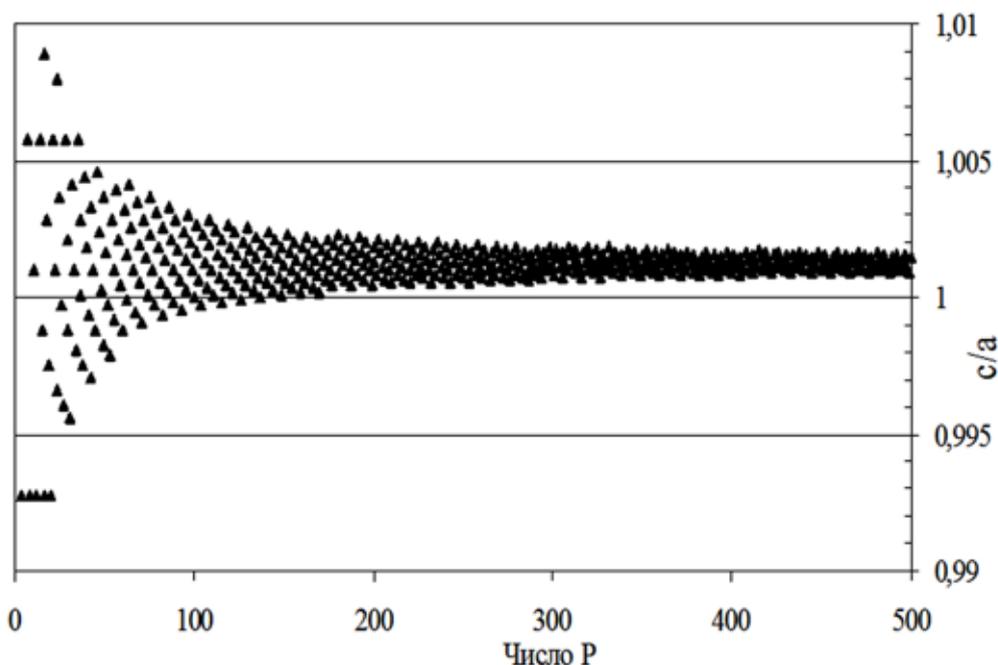


Рис. 1. Приближение параметра c/a корунда к 1 с увеличением P .

фометрическую функцию кристаллов с числом ПКФ более 3 трудно рассчитать аналитически. В этом случае за нее можно принять морфометрическую функцию описанного или вписанного двухосного эллипсоида, осевое отношение которого принимается равным осевому отношению кристалла. Выведем морфометрическую функцию двухосного эллипсоида. Каноническая формула эллипсоида с полуосями a и c : $x^2/a^2 + y^2/a^2 + z^2/c^2 = 1$ (7). Определим его объем V и площадь полной поверхности M : $V = 4/3 \pi a^2 c$ (8).

$$M = 4\pi \int_0^c x \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dz}\right)^2} dz = 4\pi \int_0^c \frac{a}{c} \sqrt{c^2 - z^2} \sqrt{1 + \frac{a^2 z^2}{c^4 - c^2 z^2}} dz \rightarrow$$

$$\rightarrow = \begin{cases} \frac{4\pi a}{c^2} \int_0^c \sqrt{c^4 - (c^2 - a^2)z^2} dz & \text{для } c > a \\ \frac{4\pi a}{c^2} \int_0^c \sqrt{c^4 + (a^2 - c^2)z^2} dz & \text{для } c < a \end{cases} \quad (9)$$

Интегралы в (9) сводятся к табличным:

$$\begin{aligned} \sqrt{c^2 - a^2} z = t; \quad dz &= \frac{dt}{\sqrt{c^2 - a^2}} \\ \sqrt{a^2 - c^2} z = \tau; \quad dz &= \frac{d\tau}{\sqrt{a^2 - c^2}} \end{aligned} \quad (10)$$

После подстановок (9) примет вид:

$$M = \begin{cases} \frac{4\pi a}{c^2 \sqrt{c^2 - a^2}} \int_0^c \sqrt{c^4 - t^2} dt & \left| \frac{4\pi a}{c^2 \sqrt{c^2 - a^2}} \frac{1}{2} \left(t\sqrt{c^4 - t^2} + c^4 \arcsin \frac{t}{c^2} \right) \right|_0^c \\ \frac{4\pi a}{c^2 \sqrt{a^2 - c^2}} \int_0^c \sqrt{c^4 + \tau^2} d\tau & \left| \frac{4\pi a}{c^2 \sqrt{a^2 - c^2}} \frac{1}{2} \left(\tau\sqrt{c^4 + \tau^2} + c^4 \operatorname{Arsh} \frac{\tau}{c^2} \right) \right|_0^c \end{cases} \quad (11)$$

В результате получим:

$$V = 4/3 \pi r \quad (12)$$

$$M = \begin{cases} 2\pi \left(1 + \frac{r^2}{\sqrt{r^2 - 1}} \arcsin \frac{\sqrt{r^2 - 1}}{r} \right) & \text{для } r > 1 \\ 2\pi \left(1 + \frac{r^2}{\sqrt{1 - r^2}} \operatorname{Arsh} \frac{\sqrt{1 - r^2}}{r} \right) & \text{для } r < 1 \end{cases} \quad (13)$$

Общая форма морфометрической функции кристалла имеет вид [6, 9]: $F = V^{-2/3} M$ (14). Подставив (12) и (13) в (14), получим F-функции двухосного эллипсоида, к которому стремится форма кристаллов средней категории при снижении пересыщения минералообразующих растворов. В точке $r = 1$ выражение (15) терпит разрыв. Точка разрыва соответствует F-функции шара – предельной форме при бесконечно малом пересыщении.

$$F = \left(\frac{4}{3}\pi r\right)^{-\frac{2}{3}} \begin{cases} 2\pi \left(1 + \frac{r^2}{\sqrt{r^2-1}} \operatorname{arcsin} \frac{\sqrt{r^2-1}}{r}\right) & \text{для } r > 1 \\ 2\pi \left(1 + \frac{r^2}{\sqrt{1-r^2}} \operatorname{Arsh} \frac{\sqrt{1-r^2}}{r}\right) & \text{для } r < 1 \end{cases} \quad (15)$$

Низшая категория симметрии. Начнем рассмотрение с ромбической сингонии ($a_0 \neq b_0 \neq c_0$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). По мере снижения пересыщения форма кристаллов этой сингонии постепенно приближается к трехосному эллипсоиду с полуосями a , b и c . Их отношения $c/b = r_1$ и $a/b = r_2$ определяют форму эллипсоида. Задача состоит в том, чтобы найти значения r_1 и r_2 , которые определяли бы форму предельного эллипсоида при бесконечно малом пересыщении. Рентгенометрические отношения для этого не приемлемы, как и для кристаллов средней категории. Примем полуоси предельного эллипсоида кратными рентгеновской метрике кристалла: $a = ma_0$, $b = nb_0$, $c = pc_0$ (16). Из (16) определим параметры эллипсоида: $r_1 = c/b = pc_0 / nb_0$, $r_2 = pc_0 / ma_0$ (17). Найдем пределы: $\lim r_1 = \lim r_2 = 1$ при $p \rightarrow P$, $n \rightarrow N$, $m \rightarrow M$, где P , N и M – некоторые натуральные числа. Форма кристаллов ромбической сингонии при снижающемся пересыщении постепенно приближается к трехосным эллипсоидам с убывающими до 1 отношениями осей. Форма эллипсоидов должна стремиться к шару. Как для высшей и средней категорий, для ромбической сингонии предельной формой при бесконечно малых пересыщениях принимается шар. Для оценки пересыщения можно использовать (2).

Существование M , N и P , при которых выполняется (18) с заданной точностью, покажем на топазе, минерале ромбической сингонии с метрикой: $a_0 = 4.64$ А, $b_0 = 8.78$ А, $c_0 = 8.37$ А, $0.5285 : 1 : 0.9533$. Числа M и N с окру-

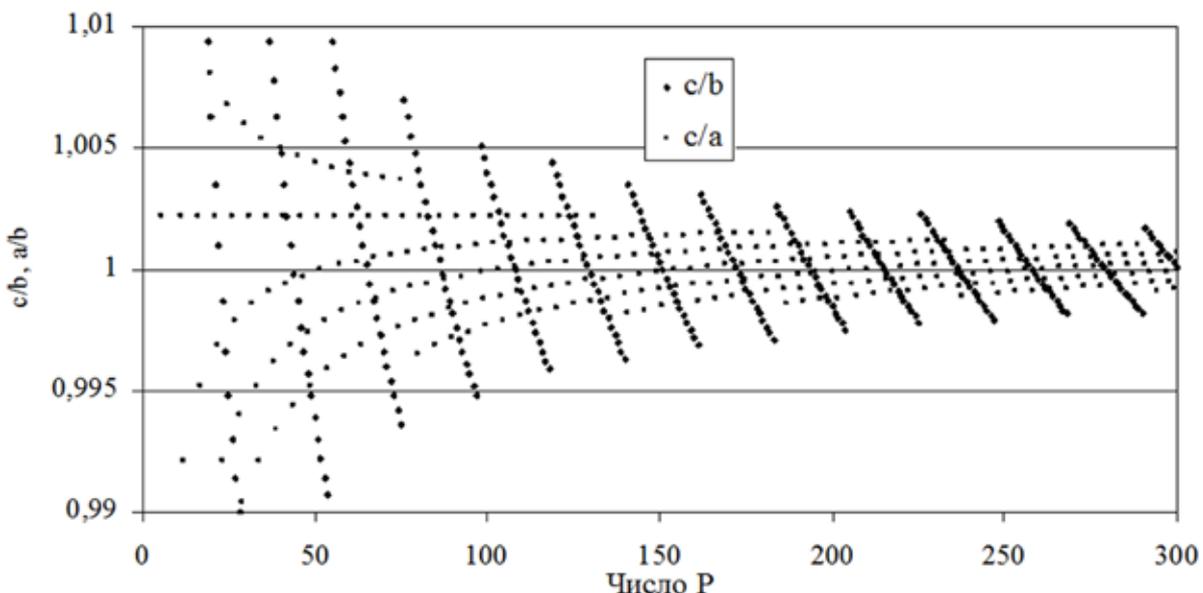


Рис. 2. Приближение параметров c/b и a/b топаза к 1 с увеличением P .

глением до целых M^* и N^* выразим через P , последовательно принимающее значения натурального ряда: $N = 0.9533 P \approx N^*$ (19), $M = 1.8038 P \approx M^*$ (20). Подставляя в (18) натуральные числа и соответствующие M^* и N^* , получим набор значений r_1 и r_2 для троек P , M^* и N^* . Строим совмещенный график функций $r_1 = c_0 P / N^* b_0$ и $r_2 = c_0 P / M^* a_0$ (21), ограничив значения функций интервалом 0.99 – 1.01 (рис. 2). Графики представляют собой убывающие периодические функции, стремящиеся к 1. Существует множество троек P , M^* и N^* , удовлетворяющих (18) с заданной точностью.

Для ромбической сингонии в качестве промежуточных равновесных форм на пути к бесконечно малому пересыщению принимается трехосный эллипсоид, построенный на метрике кристалла: $x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$ (22). Для вывода F-функции определим его объем V и площадь поверхности M : $V = 4/3 \pi abc$ (23),

$$M = 2 \int_S f(x, y, z) ds \quad (24)$$

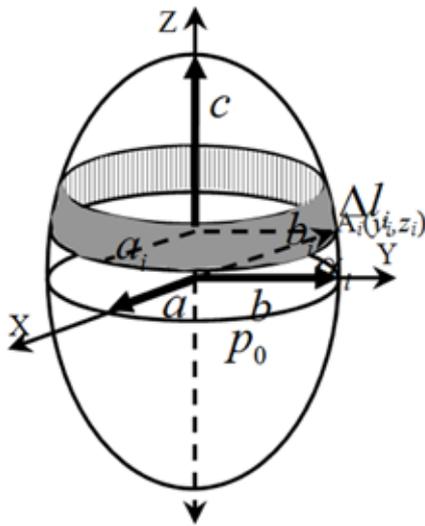


Рис. 3. К выводу F-функции трехосного эллипсоида.

Поверхностный интеграл (24) для трехосного эллипсоида не выражается в элементарных функциях, вычислим его приближенно, заменив конечной суммой. Для этого верхнюю половину эллипсоида разобьем перпендикулярно оси z на n слоев (рис. 3). Боковая поверхность i -го слоя m_i равна: $m_i = (p_i + p_{i+1}) \Delta l_i / 2$ (25), где p_i, p_{i+1} – периметры эллипсов в i -ом и в $i+1$ -ом ab -сечениях; Δl_i – элемент дуги эллипса в сечении bc , образующий боковую поверхность i -го эллипсоидного слоя.

Определим координаты точки A_i и последующей A_{i+1} . Координаты z_i и z_{i+1} выразим как доли $\delta_i c$ параметра c : $z_i = \delta_i c, z_{i+1} = \delta_{i+1} c \dots$ (26). Подставив (26) в уравнение эллипса в сечении bc , определим координаты y у точек A_i и A_{i+1} :

$$y_i = b_i = b \sqrt{1 - \delta_i^2}; \quad y_{i+1} = b_{i+1} = b \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \quad (27)$$

Используем (26) и (27), чтобы выразить величины в (25) через осевые размеры кристалла.

$$\frac{p_i + p_{i+1}}{2} = \frac{(b_i + b_{i+1})}{2} 4E\left(e_{ab}, \frac{\pi}{2}\right) = 2b E\left(\varepsilon_{ab}, \frac{\pi}{2}\right) \left(\sqrt{1 - \delta_i^2} + \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2}\right) \quad (28)$$

где $E(\varepsilon, \pi/2)$ – полный эллиптический интеграл 2-го рода [1], ε_{ab} – эксцентриситет эллипса в плоскости ab :

$$e_{ab} = \frac{\sqrt{b^2 - 1}}{b} \quad (29)$$

$$\Delta_i = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{[c(\delta_{i+1} - \delta_i)]^2 + \left[b \left(\sqrt{1 - \delta_i^2} - \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \right) \right]^2} \quad (30)$$

Подставив (28) и (30) в (25) и просуммировав полученное выражение от 1 до n , получим приближенное решение интеграла (24):

$$M \cong 4b E \left(\varepsilon_{ab}, \frac{\pi}{2} \right) \sum_1^n \left(\sqrt{1 - \delta_i^2} + \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \right) \sqrt{[c(\delta_{i+1} - \delta_i)]^2 + \left[b \left(\sqrt{1 - \delta_i^2} - \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \right) \right]^2} \quad (31)$$

Подставив (23) и (31) в (14) и заменив осевые размеры кристалла их отношениями, получим F -функцию трехосного эллипсоида как промежуточной равновесной формы кристаллов ромбической сингонии при стремлении пересыщения к бесконечно малым значениям.

$$F \cong \left(\frac{4}{3} \pi r_1 r_2 \right)^{\frac{2}{3}} 4 E \left(\varepsilon_{ab}, \frac{\pi}{2} \right) \sum_1^n \left(\sqrt{1 - \delta_i^2} + \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \right) \sqrt{[r_2(\delta_{i+1} - \delta_i)]^2 + \left[\left(\sqrt{1 - \delta_i^2} - \sqrt{1 - \delta_{i+1}^2} \right) \right]^2}, \quad (32)$$

где $r_1 = a/b$; $r_2 = c/b$; $b = 1$.

Все выводы и формулы, полученные для ромбической сингонии, применимы для кристаллов моноклинной и триклинной сингоний. Для этого необходимо перейти от кристаллографической к геометрической ортогональной установке кристаллов. В случае удлинения кристаллов моноклинной сингонии по оси b целесообразно совместить её с осью Z . При снижении пересыщения форма кристаллов этих двух сингоний постепенно приближается к трехосному эллипсоиду, построенному на их ортогональной метрике. Предельной формой при бесконечно малом пересыщении, как и в более симметричных сингониях, является шар. Морфометрическая функция шара F^0 , равная 4,836, является универсальной кристаллографической константой. Она позволяет по формуле (2) оценивать условное пересыщение минералообразующих растворов и использовать эти оценки для построения морфогенетических диаграмм [8].

В мире реальных кристаллов предельные формы встречаются редко. Это можно объяснить тем, что форма кристалла не успевает прийти в равновесие с относительно быстро изменяющейся средой. Конечную форму кристаллы приобретают на последних стадиях роста в условиях малого пересыщения. В пределе их форма стремится к эллипсоидальной и только в редких случаях к шарообразной. Конечная форма зависит от габитуса и облика, сформировавшихся в условиях более высокого пересыщения. В особенности на конечную форму влияет удлинение, полученное на ранних стадиях роста. В условиях снижающегося пересыщения форма только головных частей коротко- или длиннопризматических кристаллов приближается к эллипсоидальной, а в пределе к шарообразной. В атласах и коллекциях минералов есть много примеров приближения реальной формы к сфероидальной. Ниже рассмотрим примеры такого приближения для кристаллов средней и низшей категорий симметрии.

Гексагональная сингония

Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, дигексагонально-дипирамидальный вид симметрии, $a_0 = 9.21 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.17 \text{ \AA}$, $r = 0.995$. На рис. 4 [3] изображен кристалл берилла, в огранении которого кроме обычных габитусных форм $a\{10.1\}$ и $c\{00.1\}$ участвуют гексагональные бипирамиды $p\{10.1\}$, $r\{11.1\}$, $u\{20.1\}$ и дигексагональная бипирамида $v\{21.1\}$.

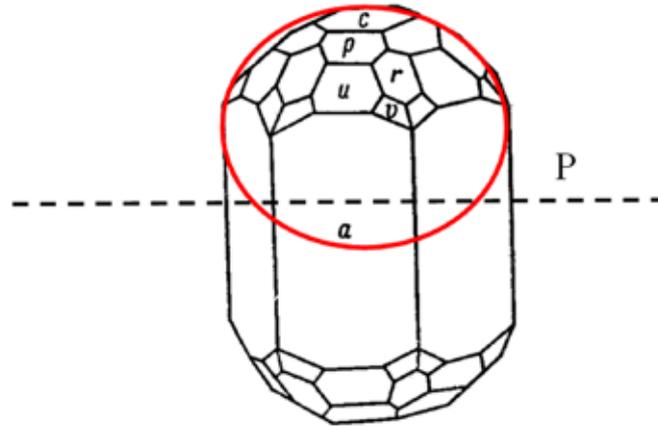


Рис. 4. Кристалл берилла [3].

На рисунок нанесено bc -сечение двусосного эллипсоида с отношением осей $r = 0.632$. Он очень близко описывает головные части кристалла. Значение морфометрической функции (15) равно $F_e = 5.031$. Степень приближения δ к шару формы кристалла, полученного отражением верхней головки в плоскости P (рис. 4), можно рассчитать как отношение их морфометрических функций. При аппроксимации формы кристалла описанным эллипсоидом она равна: $\delta = F_0 / F_e \cdot 100 \% = 4.836 / 5.031 \cdot 100 \% = 96.1 \%$, что близко к шару.

Изменение формы кристалла берилла от зарождения до прекращения роста можно выразить рядом, в котором полное огранение показано лишь на начальный момент. Последующие моменты определяются по появлению в огранении новой ПКФ. Бипирамиды взяты в квадратные скобки, стрелкой показано приведение их комбинационной формы к эллипсоиду. Во второй строке показано значение морфометрической функции новых ПКФ, рассчитанные по формулам [10]. В третьей строке приведено пересыщение (2) для каждой новой ПКФ. Каждая ПКФ появляется в огранении после достижения раствором расчетного пересыщения. Ряд имеет вид:

Время	t_0	\rightarrow	(t_3)	\rightarrow	t_2	\rightarrow	t_4	\rightarrow	t_5	\rightarrow	t_6	\rightarrow	t_7			
Огранение	$\{10.0\}/\{001\}$		$+ [\{10.1\} + \{11.1\} + \{20.1\} + \{21.1\}]$		\rightarrow	\emptyset										
F	7,4	\rightarrow	5,72*		6,61		5,61		5,51		5,27		5,03			
Пересыщение	0,53	\rightarrow	0,18		\rightarrow	0,37		\rightarrow	0,16		\rightarrow	0,14	\rightarrow	0,09	\rightarrow	0,04

Примечание: F -функция комбинации гексагональной призмы и пинакоида является непрерывной функцией удлинения кристалла, имеющей минимум 5.72 при удлинении 0.8. Ниже порогового пересыщения 0.18 происходит полное торможение роста граней призмы. Дальнейшее удлинения кристалла происходит за счет роста пинакоида, с порогово-

го пересыщения 0.37 и бипирамиды {10.1}. Время начала полного торможения призмы отражено моментом t_3 .

На данных морфогенетического ряда возможно построение морфогенетических диаграмм в координатах $F = f(\Delta C)$, $\Delta C = f(t)$, подобных построенным для кристаллов кубической сингонии [8, 9]. Рассмотренный пример, помимо подтверждения теоретического вывода о приближении формы кристаллов к шару при бесконечно малых пересыщениях, позволяет сделать генетический вывод: удлинение кристаллов средней категории при торможении призмы не зависит от пересыщения и при достаточной длительности процесса может быть сколь угодно большим при любых пересыщениях.

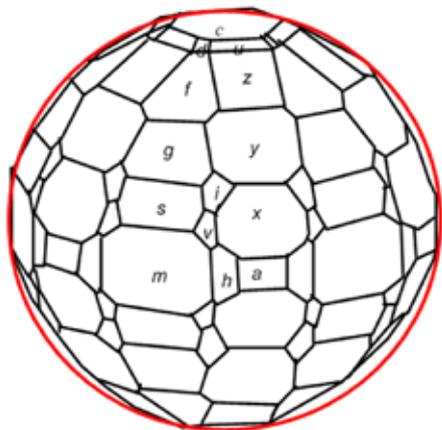


Рис. 5. Кристалл эмпрессита [4].

Эмпрессит $Ag_{3-x}Te_3$, дигексагонально-дипирамидальный вид симметрии, $a_0 = 13.49$, $c_0 = 8.48$. В огранении кристалла (рис. 5, [5]) участвуют гексагональные и дигексагональные призмы $a\{11.0\}$, $h\{21.0\}$, $l\{31.0\}$, $m\{10.0\}$, пинакоид $\{00.1\}$, гексагональные бипирамиды $u\{11.3\}$, $z\{11.2\}$, $y\{11.1\}$, $x\{22.1\}$, $d\{10.2\}$, $f\{10.1\}$, $g\{20.1\}$, $s\{30.1\}$ и дигексагональные бипирамиды $i\{21.1\}$, $o\{31.1\}$. На рис. 5 форма кристалла приближается к эллипсоиду вращения

с $r = 0.975$. Морфометрическая функция (15) равна 4.8365 и отличается от функции шара в третьем знаке после запятой. Это позволяет сделать вывод, что кристалл рос при очень низком пересыщении раствора, во всяком случае на конечных стадиях.

Тригональная сингония.

Кварц SiO_2 , тригонально-трапецоэдрический класс симметрии, $a_0 = 4.913$, $c_0 = 5.405$, $r = 1.1$. Усложнение формы кристаллов при снижении пересыщения обычно происходит за счет появления граней тригональных бипирамид и трапецоэдров, а также острых ромбоэдров (рис. 6).

На рис. 6 можно видеть частичное приближение формы кристаллов к отрезкам периметра двусосных эллипсоидов. На кристалле длиннопризматического облика это происходит за счет появления тригональных бипирамид, трапецоэдров и острых ромбоэдров. Морфометрическая функция эллипсоида, к которому частично приближается головка кристаллов (15), равна 4.891. Если предположить, что кристалл зародился в виде положительного ромбоэдра, а затем рос в комбинации с отрицательным ромбоэдром при полном торможении призмы, то его морфометрическая функция изменялась от 6 до 5.47. Вычисления выполнены по активным формам, без учета призмы с использованием формул [10]. Пересыщение (2) снижалось от 0.241 при зарождении до 0.131 в момент уравнивания доли основных ромбоэдров в огране-

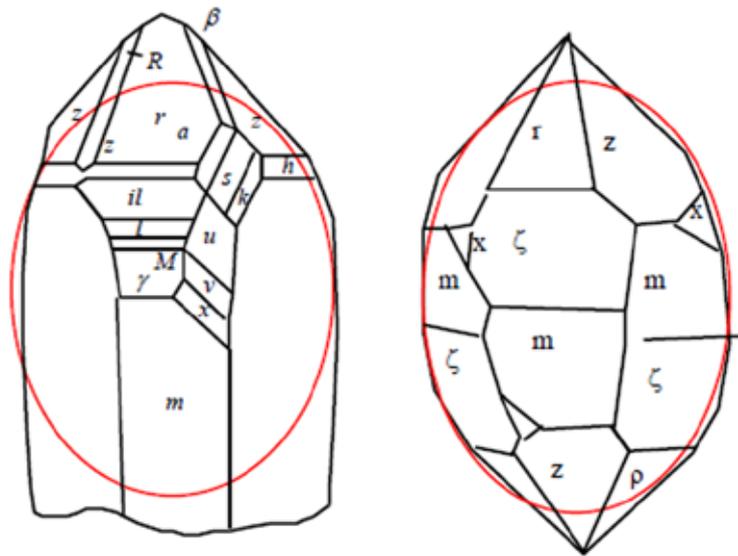


Рис. 6. Кристаллы кварца длинно- (слева) и короткопризматического (справа) облика [5].

нии кристалла. На заключительной фазе роста, проявившейся во множестве второстепенных форм, пересыщение снизилось до 0.011.

Усложнение формы второго кристалла происходит за счет появления трапецоэдра и острого ромбоэдра. Морфометрическая функция эллипсоида, к которому приближается форма кристалла (13), равна 4.936. При допущениях, принятых для первого кристалла, пересыщение в заключительной фазе роста второго оценивается в 0.021. Многие факты, с которыми автору приходилось сталкиваться при изучении месторождений горного хрусталя гидротермально-метаморфогенного генезиса, свидетельствуют, что рост кристаллов кварца происходил из застойных растворов в условиях диффузионного массопереноса. На массопоток к разным граням кристаллов влияние оказывает сила тяжести. На рис. 7 изображена друза горного хрусталя,

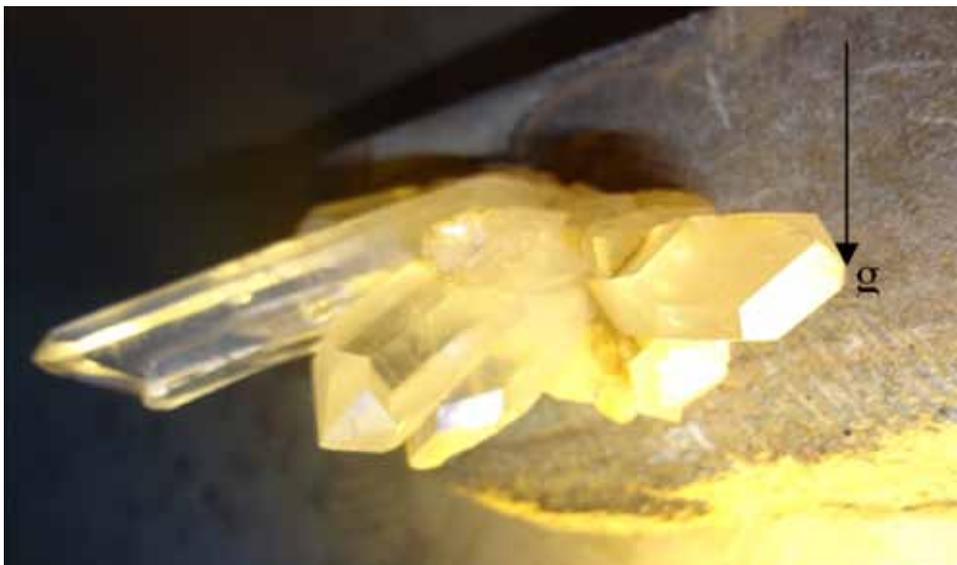


Рис. 7. Друза кристаллов горного хрусталя. Менавату, Мадагаскар. Коллекция автора.

ориентированная к вектору силы тяжести (стрелка) так, как она была ориентирована в хрусталеносной полости.

Массопоток J_t к верхним граням кристаллов, обращенным навстречу вектору силы тяжести, равен сумме диффузионного j_d и гравитационного j_g потоков, а массопоток J_b к нижним граням, экранированным верхними, равен их разности: $J_t = j_d + j_g$ (33), $J_b = j_d - j_g$ (34). В силу разности массопотоков у нижних граней создается меньшее пересыщение, чем у верхних. Иногда у нижних граней $J_b < 0$, тогда рост сменяется растворением. Его следы встречаются на многих хрусталеносных месторождениях. Кристаллы реагируют на снижение пересыщения усложнением формы появлением граней с более сложными индексами Миллера и меньшей ретикулярной плотностью. На фото этот процесс выражается в появлении одиночных граней тригональной бипирамиды. Одна из них экранируется от гравитационного потока верхними гранями кристалла, другая – вышерасположенным кристаллом. Пример подтверждает универсальную закономерность: «По мере снижения пересыщения в огранении кристаллов происходит замещение габитусных форм с простыми индексами формами с более сложными индексами Миллера или, то же самое, с меньшей ретикулярной плотностью».

Ромбическая сингония

Топаз, $Al_2[SiO_4](OH)_2$, ромбо-дипирамидальный класс симметрии, $a_0 = 4.64$, $b_0 = 8.78$, $c_0 = 8.37$. В огранении топаза (рис. 8) участвуют ромбические бипирамиды $i\{113\}$, $u\{112\}$, $o\{111\}$; с-призмы $m\{110\}$, $l\{120\}$; b-призмы $h\{103\}$, $d\{101\}$; а-призмы $x\{023\}$, $f\{011\}$, $y\{021\}$, $\square\{041\}$; пинакоиды $c\{001\}$, $b\{010\}$ [5].

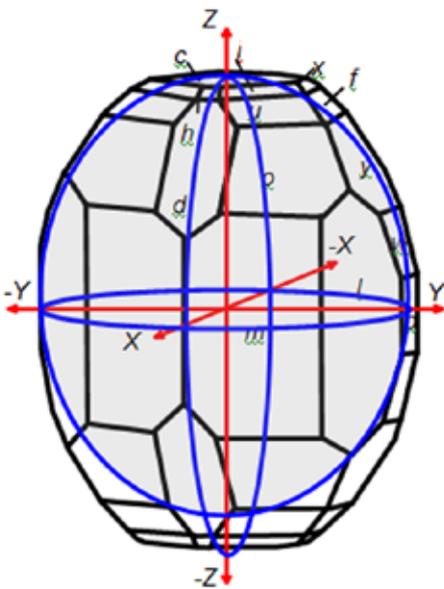


Рис. 8. Кристалл топаза [3].

В кристалл с высокой степенью приближения вписан трехосный эллипсоид с полуосями $a=1$, $b=1.091$, $c=1.39$, который может рассматриваться как предельная равновесная форма относительно пересыщения, существовавшего на момент роста. Морфометрическая функция эллипсоида (32) равна 4.92. Значение морфометрической функции кристалла примем равным 4.92. С помощью приема, описанного в [7, 8], оценим относительное пересыщение гидротермального раствора: $\Delta C = F/F^0 - 1 = 4.92 / 4.85 - 1 = 0.014$. Можно

заключить, что топаз рос в условиях критически низкого пересыщения, во всяком случае на последней стадии. При дальнейшем падении пересыщения она могла смениться растворением.

Моноклинная сингония

Реальгар As_4S_4 , призматический класс симметрии, $a_0 = 9.29$, $b_0 = 13.53$, $c_0 = 6.57$, $\alpha = 106^\circ 33'$. В огранении кристалла (рис. 9) участвуют 17 простых форм [2, 4]. Вокруг кристалла с максимально возможным приближением

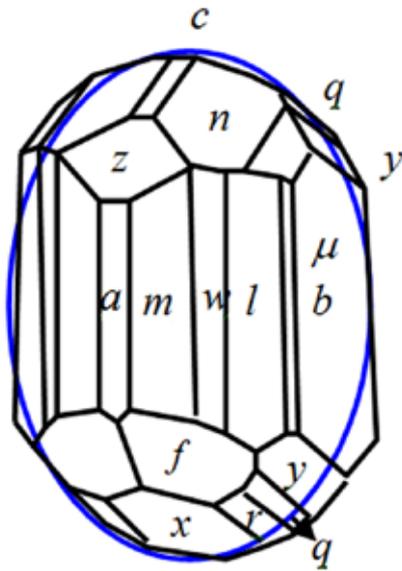


Рис. 9. Кристалл реальгара [4].

описывается трехосный эллипсоид с полуосями $a = 1$, $b = 1.5$, $c = 1.4$. Эллипсоид может рассматриваться как предельная равновесная форма, которую стремится принять кристалл относительно пересыщения на момент прекращения роста. Морфометрическая функция эллипсоида (32) равна 5.28.

С высокой степенью приближения в эллипсоид вписываются головные части кристалла, чего нельзя сказать о призматической части. Вместе с тем отмечается тенденция к увеличению её приближения к предельному эллипсоиду. Она проявляется в замещении пинакоида $b\{010\}$ пинакоидами с большими индексами. Все отмеченные особенности формы позволяют сделать

вывод, что на момент остановки роста пересыщение раствора снизилось до величины, которую можно оценить, как это было сделано для топаза: $\Delta C = F / F^0 - 1 = 5.28 / 4.836 - 1 = 0.092$. Причины геологической природы не позволили кристаллу достигнуть равновесной формы.

Триклинная сингония

Альбит $NaAlSi_3O_8$, пинакоидальный класс симметрии, $a_0 = 8.135$, $b_0 = 12.788$, $c_0 = 7.154$, $\alpha = 94^\circ 13'$, $\beta = 116^\circ 31'$, $\gamma = 87^\circ 12'$. В огранении кристалла (рис. 10) участвуют 11 пинакоидов: $m\{010\}$, $p\{001\}$, $e\{021\}$, $n\{0\bar{2}1\}$, $x\{10\bar{1}\}$, $y\{20\bar{1}\}$, $l\{110\}$, $f\{130\}$, $t\{1\bar{1}0\}$, $z\{1\bar{3}0\}$, $o\{1\bar{1}\}$, $v\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

На рис. 10б и 10в изображены XZ и XY-сечения кристалла альбита, на которые нанесены сечения трехосного эллипсоида. Он представляет предельную форму, которую стремился бы приобрести кристалл при длительном сохранении пересыщения, существовавшего до прекращения роста. Более полное приближение формы кристалла к этому эллипсоиду в XY-сечении, что объясняется развитием пинакоидов $\{021\}$ и $\{0\bar{2}1\}$. Значение морфометрической функции (14) равно 5.65. Морфометрическая функция эллипсоида (32) равна 5.12. Значения функций позволяют оценить условное относительное пересыщение до и на момент прекращения роста кристалла: до прекращения роста $\Delta C = F_k / F^0 - 1 = 5.65 / 4.836 = 0.168$, на момент прекращения роста $\Delta C = F_y / F^0 - 1 = 5.12 / 4.836 = 0.059$. Отсюда следует вывод: изображенный на рисунке кристалл альбита рос в условиях снижающегося пересыщения и прекратил рост, не достигнув равновесной формы.

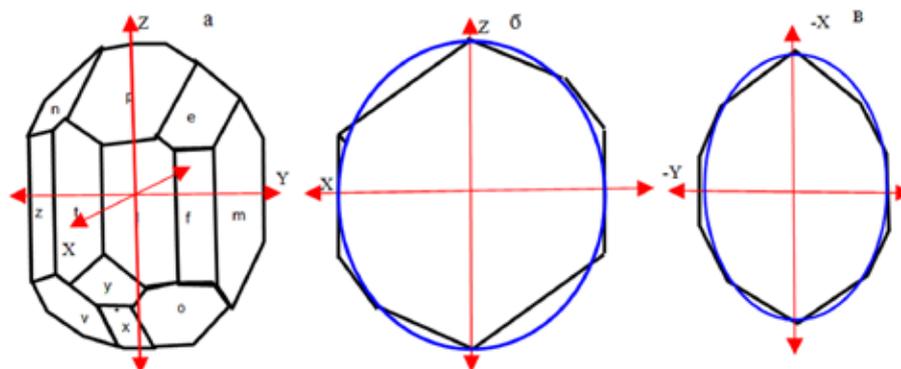


Рис. 10. Кристалл альбит. а – ортогональная проекция [3], б – XZ-сечение, в – XY-сечение.

Подытоживая приведенные примеры морфометрического анализа минералов разных сингоний, можно сделать заключение: введенное нами абстрактное теоретическое понятие «равновесная форма кристаллов при бесконечно малом пересыщении» является конструктивным и позволяет получать информацию, теоретически и практически важную для генетической минералогии.

Список литературы

1. Бронштейн И.Н, Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. М.: Физматгиз, 1964.
2. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971.
3. Лейтвейн Ф., Зоммер-Кулачевски Ш. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1968.
4. Минералы. Справочник. Т. 1. Самородные элементы, интерметаллические соединения, карбиды, нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды, висмутиды, сульфиды, селениды, теллуриды. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
5. Минералы. Справочник. Т. 2, вып. 2. Простые окислы. М.: Изд-во АН СССР, 1965.
6. Страшненко Г.И. Теоретическое обоснование интегрального количественного показателя формы кристалла // Тр. XI Всерос. (с межд. участием) научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты, 11-12 нояб. 2014 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 48-120.
7. Страшненко Г.И. Феноменологическая теория морфогенеза кристаллов // Тр. XII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 80-летию со дня рожд. акад. Ф.П. Митрофанова. Апатиты, 6-7 апр. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 312-323.
8. Страшненко Г.И. Типоморфические и морфогенетические диаграммы кристаллов кубической сингонии // Тр. XII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 80-летию со дня рожд. акад. Ф.П. Митрофанова. Апатиты, 6-7 апр. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 323-334.
9. Страшненко Г. Морфометрия и морфогенез кристаллов // Saarbrücken, Deutschland: LAMBERT Acad. Publ., 2016.
10. Морфометрический анализ простых и квазипростых форм кристаллов тригональной и гексагональной сингоний // Тр. XIII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 50-летию Дня геолога. Апатиты, 4-5 апр. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 310-323.

ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОРФОМЕТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ СЛОЖНО ОГРАНЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Страшненко Г.И.

Екатеринбург, strashnenko_gi@mail.ru

В работах [1-5] теоретически выведены формулы для расчета F-функции и построения морфометрических графиков для относительно просто ограниченных кристаллов высшей и средней категорий симметрии. Для сложно ограниченных кристаллов, форма которых образована комбинацией двух и более простых кристаллографических форм (ПКФ), в том числе таких сложных как ромбоэдр, скаленоэдр, трапецоэдр, использование аналитических методов затруднительно из-за громоздкости математического вывода либо вовсе невозможно. Для расчета F-функции кристаллов всех категорий симметрии и формы любой степени сложности предлагается лабораторный метод. Основой эмпирического метода является теоретическая формула F-функции, в упрощенном виде имеющая следующий вид [1]: $F = (V)^{-2/3} \sum_{i=1}^k n_i S_i$ (1), где V – объем кристалла; n_i – число граней i -ой ПКФ; S_i – площадь одной грани i -ой ПКФ; k – число ПКФ в ограничении кристалла.

Использование (1) накладывает ограничение на выбор кристаллов для метрических измерений: площади граней одной и той же ПКФ должны быть равны между собой, а их число должно соответствовать теоретическому числу граней данной ПКФ. Это ограничение исключает влияние на форму кристалла таких факторов как симметрия природного кристаллизатора и сила тяжести. Форма кристалла в этом случае является в чистом виде результатом реакции структуры минерала на термодинамические и физико-химические параметры внешней среды. Опыт полевых наблюдений показывает, что обычно коллекции кристаллов, отбираемые из одного геологического объекта, содержат индивиды, удовлетворяющие указанному ограничению и пригодные для морфометрического анализа. Согласно (1) для определения F-функции кристалла достаточно определить его объем и замерить площадь одной грани каждой ПКФ. При этом объем кристалла можно определить погружением в заполненный водой мерный сосуд либо взвешиванием. В последнем случае объем определяется расчетным путем с использованием справочной плотности минерала: $V = P / d$ (2), где P – вес кристалла, d – плотность минерала. Подставив (2) в (1), получим: $F = \left(\frac{P}{d}\right)^{-2/3} \sum_{i=1}^k n_i S_i$ (3).

Использование лабораторного метода определения F-функции сложно ограниченных кристаллов предусматривает создание обширной базы данных для кристаллов конкретного минерала, имеющих одинаковое ограничение, но различный габитус. При наличии такой базы для какого-либо минерала можно построить морфометрические графики в координатах «F-функция – парциальная доля i -ой ПКФ в ограничении кристалла». Подобно тому, как анали-

тически рассчитанные морфометрические графики кристаллов кубической сингонии использованы нами в качестве основы для построения морфогенетических диаграмм [2-4], эмпирические морфометрические графики можно использовать для построения морфогенетических диаграмм кристаллов любых категорий симметрии и любой морфологической сложности.

Список литературы

1. Страшненко Г.И. Теоретическое обоснование интегрального количественного показателя формы кристалла // Тр. XI Всерос. (с межд. участием) научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты, 11-12 нояб. 2014 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 48-120.
2. Страшненко Г.И. Феноменологическая теория морфогенеза кристаллов // Тр. XII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 80-летию со дня рожд. акад. Ф.П. Митрофанова. Апатиты, 6-7 апр. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 312-323.
3. Страшненко Г.И. Типоморфические и морфогенетические диаграммы кристаллов кубической сингонии // Тр. XII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 80-летию со дня рожд. акад. Ф.П. Митрофанова. Апатиты, 6-7 апр. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 323-334.
4. Страшненко Г.И. Морфометрия и морфогенез кристаллов // Saarbrücken, Deutschland: LAMBERT Acad. Publ., 2016.
5. Страшненко Г.И. Морфометрический анализ простых и квазипростых форм кристаллов тригональной и гексагональной сингоний // Тр. XIII Всерос. (с межд. участием) Ферсмановской научн. сессии, посв. 50-летию Дня геолога. Апатиты, 4-5 апр. 2016 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 310-323.

СИММЕТРИЙНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СБОРКИ α -СПИРАЛЕЙ В ГЛОБУЛЯРНЫЕ α -БЕЛКИ И СУПЕРСПИРАЛИ

Талис А.Л.

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, talishome@mail.ru

Структурная реализация конструкций алгебраической геометрии позволила определить симметричные закономерности укладки α -спиралей в глобулярных α -белках и суперспиралях. Показано, что оптимальное покрытие сферы парами кругов максимального углового радиуса определяет возможную упаковку n одинаково длинных α -спиралей в аппроксимируемой сферой глобулярном α -белке.

Введение

Расположение атомов в кристалле определяется условием достижения системой минимума энергии Гиббса и её инвариантностью относительно одной из 230 фёдоровских (пространственных) групп симметрии. Фёдоровская группа – замкнутый набор матриц, полученный из чисто математических соображений, не предполагающих существование атомов и их взаимодействия. Универсальность фёдоровских групп связана с их определением как дискретных групп преобразований трёхмерного евклидова пространства E^3 , сохраняющих расстояния между точками. Таким образом, необходимые (но не достаточные) условия расположения атомов упорядоченной системы могут быть получены уже при использовании симметричных конструкций, отображающих определённые топологические свойства E^3 . Одним из них является вкладываемость в E^3 ограниченных подструктур неевклидовых структур, что позволило определить тетраблок – 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров. Тетраблок является математически (а не умозрительно) определённой строительной единицей структур, допускающих аппроксимацию цепочками правильных тетраэдров. Выбор тетраблока как строительной единицы обоснован уникальностью задающего его отображения минимальной конечной проективной геометрии в поверхность кватрики Клейна, характеризующуюся минимальным гиперболическим треугольником Шварца с углами $\pi/2$, $\pi/3$, $\pi/7$ [3]. Спираль из объединяемых по граням тетраблоков (рис. 1 а), в которых атомы C_α , C' , N, O и H занимают симметрично выделенные позиции, определяет структуру α -спирали [19, 20].

Известно, что белок твёрд – белковая цепь упакована плотно. «И упаковки, и мотивы укладки цепи в белковую глобулу сосредотачивают наше внимание не просто на всевозможных (рыхлых, ажурных и т.п.) комплексах из структурных сегментов, а лишь на тех, где они, эти структурные сегменты, уложены плотно» [8]. Укладки α -спиралей в глобулярных α -белках описываются при помощи модели квазисферических многогранников [15], отображающей расположение α -спиралей вокруг шарового ядра глобулы. В этой

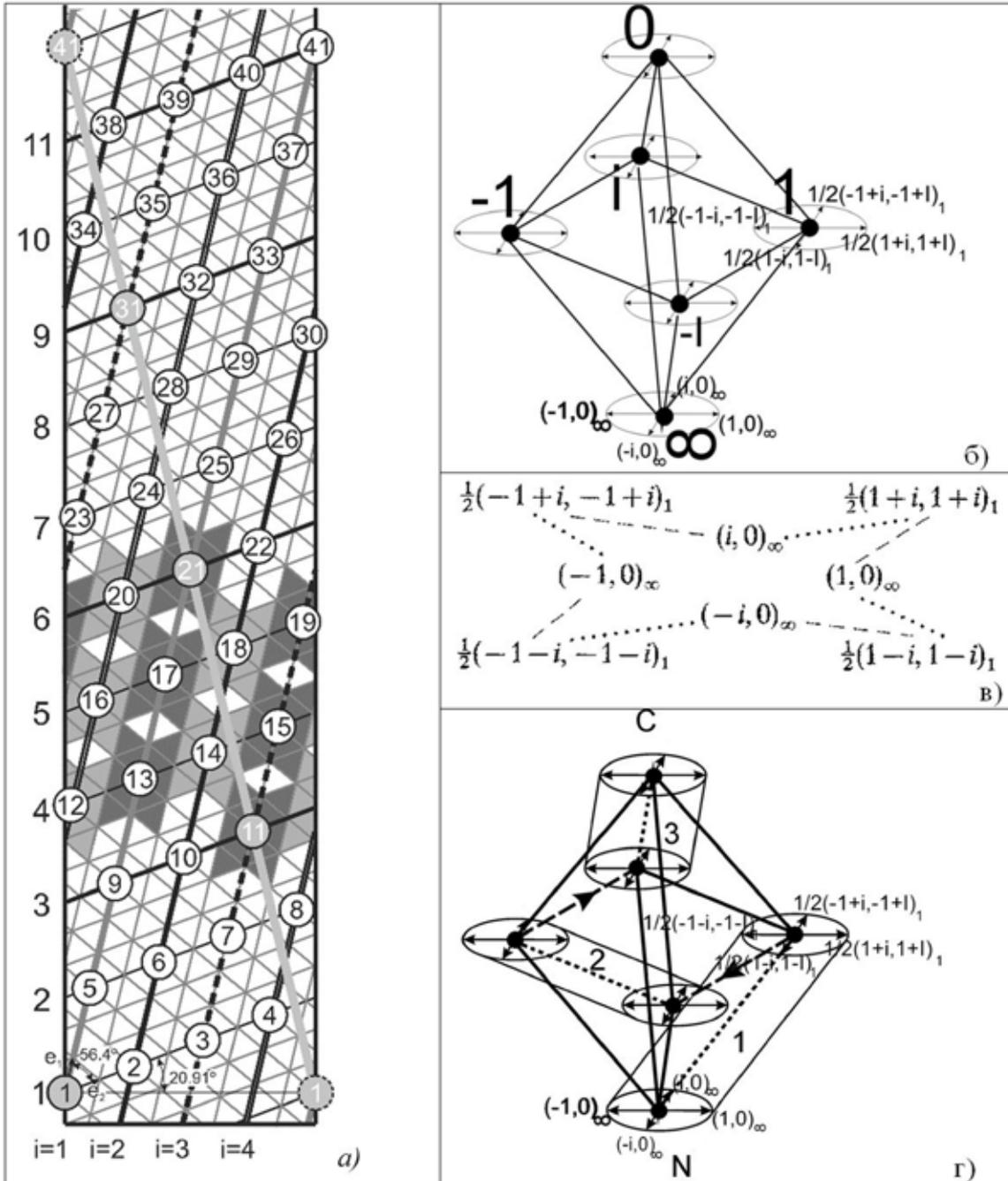


Рис. 1. а) Развёртка триангулированной цилиндрической поверхности, содержащая спираль 40/11 – равномерное распределение 40 вершин по 11 виткам. На выделенных жирными линиями витках расположено по 3 вершины, на остальных – по 4. Вершины i и $i+4$ принадлежат (с учётом отождествления вертикальных границ полосы) одной из 4 пунктирных i -прямых, $i = 1 - 4$. Пересечения витков с толстой серой (диагональной) прямой делит спираль на четыре 11-вершинных части, имеющих по 1 общей вершине. Вершины 11 – 21, составляющие одну из таких частей, являются центрами показанных серым и тёмно-серым разверток тетраблоков. б) Схема расслоения Хопфа для политопа $\{3, 4, 3\}$. Каждая из 6 вершин $\{0, \infty, \pm 1, \pm i\}$ октаэдра (базы) нагружена 4 точками слоя – вершинами квадрата. в) Связность расслоения связывает слой вершины ∞ со слоем вершины 1 по «пунктирному» или «штриховому» закону. г) Ребро октаэдра, совпадающее с осью цилиндра, определяет связность квадратов вокруг его концов по «пунктирному» закону (в), ребро между цилиндрами – по «штриховому».

модели α -спирали аппроксимируются спиралями, которые окружают ядро, а их полярные концы должны находиться на поверхности глобулы. Такая упаковка спиралей моделируется квазисферическим многогранником, каждая вершина которого соответствует половине цилиндра. При этом данному числу спиралей отвечает один многогранник, а несколькими (от 2 до 10) типам укладок соответствуют различные размещения осей спиралей на рёбрах этого многогранника [15]. Квазисферические многогранники [15] представляют собой $2n$ -вершинные, $n = 3 - 6$ равнорёберные, триангулированные многогранники пустоты Бернала [1, 6]. При размещении в их вершинах центров шаров радиуса R шар, который может быть помещён в центр многогранника, обладает радиусом меньше R , что определяет пустоту в центре многогранника. Полиэдры Бернала с 6 и 12 вершинами – октаэдр и икосаэдр [1]. Цель этой статьи – определение системы математических конструкций, отображающей симметрию объединения α -спиралей в глобулярные α -белки и суперспирали.

Расслоение Хопфа для политопа {3, 4, 3} и 3 квадратные призмы с осями по рёбрам октаэдра

Объединение 2 тетраблоков по грани генерирует спираль (рис. 1 а) с соотношением 2.4 шага спирали к радиусу и нецелочисленной винтовой осью 40/11. Такая спиральная упаковка тетраблоков определяет идеальную α -спираль, параметры которой с точностью до 2 % соответствуют экспериментально определенным параметрам α -спирали. Это подтверждается сопоставлением структурных параметров идеальной и реальной α -спирали:

1) Отношение шага спирали к радиусу: 2.4 и 2.35, шаговый угол: 20.9° и 20.5° , расстояние между атомами $C_\alpha - C'_\alpha$: 3.81Å и 3.80Å.

2) Оси спирального вращения: 40/11 (вращение на 99°) и 36/10 (вращение на 100°).

3) Соотношение $i \rightarrow i+4$, определяющее расположение водородных связей в α -спирали – реализация соотношения $(40/11)^4 = 10_1$, которое означает совмещение i -го и $i+4$ -го атомов C_α вращением на $36^\circ = 36^\circ + 360^\circ = 396^\circ = 99^\circ \times 4 = 360^\circ/10$ и сдвигом вдоль оси α -спирали.

4) Экспериментально наблюдаемая средняя длина α -спирали из 11 остатков определяется соотношением $(40/11)^{10} = 4_1$.

5) Атомам N, C_α , C' , O, H в пептидной плоскости α -спирали однозначно соответствуют выделенные по симметрии положения в тетраблоке [10, 19, 20].

На рис. 2 а (рис. 14-3 [8]) дана типичная упаковка трёх α -спиралей (ход петель прослежен очень грубо) в глобулярном белке. Их идеализированная упаковка на рис. 2 б (рис. 14-4 [8]) достигается при замене 3 цилиндрами, оси которых расположены по 3 непересекающимся рёбрам октаэдра, охватывающим все 6 вершин. В общем случае модель укладки n одинаково длинных α -спиралей в глобулярных α -белках сводится к выбору системы n цилиндров с осями по n рёбрам, охватывающим все $2n$ вершин, $n = 3 - 6$, квазисферического многогранника [15]. Таковые представляют собой пустоты Бернала,

введенные им в [1] с актуальным названием «О роли геометрических факторов в структуре материи». В [16] эти равноредерные, триангулированные полиэдры определены как результат введения вдоль осей икосаэдра дисклинаций, взаимодействие которых определялось таблицей умножения группы Y' единичных кватернионов. Группе Y' соответствует 4-мерный аналог икосаэдра – политоп $\{3, 3, 5\}$, вершины которого расположены на 3-мерной сфере S^3 в 4-мерном евклидовом пространстве E^4 [11].

В свою очередь, политоп $\{3, 3, 5\}$ определяется 8-мерной решёткой E_8 – прафазой тетраэдрических (плотнупакованных) и тетракоординированных (алмазоподобных) структур [3-7, 9]. Первую координационную сферу E_8 образуют 240 векторов, соответствующих вершинам полурегулярного политопа Госсета $\{4_{21}\}$. Они могут быть разбиты на 10 непересекающихся подмножеств, каждому из которых сопоставляется 24-вершинный политоп $\{3, 4, 3\}$, «центрированный» одной из 10 вершин политопа $\{3, 3, 3, 4\}$ – аналога октаэдра в E^5 [18, 13]. Десять вершин $\{3, 3, 3, 4\}$ можно считать точками базы, каждая из которых в единой составной конструкции нагружена своим 24-вершинным слоем. Эта конструкция представляет собой дискретный вариант расслоения Хопфа $S^7 \rightarrow S^4$ (слой S^3), в котором $\{4_{21}\}$, $\{3, 3, 3, 4\}$ и $\{3, 4, 3\}$ принадлежат n -мерным сферам S^7 , S^4 и S^3 , соответственно. Вершины политопа $\{3, 4, 3\}$ можно рассматривать как дискретный вариант расслоения Хопфа $S^3 \rightarrow S^2$ (слой S^1), в котором базу образуют находящиеся на сфере S^2 вершины октаэдра $\{3, 4\}$, а слой составляют находящиеся на окружности S^1 вершины квадрата $\{4\}$ (рис. 1 б). Объединив рассмотренные варианты расслоений Хопфа, получим:

$$\begin{array}{ccccccc}
 E^8 \supset S^7 & \rightarrow & S^4 & & E_8 \supset \{4_{21}\} & \rightarrow & \{3,3,3,4\} \\
 & & \downarrow & & & & \downarrow \\
 & & S^3 & \rightarrow & S^2 & & \{3,4,3\} \rightarrow \{3,4\} \\
 & & \downarrow & & & & \downarrow \\
 & & S^1 & & & & \{4\}
 \end{array} \quad (1),$$

где символ слоя расположен под идущей вниз стрелкой [6, 11, 13].

Объединение слоёв в единый объект достигается конструкцией гладкого расслоения, включающей в себя пространство расслоения, базу, гладкое отображение расслоения в базу, слой F , структурную группу G преобразований слоя, структуру расслоения. Если задана реализация группы G в виде группы гладких преобразований отличного от F слоя F' , можно построить расслоение со слоем F' , называемое ассоциированным с главным [2].

Схема расслоения Хопфа для политопа $\{3, 4, 3\}$ дана на рис. 1 б. Каждая из 6 вершин $\{0, \infty, \pm 1, \pm i\}$ базы – октаэдра, нагружена 4 точками слоя, лежащими на одной окружности. Каждая точка слоя определяется кватернионом, задаваемым парой комплексных чисел: $(\pm 1, 0)$, $(0, \pm 1)$, $(\pm i, 0)$, $(0, \pm i)$, $1/2(\pm 1 \pm i, \pm 1 \pm i)$ и соответствующей ему вершиной базы (рис. 1 б). Связность

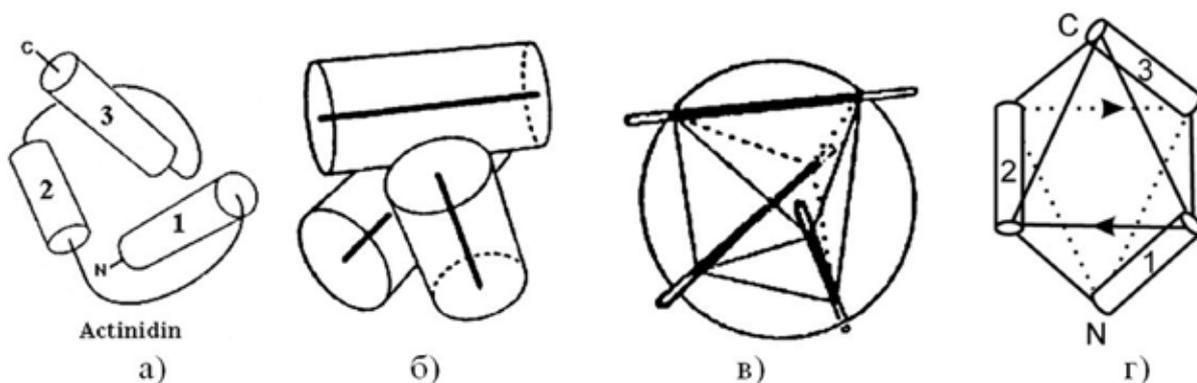


Рис. 2. а) Типичная упаковка α -спиралей в глобулярном белке, моделирующая N-концевой домен актинидина (рис. 14-3 [8]). б) Упаковка 3 цилиндров, аппроксимирующих α -спирали (рис. 14-6а [8]). в) Показанные чёрным части осей цилиндров (б) лежат внутри сферы, описанной вокруг октаэдра. Они совпадают с рёбрами октаэдра (рис. 14-6б [8]). г). Размещение цилиндров на рёбрах октаэдра, моделирующее N-концевой домен актинидина, стрелки указывают ход соединяющих α -спирали петель (рис. 14-4 [8]).

расслоения ставит в соответствие соседним вершинам в базе соседние вершины в пространстве расслоения. Для каждой точки слоя в расслоении существуют 8 соседних точек. Например, для точки $(1,0)_\infty$ ближайшими будут по 2 точки из слоев 1, -1 , i , $-i$, но не существует ближайших к ним точек в слоях ∞ и 0 . В частности, для точки $(1, 0)_\infty$ ближайшими являются точки $1/2(1+i, 1+i)_1$ и $1/2(1-i, 1-i)_1$. Связности при движении по ребру $\infty \rightarrow 1$ октаэдра базы показаны на схеме (рис. 1 в), представляющей собой выражение (3.8) из [13]. Согласно схеме, ребра в октаэдре могут быть двух типов: «штриховые», определяющие трансляцию слоя, и «пунктирные», определяющие трансляцию с поворотом на $270^\circ = -90^\circ$ (рис. 1 г). Два слоя, для которых соответствующие им 2 вершины базы задают ребро октаэдра, можно рассматривать как основания квадратной призмы. Тем самым расслоению сопоставляется объединение 3 таких призм. Таким образом, расслоение Хопфа для политопа $\{3, 4, 3\}$ позволяет определить охватывающую все вершины октаэдра цепь из рёбер, в которой чередуются нагруженные квадратными призмами пунктирные ребра и штриховые рёбра, соответствующие связям между квадратными призмами (рис. 1 г).

Полиэдры Бернала и оптимальная упаковка на сфере пар кругов максимального углового радиуса

Размещение центров шаров радиуса R по вершинам октаэдра с ребром $2R$ эквивалентно размещению их центров по концам 3 ребер, охватывающих все вершины октаэдра. Каждая пара шаров (рис. 3 а), центры которых являются концами такого ребра, находится внутри цилиндра радиуса R и высоты $4R$. Перпендикулярные рёбрам экваторы шаров можно рассматривать как слои, которыми нагружены их центры-вершины октаэдра. Если экватор шара считать базой, нагруженной 2 параллельными ей окружностями радиуса R

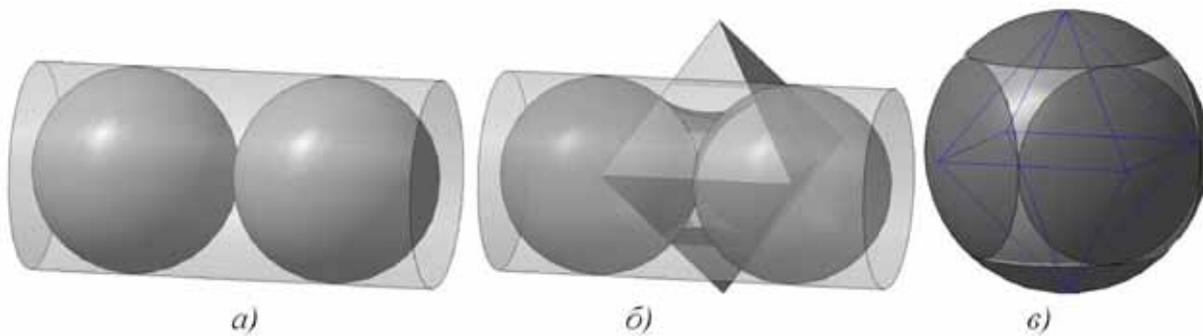


Рис. 3. а) Внутри цилиндра радиуса R и длины $4R$ находится пара шаров радиуса R . б) Размещение шаров радиуса R по вершинам октаэдра с ребром $2R$ эквивалентно размещению 3 цилиндров (а) по 3 рёбрам октаэдра. Центры цилиндров и рёбра октаэдра совпадают. в) Пересечение описанной вокруг октаэдра сферы с 3 парами шаров, находящихся в расположенных по рёбрам октаэдра 3 цилиндрах (рис. б), определяет оптимальную упаковку на сфере 3 пар кругов (сферических шапочек) максимального углового радиуса. Граничные окружности кругов «нагружают» вершины октаэдра подобно окружностям слоёв в расслоении на рис. 1 б.

(вокруг северного и южного полюсов), образующими цилиндр высотой $2R$, то от расслоения Хопфа для политопа $\{3, 4, 3\}$ можно перейти к ассоциированному с ним расслоению. В нём вершина базы (октаэдра) сопоставляется центру слоя – цилиндру высотой $2R$, а середина ребра октаэдра является центром общего основания двух таких цилиндров (рис. 3 б). Аналогично, каждый такой цилиндр можно заменить квадратной призмой высотой $2R$. При этом переход от нижнего основания нижней призмы к верхнему основанию верхней призмы должен определять трансляцию с поворотом на -90° (рис. 1 г). Итак, конструкция расслоения, ассоциированного с расслоением Хопфа для политопа $\{3, 4, 3\}$, определяет систему 3 пар квадратных призм с общими основаниями на серединах 3 рёбер (длины $2R$) октаэдра. При этом для общей оси (длиной $4R$) пары призм каждое ребро октаэдра (длины $2R$) является центральной половиной.

Структура α -спирали обладает винтовой осью $40/11$ (с вращением на 99°), поэтому 10 оборотов такой оси связывают 11 остатков (рис. 1 а), т.е. экспериментально наблюдаемую среднюю длину α -спирали [10]. При размещении первого остатка α -спирали в вершине $(1, 0)_\infty$ нижней призмы, соотношение $(40/11)^{10} = 4_1$ определяет размещение 11-го остатка в смещённой относительно неё на $-90^\circ = 10 \cdot 99^\circ - 2 \cdot 360^\circ$ вершине $\frac{1}{2}(1-i, 1-i)_1$ верхнего квадрата верхней призмы. Таким образом, рассмотренное выше расслоение позволяет отображать симметрию одной α -спирали и упаковки трёх α -спиралей в глобулярном α -белке. В расслоении Хопфа для политопа $\{3, 3, 5\}$ базу образуют середины 30 рёбер икосаэдра, каждая из которых «нагружена» 4 вершинами квадрата (слоя). Аналогично, из этого расслоения может быть получена конструкция из 6 пар квадратных призм (расположенных вдоль 6 рёбер икосаэдра, охватывающих все его вершины), аппроксимирующих упаковку 6 α -спиралей в глобулярном белке [15].

Пересечение описанной вокруг октаэдра сферы с 3 парами шаров радиуса R , находящихся в расположенных по рёбрам октаэдра 3 цилиндрах высотой $4R$, определяет оптимальную упаковку на сфере 3 пар кругов (сферических шапочек) максимального углового радиуса (рис. 3 в). Такая упаковка определяется решением задачи об оптимальной упаковке на сфере 3 пар кругов максимального углового радиуса при сохранении связки кругов в паре. Эта задача является частным случаем задачи об оптимальной упаковке на сфере $n = 3 - 6$ пар кругов максимального углового радиуса при сохранении связки кругов в паре [21]. Решение сводится к выбору определённой системы n рёбер, охватывающей все $2n$ вершин, $n = 3 - 6$, полиэдра Бернала. Все рёбра принадлежат гамильтонову графу полиэдра, который проходит через каждую вершину полиэдра ровно по одному разу. На рис. 1 г таким будет граф из чередующихся пунктирных и штриховых рёбер, который определяет объединение α -спиралей в единую цепь (рис. 2 а, г). На рис. 4. даны примеры однозначного соответствия системы рёбер квазисфе-

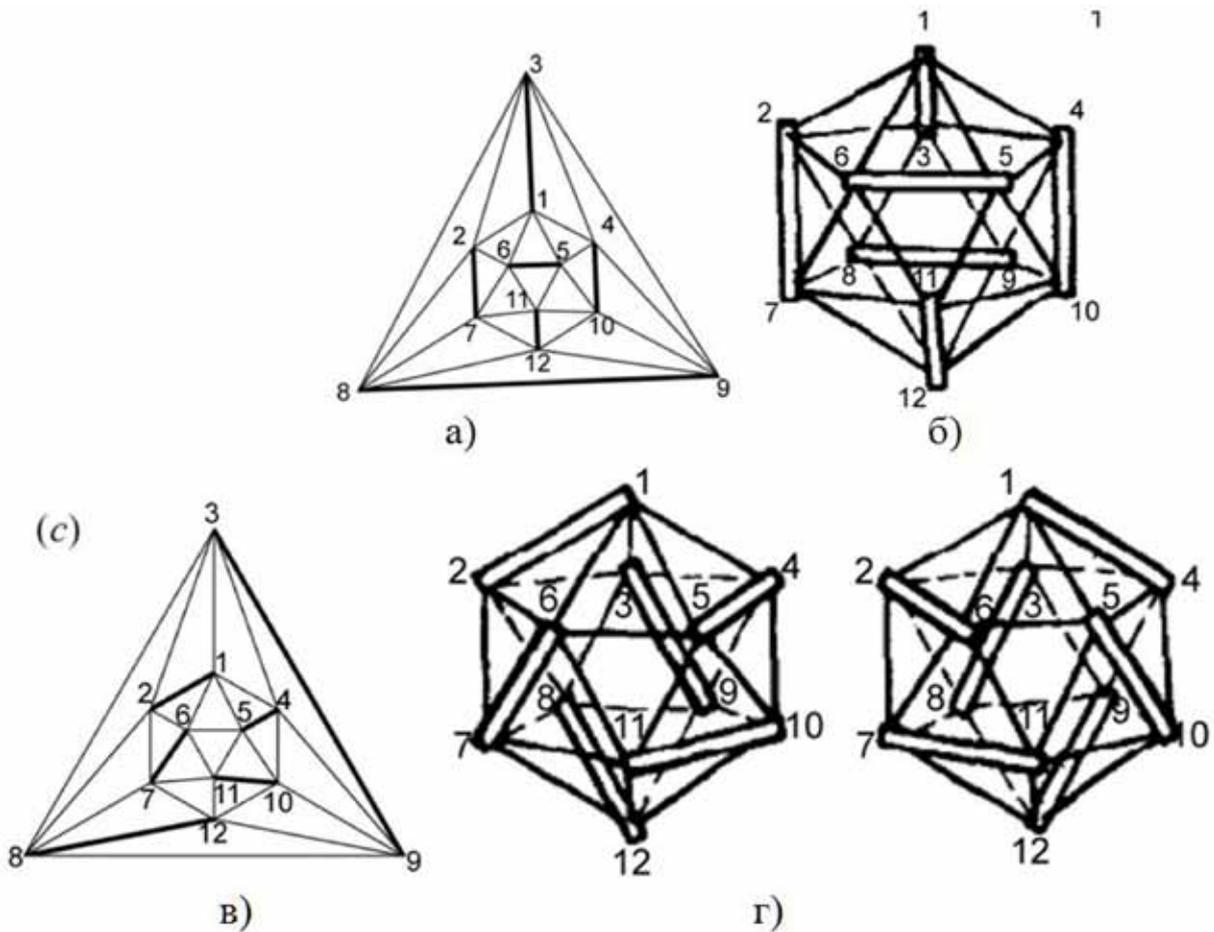


Рис. 4. а), в) Диаграммы Шлегеля икосаэдра, на которых жирными линиями выделены системы 6 рёбер, охватывающих все вершины и обладающих симметриями T_h, D_3 . Концы каждого такого ребра – центры кругов максимального углового радиуса, образующихся при пересечении парой шаров (рис. 3 а) сферы (рис. 4 [21]). б) Совпадающее с (а) размещение цилиндров по рёбрам икосаэдра (рис. 3 [15]), г) Правый, совпадающий с (в), и левый варианты размещения цилиндров по рёбрам икосаэдра (рис. 3 [15]).

рического многогранника, по которой распределены оси α -спиралей [15], системе рёбер, определяющей оптимальную упаковку на сфере $n = 3 - 6$ пар кругов максимального углового радиуса [21]. Сфера, на которой реализуется упаковка кругов, определяет требование максимальной квазисферичности многогранника [15]. Таким образом, оптимальное покрытие сферы парами кругов максимального углового радиуса определяет возможную упаковку n одинаково длинных α -спиралей в аппроксимируемой сферой глобулярном α -белке. Упаковку кругов на сфере можно рассматривать как расслоение, в котором круги (слои) являются «нагрузкой» для точек базы, образованной центрами кругов (рис. 1 г, 3 в).

Объединение α -спиралей в суперспирали фибриллярных белков

Наряду с объединением в шарообразные глобулы, α -спирали могут объединяться в суперспирали α -структурных фибриллярных белков. Шарообразность глобулы определялась выбором полиэдра в качестве базы расслоения, определяющего политопа. В частности, 120-вершинный политопа $\{3, 3, 5\}$ можно представить в виде расслоения с 12-вершинным икосаэдром в качестве базы и правильным 10-вершинником в качестве слоя [11, 12, 17]. Объединение трёх 10-вершинников в новый слой (соответствующий спирали из правильных тетраэдров Коксетера, все 30-вершин которой лежат на поверхности цилиндра [11, 12, 17]), определяет переход от икосаэдра как разбиения сферы на 20 треугольников, к упаковке 4 треугольников, охватывающих все его вершины. Центры треугольников образуют базу (тетраэдр), которую можно спроектировать в плоский центрированный треугольник – базу ассоциированного расслоения, каждая вершина которой нагружена спиралью Коксетера. Иными словами, от расслоения 4-мерного политопа на 3-мерную базу (икосаэдр) и 2-мерный слой (10-вершинник) переходим к расслоению на 2-мерную базу (центрированный треугольник) и 3-мерный слой (спираль Коксетера). Соответствующее проектирование политопа в E^3 определяет закручивание 3 спиралей Коксетера вокруг центральной (рис. 5 а).

От 120-вершинного политопа можно перейти к 240-вершинному политопа, который определит закручивание трёх 60-вершинных стержней с симметрией 30/11 вокруг центрального стержня с такой же симметрией 30/11. При этом между стержнями 30/11 возникают каналы с симметрией 40/9 (рис. 5 б). Переход к 480-вершинному политопа определит закручивание трёх 80-вершинных стержней с симметрией 40/11 вокруг центрального канала с симметрией 30/11. При этом центральный канал образован четвертями трёх окружающих стержней 40/11, между парами стержней 40/11 возникают каналы с симметрией 40/9 (рис. 5 в). Симметрия 480-вершинного политопа задается определяющими соотношениями для осей:

$$(30/11)^3 = (40/11)^4 = - (40/9)^4 = 10_1 \quad (2),$$

знак минус определяет хиральность оси 40/9, противоположную хиральности остальных осей [19].

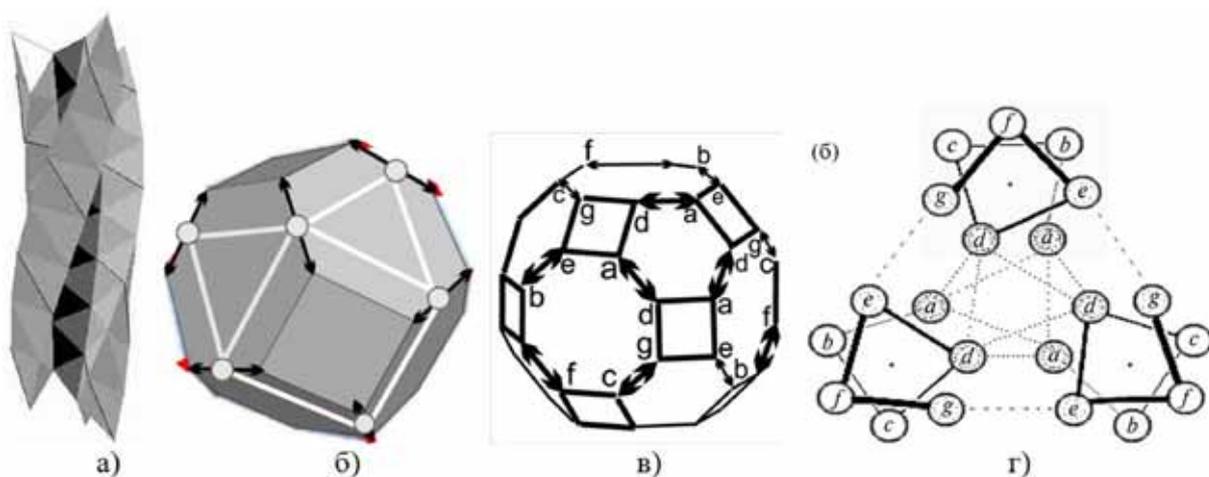


Рис. 5 а) Закручивание 3 спиралей Коксетера из правильных тетраэдров вокруг центральной (рис. 14 а [12]). б) Усечённый октаэдр с 6 квадратными и 8 гексагональными гранями как результат раздвоения вершин кубооктаэдра, показанного белыми линиями. Гексагону соответствует ось 30/11, квадрату 40/9, ребру – 10/1. в) Усечённый кубооктаэдр с 6 октагональными, 8 гексагональными и 12 квадратными гранями. Октагону, гексагону, квадрату, ребру соответствуют оси 40/11, 30/11, 40/9, 10/1. г) Взаимодействие α -спиралей в тройной суперспирали (вид с торца, рис. 11-3б [8]). Суперспирали из трёх α -спиралей соответствуют 3 октагона вокруг центрального гексагона на рис. в).

Так как α -спираль обладает осью 40/11, то она соответствует октагональной грани усечённого кубооктаэдра, а объединение 3 октагонов вокруг гексагона (рис. 5 в) должно соответствовать суперспирали из трех α -спиралей (рис. 5 г). Внутри тройки α -спиралей, которые характеризуются осями 40/11 и соответствуют октагонам (рис. 5 в), возникает канал 30/11, соответствующий гексагону (рис. 5 в). При этом между парами каналов 40/11 возникают каналы 40/9, которым соответствуют квадраты (рис. 5 в). Аналогичные соотношения могут быть получены и для других суперспиралей.

Для наблюдаемых длин α -спиралей в глобулярных белках «относительные максимумы для длин из 7, 11 и 15 остатков отвечают 2, 3 и 4 виткам» [10]. Они могут рассматриваться как разбиение $40 = 7 + 7 + 11 + 15$ вершин (атомов C_α) α -спирали на циклы из 2, 2, 3 и 4 витков. Подструктуры, соответствующие таким циклам, могут быть охарактеризованы осями 7/2, 7/2, 11/3, 15/4, что позволяет определить ось 40/11 в следующем виде: $(7 + 7 + 11 + 15) / (2 + 2 + 3 + 4)$. При размещении 5 вершин на одном витке можно перейти к разбиению 40 вершин на 5 минимальных циклов 7/2 и один гипотетический цикл 5/1: $40/11 = (7 + 7 + 7 + 7 + 7 + 5) / (2 + 2 + 2 + 2 + 2 + 1)$. Постоянство угла спирали требует, чтобы на двух витках число вершин различалось не более чем на 1, поэтому к циклу 5/1 необходимо добавление 2 вершин. Это позволит заменить его циклом 7/2 и перейти к оси $42/12 = 7/2$, содержащей, как и 40/11, только экспериментально наблюдаемые 4 и 3 атома C_α на витке. В отличие от глобулярных α -белков, длины α -спиралей в фибриллярных белках геометрически не ограничиваются. Поэтому симметрично допустим

переход от спирали 40/11 к более длинной спирали 42/12, состоящей из 6 спиралей 7/2. Это может объяснить наблюдаемую периодичность 7/2 для α -спирали в суперспиралях.

Заключение

Структурные приложения конструкций алгебраической геометрии отображают симметрию широкого класса объектов физики конденсированной среды [3-7, 9]. Для структур, допускающих аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, найдена строительная единица, универсальность которой обусловлена возможностью вложения в ЕЗ неевклидовых подструктур. Таковой является 7-вершинный тетраблок, генерирующий идеальную α -спираль, параметры которой с точностью до 2% соответствуют экспериментально определённым параметрам α -спирали. В работе определена система математических конструкций, структурной реализацией которой является общепринятая модель укладки α -спиралей в глобулярных α -белках. Показано, что квазисферические многогранники [15] представляют собой полиэдры Бернала, определяемые 4-мерным 120-вершинным политопом $\{3, 3, 5\}$, а расположение α -спиралей по их рёбрам соответствует конструкции расслоения для политопов. Оптимальное покрытие сферы парами кругов максимального углового радиуса определяет возможную упаковку n одинаково длинных α -спиралей, $n = 3 - 6$ в аппроксимируемой сферой глобулярном α -белке. Объединению α -спиралей в суперспираль соответствует взаимное расположение подструктур в 480-вершинном политопе [19].

Автор выражает глубокую признательность М.И. Самойловичу и В.С. Крапошину за постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Автор благодарит И.Н. Веселова за построение ряда рисунков.

Список литературы

1. Бернал Дж. О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография. 1962. Т. 7, № 4. С. 507-519.
2. Дубровин Б.Л., Новиков С.П., Фоменко А.Т. Современная геометрия: методы и приложения. Т. 1-3. М.: Изд-во УРСС, 2001. 268 с.
3. Зайцев А.И., Крапошин В.С., Родионова И.Г. и др. Комплексные неметаллические включения и свойства стали. М.: Metallurgizdat, 2015. С. 101-180.
4. Крапошин В.С., Талис А.Л., Ван Я. Геометрическая модель полиморфных превращений в Ti и Zr // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. № 9. С. 8-16.
5. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 4. С. 599-605.
6. Талис А.Л. Некристаллографическая симметрия биополимеров и закономерности упаковки α -спиралей в глобулярном белке // Тр. IX Всерос. Ферсмановской научн. сессии. Апатиты: Изд-во К & М, 2012. С. 307-312.

7. Талис А.Л., Беляев О.А., Ронова И.А. и др. Газогидраты и тетракоординированные структуры, определяемые конструкциями алгебраической геометрии // Кристаллография. 2007. Т. 52, № 2. С. 199-203.
8. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.: Кн. дом Университет, 2012. 376 с.
9. Шевченко В.Я., Самойлович М.И., Талис А.Л. и др. О строении икосаэдрических кеплератов и их производных // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 3. С. 538-543.
10. Щульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. М.: Мир, 1982. 354 с.
11. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. New York: Dover, 1973. 321 p.
12. Lord E.A., Ranganathan S. Sphere packing, helices and the polytope $\{3, 3, 5\}$ // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 15. P. 335-343.
13. Manton N.S. Connections on discrete fibre bundles // Commun. Math. Phys. 1987. V. 113. P. 341-351.
14. Martín P., Singerman D. The geometry behind Galois' final theorem // Eur. J. Comb. 2012. V. 33. P. 1619-1630.
15. Murzin A.G., Finkelstein A.V. General architecture of the α -helices globule // J. Mol. Biol. 1988. V. 204. P. 749-769.
16. Nelson D.R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses // Phys. Rev. 1983. V. 28. N 10. P. 5515-5535.
17. Sadoc J.F. Helices and helix packings derived from the $\{3, 3, 5\}$ polytope // Eur. Phys. J. E. 2001. V. 5. P. 575-582.
18. Sadoc J.E., Mossery R. The E8 lattice and quasicrystals // J. Non-cryst. Solids. 1993. V. 153-154. P. 247-252.
19. Samoylovich M.I., Talis A.L. Symmetry of helicoidal biopolymers in the frameworks of algebraic geometry: α -helix and DNA structures // Acta Cryst. 2014. A70. P. 186-198.
20. Samoylovich M.I., Talis A.L. Symmetrical-geometry constructions defining helicoidal biostructures. The case of α helix // ArXiv:1606.01237 [physics.bio-ph]
21. Tarnai T., Fowler P.W. Packing of twinned circles on a sphere // Proc. R. Soc. 2006. V. 462. P. 3733-3747.

СПИРАЛИ ИЗ ТЕТРАБЛОКОВ И КОНСТРУКЦИИ АЛГЕБРАИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МОДЕЛИ СО СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ СПИРАЛЕЙ А, В, Z-ДНК И ДРУГИХ БИОПОЛИМЕРОВ

Талис А.Л.

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, talishome@mail.ru

В [3, 4, 7, 8] рассмотрена спираль из тетраблоков с винтовой осью 40/11, определяющей геометрические параметры α -спирали (рис. 1 а,г). Она обладает отношением $h/r \approx 2.4$ шага спирали h к радиусу r и обвивает пустой внутренний цилиндр радиуса $\approx r/2$ (рис. 1 б-г). В рамках развиваемого подхода вершинам тетраблока сопоставляются кватернионы двух видов: соответствующие группе PSL (2, 7) и политопу $\{3, 3, 5\}$. Это означает, что в характеризующих α -спираль структурных параметрах должны проявиться закономерности, определяемые конструкциями алгебраической геометрии.

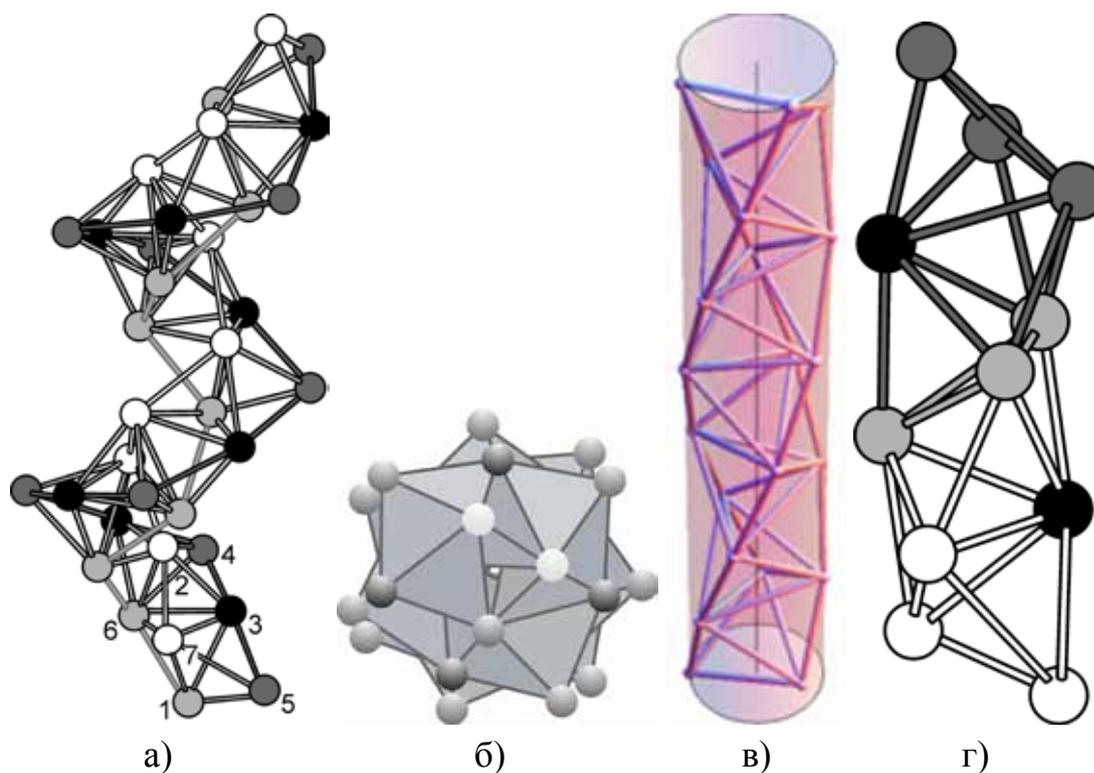


Рис. 1. а) Спиральное объединение по грани тетраблоков, центры которых (вершины типа 3) показаны чёрным. Белые, чёрные, серые и светло-серые шары принадлежат спиральям 40/11. Одинаковые вершины на всех рис. показаны одинаковыми цветами. б) Спираль а), вид с торца. Светло-серые шары не видны. Радиус центрального пустого канала составляет 4 % от радиуса спирали – расстояния от оси спирали до чёрного шара. в) На поверхности цилиндра, радиус которого равен половине радиуса спирали, находятся белые и светло-серые шары, показанные на рис. а) и б). Они образуют спираль Коксетера с осью 30/11. г) Объединение по грани двух тетраблоков генерирует спираль Коксетера.

В структуре α -спирали ось 40/11 отображает друг в друга тройки атомов C_α , C' и N , которым соответствуют вершины идеальной α_0 -спирали [7, 8]. Предположим, что все атомы одного сорта и любые два соседних переводятся друг в друга одинаковыми (с точностью до сопряжения) преобразованиями. В этом случае при сохранении соотношения шага спирали к радиусу $h/r \approx 2.4$ все вершины α_0 -спирали становятся транзитивными и число однородных элементов (вершин) утраивается по сравнению с α -спиралью. Такая $3\alpha_0$ -спираль будет отображаться на себя нецелочисленной осью $(3 \cdot 40)/11 = 120/11$, осуществляющей вращение на 33° .

Локальная ось спирали m/p является одной из осей геликоидов Госсета:

$$m/p = 2^\gamma 8I_n / 4k_{js} m_{js} = 2^{\gamma+1} I_n / k_{js} m_{js} \quad (1)$$

где $2^\gamma 8I_n$ и $8I_n$ – число вершин из второй и первой координационной сфер решетки E_8 ; $\gamma = 0, 1, 2$; $I_n, I_s = k_{js}(m_{js} + 1)$ – инварианты E_8 , k_{js} – целое, m_{js} – один из показателей, вкладываемых в E_8 подрешёток [3]. В частности, при $\gamma = 0$, $I_n = 30$, для $k_{js} m_{js} = 2 \times 11$, и $k_{js} m_{js} = 4 \times 5$ получаем $m/p = 30/11$ (рис. 1 г) и $m/p = 30/10 = 3$; при $k_{js} m_{js} = 2 \times 13$ получаем $m/p = 30/13$. При $\gamma = 1$, $I_n = 20$, $k_{js} m_{js} = 2 \times 11$ и $k_{js} m_{js} = 4 \times 5$ получаем $m/p = 40/11$ и $m/p = 40/10 = 4$. При $\gamma = 0$, $I_n = 24$ для $k_{js} m_{js} = 2 \times 11$ получаем $m/p = 24/11$.

Постоянство угла спирального вращения $p(360^\circ/m)$ означает, что на двух витках спирали число точек может различаться лишь на 1. Для политопа $\{3, 4, 3\}$ соотношение $I_s = 24 = 2(11+1)$ задает условные оси (параметры) $2^\gamma I_n/11$, которые при $I_n = 20, 24, 30$ и $\gamma = 0, 1, 2$ определяют оси $10k/11$ и $12k'/11$ со следующим распределением $10k$ и $12k'$ вершин по 11 виткам спирали:

$$10k = (11-k)k + k(k-1) \text{ и } 12k' = (11-k')k' + k'(k'+1) \quad (2)$$

где $k = 3, 4, 6$, $k' = 2, 10$. При этом на $11-k$ и $11-k'$ витках будет по k и k' вершин, а на k и k' витках по $k-1$ и $k'+1$ вершин, соответственно. Для оси $40/11 = (10 \times 4)/11$ α_0 -спирали на 7 и 4 витках будут располагаться четвёрки и тройки вершин. Для оси $120/11 = (12 \times 10)/11$ на витке спирали – 10 вершин, на 10 витках – по 11 вершин на каждом.

Вследствие скрытой периодичности области с параметрическим и инвариантами способны «распадаться» на подобласти без изменения интегральной периодичности и числа витков. Для 120/11-спирали такой распад определяется соотношениями:

$$120/11 = (43+43+34 / 4+4+3) \rightarrow 10.91, (43/4+43/4+34/3)/3 \rightarrow 10.94 \quad (3),$$

задающими распад на спирали $43/4$, $43/4$ и $34/3$, числители которых являются суммой показателей и/или инвариантов E_8 , а именно, $43 = 23 + 20$, $34 = 23 + 11$. Как отмечалось при рассмотрении α -спирали, за осью 40/11 следует $44/12$, которая при утроении должна давать ось $3 \cdot (44/12) = 44/4 = 11$. Минимальным допустимым нецелочисленным отходом от неё и является ось $(44-1)/4 = 43/4$.

Нецелочисленная ось спирального вращения $120/11$ практически совпадает с осью $11 = 121/11$, в которой на виток приходится 11 транзитивных элементов. Для α -спирали соотношение h/r определялось для точки бифуркации катеноида, что (после ряда шагов) позволяет определить геликоид и задаваемую концами его образующей двойную спираль. Таким образом, возможность удвоения числа элементов α -спирали заложена при её определении. Итак, $3\alpha_0$ -спираль аппроксимируется винтовой осью 11 порядка, обладает равным ≈ 2.4 соотношением h/r шага спирали к радиусу, обвивает пустой внутренний цилиндр радиуса $\approx r/2$ и может быть «удвоена» до двойной спирали.

Конструкцией, удовлетворяющей всем этим параметрам $3\alpha_0$ -спирали, является А-форма ДНК, для которой соотношение шага $h = 28.6 \text{ \AA}$ двойной спирали к радиусу $r = 11.5 \text{ \AA}$ составляет 2.487, что сопоставимо с 2.4 для α -спирали. Существенным отличием А-формы от других форм ДНК является сдвиг пар оснований на 4-5 \AA от оси спирали к периферии. Предположительно,

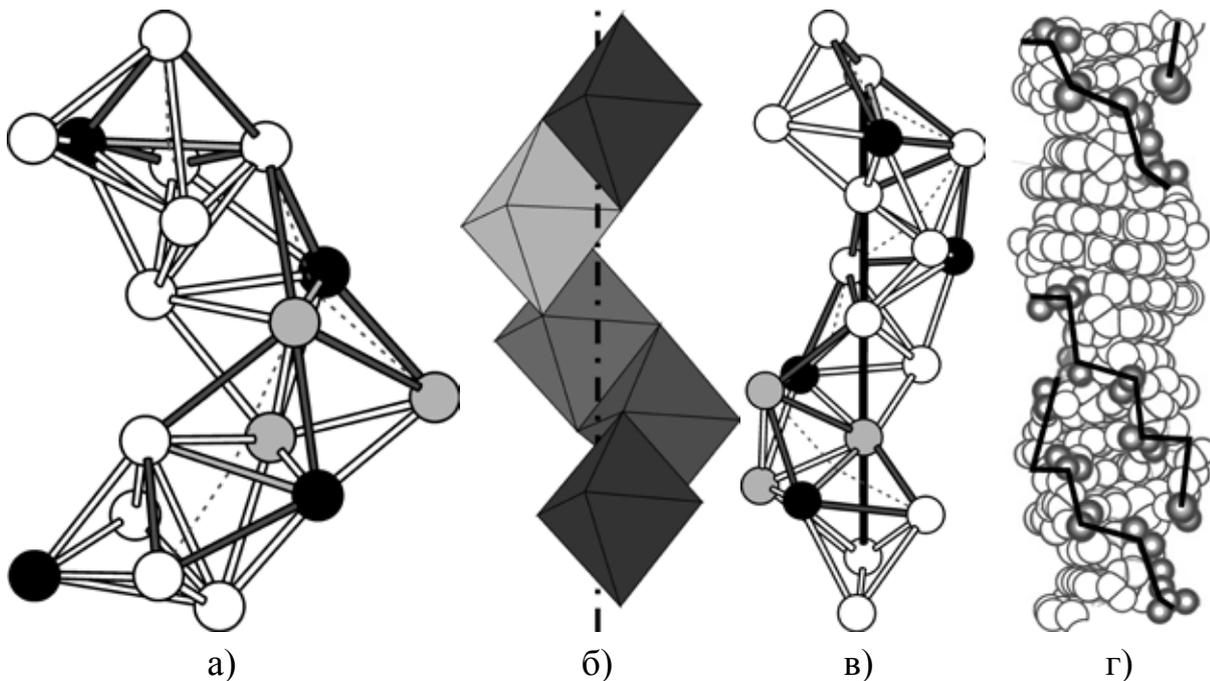


Рис. 2. а) Спираль $40/11$ из граничащих по граням тетраблоков. Трансформация в спираль б) происходит заменой в тёмно-серых «ромбах» серых рёбер (коротких диагоналей) на пунктирные (длинные диагонали). б) Спираль 4_1 из ГЦК-решётки, образованная граничащими по граням одношапочными октаэдрами – граничащими по рёбрам октаэдрами с тетраэдрами между ними. 1-й и 5-й октаэдры трансляционно-эквивалентны. в) Спираль с осью $10/3$ из граничащих по граням тетраблоков. Замена в тёмно-серых «ромбах» серых рёбер (коротких диагоналей) на пунктирные (длинные диагонали) приводит к трансформации в спираль б). Центры тетраблоков показаны чёрными шарами. г) Повторяющейся единицей спирали Z-ДНК является двойка соседних пар нуклеотидов. Угол спирального вращения для левоспиральной Z-формы равен -9° или -51° в зависимости от того, какой из контактов (анти-син или син-анти) реализуется в данном месте [1].

это связано с различными конфигурациями сахарного кольца дезоксирибозы [1, 2]. Таким образом, радиус цилиндра, который обвивает А-ДНК, составляет ≈ 0.43 от её радиуса, что также сопоставимо с ≈ 0.5 для $3\alpha_0$ -спирали. В определенном смысле А-форма топологически (локально) ближе к неполной поверхности Шерка, задаваемой представлением Вейерштрасса, описывающим локальную структуру минимальной поверхности. Эта поверхность также характеризуется нулевым индексом неустойчивости, но её образование связано с дополнительными требованиями [4]. Это означает, что из-за отсутствующей центральной части поверхности такая А-форма не должна относиться к наиболее топологически устойчивым формам ДНК-структур. В частности, возможны распады А-ДНК по механизму (3), что потребует восстановления её устойчивости за счёт образования различных типов петель, крестообразных подструктур и других вариантов объединения частей.

Можно предположить, что участки ДНК со специфической структурой и последовательностью нуклеотидов являются функциональными областями, топологическая устойчивость которых, как правило, не нарушается в подобных процессах. Известно, что при сплайсинге участки РНК, отвечающие считыванию с интронов ДНК-структуры, вырезаются с последующим их сворачиванием, как правило, в кольцевые структуры, тогда как участки, отвечающие считыванию с экзонов, сшиваются с образованием матричной РНК, отвечающей определённому белку. Можно предположить, что участки экзонов и интронов в ДНК-структурах и отвечающие им участки РНК характеризуются различными параметрами. Эти закономерности можно отображать однопараметрическими группами и соответствующими нецелочисленными осями (1).

Спираль из тетраблоков (рис. 1 а) генерирует 11-вершинное объединение по грани двух 7-вершинных тетраблоков, определяемое группой Матье M_{11} . Она действует на двух орбитах [1,11; 1,11], которые можно соотнести с равномерным размещением на каждом витке двойной спирали по 11 элементов и одной неподвижной точке. При таком подходе двухспиральная структура реализуется как единая конструкция, в которой “заложены” несколько точек снятия конфигурационных вырождений различного типа, в отличие от α -спирали, где точка бифуркации играет определяющую роль. Такой подход возможен для определения отдельной спирали и ДНК-структур [4].

В [4] показано, что генерируемая тетраблоком спираль (рис. 2 а) может быть трансформирована в спирали из 7-вершинных триангулированных полиэдров с винтовыми осями 4/1 (рис. 2 б) и 10/3 (рис. 2 в). По сравнению со спиралью 40/11 внутренняя пустота для спирали 4/1 уменьшается, а для спирали 10/3 исчезает, т.к. внутренний пустой цилиндр вырождается в прямую (рис. 2 в). Аналогично, для α_0 -спирали увеличение в 3 раза порядков осей позволяет из спиралей 4/1 и 10/3 получить спирали с винтовыми осями $12 = 3 \times 4/1$, $10 = 3 \times 10/3$ и геометрическими параметрами, характерными для Z- и В-ДНК. В частности, спираль (рис. 2 б) ге-

нерируется одношапочным октаэдром – с тетраэдром на грани. Составная природа генерирующего полиэдра (одной из реализаций тетраблока) находит отображение в генерировании Z-ДНК двойкой соседних пар нуклеотидов. Спираль (рис. 2 б) является спиралью из ГЦК-решётки, Z-ДНК (рис. 2 г) является кристаллом [1].

Развиваемый подход спиральной сборки тетраблоков может быть применён и для других спиральных биосистем. Согласно экспериментальным данным для полипептидных цепей [5, 6], число остатков на виток в скрученной β -структуре равно -2.3 ; что совпадает с определяемым по (1) порядком винтовой оси: $30/13 = 2.(307692)$. Поворот β -тяжа на один остаток равен 165° , т.е. определяется осью $24/11$, удовлетворяющей (1).

Автор выражает глубокую признательность М.И. Самойловичу за многолетний интерес к работе и стимулирующие обсуждения.

Список литературы

1. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987. 584 с.
2. Иванов В.И., Минченкова Л.Е. А-форма ДНК: в поисках биологической роли // Молекулярная биология. 1994. Т. 28. С. 1258-1271.
3. Самойлович М.И., Талис А.Л. Геликоиды Госсета. I. 8-мерная кристаллографическая решетка E_8 и определяемые ею кристаллографические, квазикристаллографические и нецелочисленные винтовые оси геликоидов // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 599-605.
4. Самойлович М.И., Талис А.Л. Некристаллографические симметричные конструкции, определяющие строение спиральных биополимеров. Структуры биополимеров и спирали из 7-вершинных тетраблоков, определяемые неевклидовыми и n-мерными алгебраическими конструкциями // Матер. VIII межд. конф. «Наноинженерия». М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. С. 252-275.
5. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М.: Кн. дом университет, 2005. 376 с.
6. Шульц Г., Ширмер Р. Принципы структурной организации белков. М.: Мир, 1982. 242 с.
7. Samoylovich M.I., Talis A.L. Symmetry of helicoidal biopolymers in the frameworks of algebraic geometry: α -helix and DNA structures // Acta Cryst. 2014. A70. P. 186-198.
8. Samoylovich M.I., Talis A.L. Symmetrical-geometry constructions defining helicoidal biostructures. The case of α -helix // ArXiv:1606.01237 [physics.bio-ph].

О ЧИСЛЕ p_2 -РАЗБИЕНИЙ ПЛОСКОСТИ НА ПОЛИМИНО ЗАДАННОЙ ПЛОЩАДИ

Шутов А.В.¹, Коломейкина Е.В.²

¹ Владимирский госуниверситет, Владимир, a1981@mail.ru

² Московский гостехуниверситет им. Н.Э. Баумана, Москва, pihta2@rambler.ru

В работе рассматривается задача о числе p_2 -разбиений плоскости на полимино заданной площади. Полимино представляет собой связную фигуру, составленную из конечного числа единичных квадратов, примыкающих друг к другу по сторонам. Разбиение называется p_2 -разбиением, если любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру параллельным переносом или центральной симметрией, причем это преобразование переводит все разбиение в себя. Пусть $t(n)$ – число p_2 -разбиений плоскости на полимино площади n , решетка периодов которых является подрешеткой решетки Z^2 . Доказано неравенство $C_1 2^n \leq t(n) \leq C_2 n^4 (2.68)^n$.

Полимино представляет собой фигуру на плоскости, составленную из конечного числа единичных квадратов (клеток), которая сильно связна, то есть из любой клетки в любую другую клетку этого полимино можно попасть, переходя по общим сторонам смежных клеток. Это понятие и сам термин введены в 1953 г. С.В. Голомбом [5, 20] и с тех пор привлекли внимание любителей занимательной математики и профессионалов всего мира. Большой вклад в популяризацию математических задач, связанных с полимино, внес М. Гарднер, который в рубрике «Математические игры» журнала «Scientific American» опубликовал серию статей, обсуждающих эти проблемы, а затем включил соответствующие главы в книги [1-4].

Одной из основных задач было определение числа a_n всевозможных полимино (разных с точностью до трансляции) заданной площади n и числа b_n всевозможных типов полимино (разных с точностью до движения – трансляций, поворотов, отражений), состоящих из заданного числа клеток. Легко понять, что $b_n \leq a_n \leq 8b_n$. Кларнер доказал [22] существование отличной от нуля константы роста $\alpha = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{a_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{b_n}$, что означает экспоненциальный характер роста a_n и b_n . Доказано, что $\alpha > 4$ [13] и $\alpha < 4.65$ [23]. В [21] вычислены точные значения a_n для $n \leq 56$. Учитывая сложность оценки a_n и b_n , предприняты попытки выделить классы полимино особого вида, для которых оценки возможны. Подробный обзор работ по подсчету числа классов дан в [14].

Одной из самых важных и не решенных задач является нахождение необходимого и достаточного условия существования разбиения плоскости на заданные полимино. В [4] найдены все классы полимино, разбивающие плоскость, с числом клеток $n \leq 7$. Позднее для $n \leq 9$ аналогичное исследование проведено в [27]. В [25, 26] для всех полимино площади $n \leq 14$ и $n \leq 25$

найжены периодические разбиения плоскости на заданное полимино с минимальным числом клеток в фундаментальной области решетки периодов или доказано отсутствие периодических разбиений на заданное полимино.

Задача о существовании алгоритма, позволяющего установить, существует ли разбиение плоскости из данного конечного набора прототайлов, тесно связана с задачей о существовании непериодического разбиения из заданного набора прототайлов. В [12] показано, что существует набор из 3 полимино, разбивающих плоскость только непериодически. Отсюда вытекает, что задача об определении того, существует ли разбиение плоскости на полимино из заданного набора, алгоритмически неразрешима. Неизвестно, является ли алгоритмически разрешимой задача о существовании разбиения плоскости на заданное полимино. Это связано с тем, что в настоящее время неизвестно, существует ли полимино, разбивающее плоскость только непериодически. Поскольку мы не можем решать общую задачу, связанную с разбиениями на полимино, возникает задача об изучении разбиений отдельных типов, простейшими из которых являются решетчатые разбиения.

Определение. Разбиение называется решетчатым, если любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру параллельным переносом, причем это преобразование переводит все разбиение в себя.

Без ограничения общности можно считать, что все вершины полимино являются точками целочисленной решетки Z^2 . Можно доказать, что топологически решетчатых разбиений плоскости два, а именно, правильные разбиения плоскости на квадраты и шестиугольники. Пусть n – площадь полимино, то есть полимино состоит из n квадратов площадью 1 каждый. Возникает задача подсчитать число $T(n)$ решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади n , решетка периодов которых является подрешеткой Z^2 . Числа $T(n)$ для малых значений n вычислены в [6, 27]. В [7] рассмотрена задача подсчета числа решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади с заданными решетками. Число решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади, топологически эквивалентных правильному разбиению плоскости на квадраты, рассмотрено в [15]. Кроме того, в [19] предложен алгоритм сложности $O(n^2)$, позволяющий определить, порождает ли полимино площади n решетчатое разбиение плоскости. Позднее алгоритм усовершенствован в [16]. В [9, 10] показано, что для числа $T(n)$ решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади n , решетка периодов которых является подрешеткой решетки Z^2 , верна оценка:

$$2^{n-3} + 2^{\lfloor \frac{n-3}{2} \rfloor} \leq T(n) \leq C(n+1)^3 (2,7)^{n+1}.$$

В [11] показано, что для числа $T_c(n)$ решетчатых разбиений плоскости на центрально-симметричные полимино заданной площади n справедлива оценка:

$$c_1 \sqrt{2}^n \leq T_c(n) \leq c_2 (n+1)^2 \sqrt{2,68}^n.$$

Следующим по сложности после решетчатых разбиений являются правильные разбиения плоскости.

Определение. Разбиение называется правильным, если для его любых двух фигур существует движение из группы симметрий этого разбиения, переводящее одну фигуру в другую и при этом все разбиение в себя.

Очевидно, решетчатые разбиения являются частным случаем правильных. Они классифицируются по группам симметрии ячейки разбиения, которых 17 (кристаллографические группы). Решетчатым разбиениям соответствует группа $p1$, следующая по сложности $p2$. Изучению разбиений, правильных относительно конкретных кристаллографических групп, посвящен ряд работ. В [17, 18] дан компьютерный алгоритм перечисления правильных разбиений на полимино с кристаллографической группой $p4$ с ограничением на число клеток в полимино. Мы будем рассматривать $p2$ -разбиения плоскости на полимино, гомеоморфные диску. Также будем предполагать, что решетка периодов разбиения является подрешеткой целочисленной решетки Z^2 .

Определение. Разбиение называется $p2$ -разбиением, если любую фигуру разбиения можно перевести в любую другую фигуру параллельным переносом или центральной симметрией, причем это преобразование переводит все разбиение в себя.

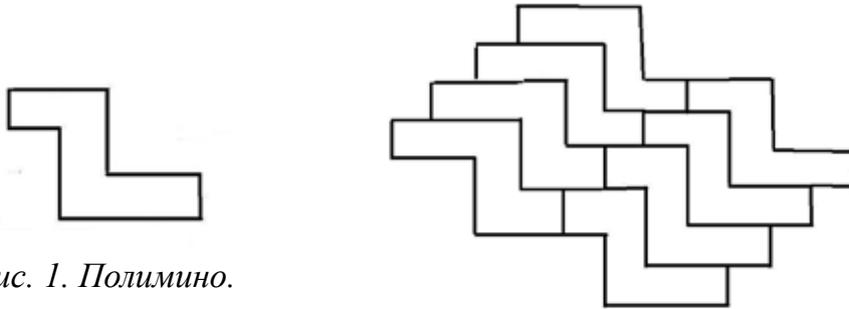


Рис. 1. Полимино.

Рис. 2. $p2$ -разбиение из данного полимино.

Нами доказана следующая **теорема**. Для числа $t(n)$ $p2$ -разбиений плоскости на полимино заданной площади n , решетка периодов которых является подрешеткой решетки Z^2 , имеет место следующая оценка:

$$C_1 2^n \leq t(n) \leq C_2 n^4 (2.68)^n.$$

При доказательстве нижней оценки использована явная конструкция, позволяющая построить требуемое число $p2$ -разбиений плоскости. Доказательство верхней оценки основано на критерии Конвея существования $p2$ -разбиений плоскости [28] и на теории самонепересекающихся блужданий

на квадратной решетке [24]. Ранее аналогичные результаты получены авторами в задаче подсчета числа решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади, а также в задаче подсчета числа решетчатых разбиений плоскости на центрально-симметричные полимино.

Список литературы

1. Гарднер М. Математические головоломки и развлечения. М.: Мир, 1999. 447 с.
2. Гарднер М. Математические досуги М.: Мир, 1972. 496 с.
3. Гарднер М. Математические новеллы. М.: Мир, 1974. 456 с.
4. Гарднер М. Путешествие во времени. М.: Мир, 1990. 341 с.
5. Голомб С. Полимино М.: Мир, 1975. 207 с.
6. Малеев А.В. Алгоритм и компьютерная программа перебора вариантов упаковок полимино в плоскости // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 749-756.
7. Малеев А.В., Шутов А.В. О числе трансляционных разбиений плоскости на полимино // Тр. IX Всерос. научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты: Изд-во К & М, 2013. С. 101-106.
8. Нестеренко Ю.В., Галочкин А.И., Шидловский А.Б. Введение в теорию чисел. М.: Изд-во МГУ, 1984. 152 с.
9. Шутов А.В., Коломейкина Е.В. О числе решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади // Тр. XI Всерос. научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 147-152.
10. Шутов А.В., Коломейкина Е.В. Оценка числа решетчатых разбиений плоскости на полимино заданной площади // Моделирование и анализ информационных систем. 2013. Т. 20. № 5. С. 148-157.
11. Шутов А.В., Коломейкина Е.В. Оценка числа решетчатых разбиений плоскости на центрально-симметричные полимино заданной площади // Моделирование и анализ информационных систем. 2015. Т. 22. № 2. С. 295-303.
12. Ammann R., Grünbaum B., Shephard G. Aperiodic tiles // Discr. Comp. Geometry. 1991. V. 6. N. 1. P. 1-25.
13. Barequet G., Rote G., Shalah M. $\lambda > 4$ // Algorithms - ESA 2015. Proceedings. Springer, 2015. P. 83-94.
14. Bousquet-Melou M., Brak R. Exactly solved models // Polygons, polyominoes and polycubes. Springer, 2009. P. 43-78.
15. Brlek S., Frosini A., Rinaldi S. et al. Tilings by translation: enumeration by a rational language approach // Electronic J. of Combinatorics. 2006. V. 13. R15.
16. Brlek S., Provencal X., Fedou J.-M. On the tiling by translation problem // Discr. Appl. Math. 2009. V. 157. N 3. P. 464-475.
17. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G. et al. A method to generate polyominoes and polyiamonds for tilings with rotational symmetry // Graphs and Combinatorics. 2007. V. 23. Suppl. 1. P. 259-267.

18. Fukuda H., Mutoh N., Nakamura G. et al. Enumeration of polyominoes, polyiamonds and polyhexes for isohedral tilings with rotational symmetry // *Comp. Geometry and Graph Theory. Int. Conf. Kyoto, Japan, June 11-15, 2007. Revised selected papers.* Springer, 2008. P. 68-78.
19. Gambini I., Vuillon L. An algorithm for deciding if a polyomino tiles the plane by translations // *Theor. Inf. Appl.* 2007. V. 41. N 2. P. 147-155.
20. Golomb S.W. Checker boards and polyominoes // *Amer. Math. Monthly.* 1954. V. 61. P. 672-682.
21. Jensen I. Counting polyominoes: a parallel implementation for cluster computing // *Comp. Sci. ICCS 2003 Proc. Pt III.* Springer, 2003. P. 203-212.
22. Klarner D. A cell growth problems // *Canad. J. Math.* 1967. V. 19. P. 851-863.
23. Klarner D.A., Rivest R.L. A procedure for improving the upper bound for the number of n-ominoes // *Canad. J. Math.* 1973. V. 25. P. 585-602.
24. Madras N., Slade G. *The self-avoiding walk.* Springer, 1996. 427 p.
25. Myers J. Polyomino, polyhex and polyiamond tiling \\ <https://www.polyomino.org.uk/mathematics/polyform-tiling/>. 2016.
26. Rhoads G.C. *Planar tilings and the search for an aperiodic prototile.* PhD dissertation. Rutgers University. 2003.
27. Rhoads G.C. Planar tilings by polyominoes, polyhexes, and polyiamonds // *J. Comp. Appl. Math.* 2005. V. 174. N 2. P. 329-353.
28. Schattschneider D. Will it tile? Try the Conway criterion! // *Math. Mag.* 1980. V. 53. N 4. P. 224-233.

КЛАСТЕРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ОКРУЖЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ ГРАФАХ

Шутов А.В., Малеев А.В.

Владимирский госуниверситет, Владимир, a1981@mail.ru, andr_mal@mail.ru

В работе рассматривается подход к моделированию квазипериодических структур на основе модельных графов. Он обобщает концепцию модельных множеств и позволяет учитывать связи между элементами структуры. Предложены методы описания кластеров и координационных окружений в рассматриваемых структурах в терминах параметров в фазовом пространстве. Разработаны методы получения оценок формы роста в модели послойного роста квазипериодических структур. Они применены к изучению графа вершин разбиения Пенроуза.

Одно из ярчайших событий в кристаллографии конца XX в. – открытие нового класса твердых тел, получивших название квазикристаллов [10]. Они обладают следующими свойствами: (1) наличие «запрещенной» симметрии 5-го порядка, невозможной в кристаллических структурах; (2) точечный дифракционный спектр, говорящий о наличии дальнего порядка в структуре. Это открытие поставило задачу построения и исследования математических моделей квазикристаллических структур. В ходе ее решения открыт новый класс точечных множеств, обладающих точечным дифракционным спектром. Он получил название модельных множеств [9]. Отметим, что большинство модельных множеств не обладает какой-либо нетривиальной группой симметрии. Они определяются так. Рассмотрим схему

$$\mathbf{R}^n \xleftarrow{\pi_1} \mathbf{R}^n \times A \xrightarrow{\pi_2} A$$

$$\cup$$

$$L$$

Здесь \mathbf{R}^n – n -мерное евклидово (физическое) пространство, A – локально компактная абелева группа (фазовое пространство), L – подгруппа их прямого произведения $\mathbf{R}^n \times A$, для которой факторгруппа $(\mathbf{R}^n \times A) / L$, компактна, π_1 и π_2 – отображения проекции. Предположим, что проекции L всюду плотны в каждом из пространств. Рассмотрим в фазовом пространстве множество W , которое будем называть окном. Тогда точечное множество $\Lambda W = \{\pi_1(\mathbf{x}) : \mathbf{x} \in L, \pi_2(\mathbf{x}) \in W\}$ называется модельным множеством.

В некоторых случаях удобно вместо действительного пространства \mathbf{R}^n использовать комплексное пространство \mathbf{C}^n , отождествляя множество комплексных чисел \mathbf{C} с действительной плоскостью \mathbf{R}^2 , а n -мерное комплексное пространство – с действительным пространством размерности $2n$. Данный подход позволяет использовать дополнительные структуры, связанные с наличием умножения комплексных чисел. Более того, в рамках данного

подхода для построения высокосимметричных модельных множеств можно использовать методы теории алгебраических чисел. При этом обнаруживаются связи между кристаллографическими и теоретико-числовыми понятиями. Так, симметрии квазикристаллической структуры описываются на языке групп Галуа, а самоподобия оказываются связанными с наличием в кольцах целых алгебраических чисел нетривиальных обратимых элементов. Обзор современных исследований модельных множеств дан в [6].

С точки зрения физики наиболее значимым модельным множеством является множество вершин разбиения Пенроуза. Оно обладает симметрией 5-го порядка. Предложено следующее описание множества вершин разбиения Пенроуза на языке модельных множеств [7, 8]. Выберем в качестве физического пространства множество комплексных чисел. В качестве фазового пространства A при этом используется прямое произведение множества комплексных чисел \mathbb{C} на циклическую группу пятого порядка C_5 . Можно считать, что точки из фазового пространства имеют две координаты: первая – обычное комплексное число, вторая – целое число из множества $\{0, 1, 2, 3, 4\}$. Точки из группы A можно складывать. Сложение определяется по координатам: обычное сложение комплексных чисел для первой координаты и остаток от деления суммы на 5 для второй. В качестве множества L берется целочисленная четырехмерная решетка \mathbb{Z}^4 , точки которой имеют координаты (h, j, k, l) , где h, j, k, l пробегает все возможные целые числа. Пусть теперь $\zeta = \exp(2\pi i/5)$ – комплексный корень 5-ой степени из 1. Определим проекции π_1 и π_2 :

$$\begin{aligned}\pi_1((h, j, k, l)) &= h + j\zeta + k\zeta^2 + l\zeta^3, \\ \pi_2((h, j, k, l)) &= (h + j\zeta^2 + k\zeta^4 + l\zeta, (h + j + k + l) \bmod 5).\end{aligned}$$

Для завершения определения модельного множества необходимо определить окно W . Представим его в виде $W = \bigcup_{i=0}^4 (\Omega_i, i)$, где $\Omega_i \in \mathbb{C}$. Пусть теперь P – правильный 5-угольник на комплексной плоскости с вершинами $\{1, \zeta, \zeta^2, \zeta^3, \zeta^4\}$ и $\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$. Тогда множества Ω_i определяются так: $\Omega_0 = \{0\}$, $\Omega_1 = P$, $\Omega_2 = -\tau P$, $\Omega_3 = \tau P$, $\Omega_4 = -P$. Конструкция Бааки требует уточнений, связанных с исключением из окна W части границ множеств Ω_i и приводящих к построению бесконечного семейства модельных множеств [4, 11].

Для периодических структур известны локальные теоремы, которые показывают тесную связь свойств локальных окружений с понятиями правильности и периодичности. Так, совпадение, с точностью до движения, всех локальных окружений достаточно большого порядка гарантируют правильность структуры. Этот факт показывает, что бесконечную периодическую структуру можно рассматривать как результат локальных взаимодействий конечных структурных единиц и дает ответ на вопрос акад. Н.В. Белова, откуда при образовании кристалла 1001-ый атом знает, что ему надо занять трансляционно-эквивалентное положение по отношению к 1-му? Для ква-

зипериодических структур аналогов локальных теорем неизвестно. Более того, число типов локальных окружений растет с ростом их порядка. Возникает необходимость исследования координационных окружений в квазипериодических структурах – моделях квазикристаллов.

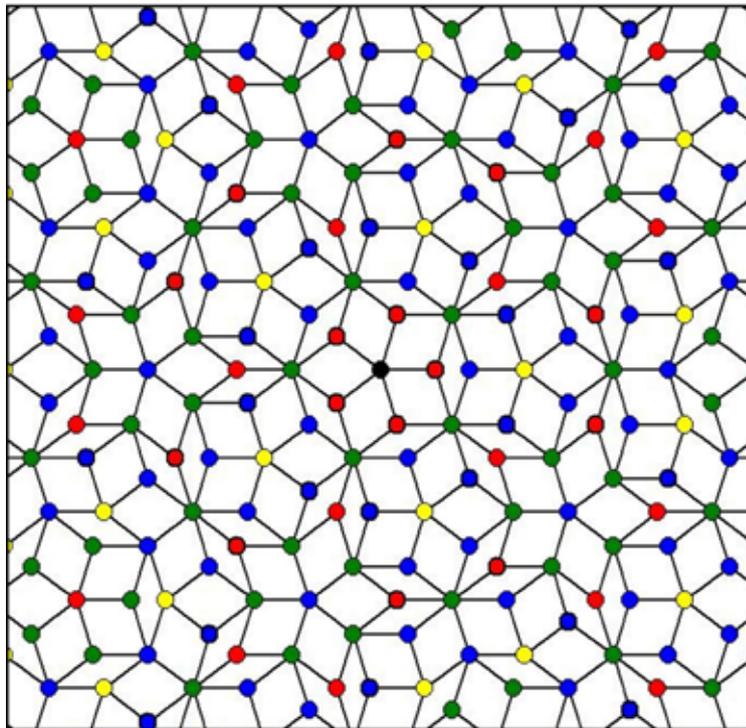


Рис. 1. Модельный граф вершин разбиения Пенроуза.

Аппарата модельных множеств для этого недостаточно. Это связано с тем, что модельные множества описывают только положение атомов, но не связи между ними. Поэтому любое корректное определение локальных окружений требует использования дополнительной структуры. Возможным вариантом является использование модельных графов [2]. Это графы, вложенные в евклидово пространство и обладающие свойствами: (1) множество вершин графа – модельное множество; (2) группа симметрий графа совпадает с группой симметрий модельного множества; (3) степени всех вершин графа конечны и не превосходят некоторой константы; (4) граф имеет конечное число различных первых координационных окружений.

Естественными примерами являются модельные графы расстояний. Пусть Λ_w – модельное множество. Рассмотрим множество D различных расстояний между точками из Λ_w . Можно доказать, что D счетно и является системой Делоне. Выберем некоторое конечное подмножество $R \subset D$. Тогда модельный граф расстояний G_w представляет собой граф с множеством вершин Λ_w , причем две вершины соединены ребром тогда и только тогда, когда расстояние между ними принадлежит множеству R . Наиболее важный пример модельного графа расстояний – граф вершин разбиения Пенроуза, модельное множество для которого описано выше, а $R = \{1\}$. Он изображен на рис. 1. Другие примеры модельных графов даны в [2].

Простейший пример локальных структур в модельных графах – кластеры. Кластером будем называть пару (x, G_x) , в которой x – вершина графа G_W , а G_x – произвольный конечный подграф графа G_W , содержащий точку x . Точку x будем называть отмеченной точкой кластера. Кластеры (x, G_x) и (y, G_y) будем называть эквивалентными, если параллельный перенос, переводящий x в y , переводит также G_x в G_y . Это отношение разбивает множество кластеров на множество классов эквивалентности, задаваемых конечными подграфами графа G_W , снабженными отмеченной точкой. Возникает естественный вопрос. Пусть $C = (x, G_x)$ – кластер в G_W . Можно ли в терминах фазового пространства описать множество отмеченных точек всех кластеров, эквивалентных C ?

Определим отображение модельного множества в фазовое пространство $*$: $\Lambda_W \rightarrow W$ по правилу $x^* = \pi_2(\pi_1^{-1}(x))$. Величину x^* будем называть параметром точки x . Введенное отображение является линейным, то есть $(x \pm y)^* = x^* \pm y^*$. Пусть $\Lambda_W(C)$ – множество точек модельного множества, являющихся отмеченными точками кластеров, эквивалентных C , а $W(C)$ – множество их параметров, то есть $W(C) = \{x^* : x \in \Lambda_W(C)\}$. Пусть теперь V – множество векторов, ведущих из точки x в вершины графа G_x . Справедлива формула, позволяющая вычислить множество параметров $W(C)$ в случае произвольного кластера C :

$$W(C) = \left(\bigcap_{v \in V} (W - v^*) \right) \cap W$$

Пусть C_x – множество отмеченных точек кластеров, эквивалентных C , и частота появления кластера C определяется формулой

$$\rho(C) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\#\{x \in \Lambda_W : |x| \leq R, x \in C_x\}}{\#\{x \in \Lambda_W : |x| \leq R\}}, \text{ где } \#\{\square\} \text{ означает мощность множества.}$$

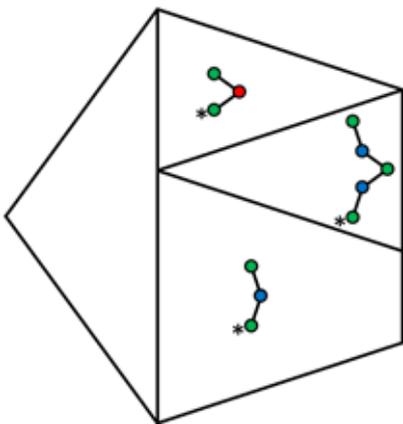


Рис. 2. Три области 5-угольника Ω_2 окна W , в которые попадают параметры типичных кластеров трех типов графа вершин разбиения Пенроуза.

Будем называть кластер C типичным, если $\rho(C) > 0$ и исключительным, если $\rho(C) = 0$. Если множество W состоит из конечного числа компонентов связности, то этим свойством обладают и все множества $W(C)$, соответствующие типичным кластерам C . Более того, если W состоит из конечного числа многогранников, то все $W(C)$, соответствующие типичным кластерам, также состоят из конечного числа многогранников. На рис. 2 показаны три области 5-угольника Ω_2 окна W , в которые попадают параметры типичных кластеров трех типов графа вершин разбиения Пенроуза, изображенные внутри них.

Расстоянием $d(x, y)$ между вершинами $x, y \in G_W$ называется длина кратчайшей цепи графа G_W .

соединяющей вершины x и y . Длиной цепи считается число ребер, входящих в цепь. Легко проверить, что функция $d(x, y)$ удовлетворяет всем аксиомам расстояния. Для произвольной точки $x \in \Lambda_w$ и целого числа n определим координационную сферу порядка n :

$$eq_n(x) = \{y \in \Lambda_w : d(x, y) = n\},$$

а также координационное окружение порядка n :

$$Eq_n(x) = \{y \in \Lambda_w : d(x, y) \leq n\}.$$

Аналогично можно определить классы эквивалентности координационных окружений и поставить вопрос об описании точек с заданным классом эквивалентности координационного окружения в терминах фазового пространства. Эта задача более сложна, чем описание кластеров, поскольку класс эквивалентности координационного окружения точки не только гарантирует появление некоторых вершин и ребер графа G_w в заданной окрестности точки, но и запрещает появление других вершин и ребер.

Локальной звездой порядка n точки x (n -ой локальной звездой точки x) будем называть множество векторов, ведущих из x во все точки из координационного окружения $Eq_n(x)$. Звезда однозначно описывает координационное окружение точки. Пусть V_1, \dots, V_k – множество всех локальных звезд порядка n , $V = \bigcup_{i=1}^k V_i$. Пусть $\Lambda_w(i)$ – множество точек модельного множества, имеющих локальную звезду V_i порядка n , а W_i – множество их параметров, то есть $W_i = \{x^* : x \in \Lambda_w(i)\}$. Тогда справедлива формула:

$$W_i = \left(\bigcap_{v \in V_i} (W - v^*) \right) \cap \left(\bigcap_{v \in V \setminus V_i} ((A \setminus W) - v^*) \right) \cap W,$$

позволяющая явно вычислить множество параметров вершин модельного графа, имеющих заданное координационное окружение. Таким образом, разбиение точек модельного множества по типам локальных звезд порядка n порождает эффективно вычисляемое разбиение Til_n множества их параметров.

Определения типичного и исключительного кластера естественным образом переносятся и на случай координационных окружений. При этом из приведенного выше алгоритма построения множеств параметров W_i вытекает, что объединение множеств параметров всех исключительных координационных окружений порядка n принадлежит множеству границ разбиения Til_n . Получаемые разбиения Til_n для различных n согласованы: разбиение Til_{n+1} является подразбиением разбиения Til_n .

В случае графа вершин разбиения Пенроуза для вершин, соответствующих 5-угольникам Ω_1 и Ω_4 , существует по 11 типов типичных координационных окружений порядка 1, а для вершин, соответствующих двум оставшимся 5-угольникам Ω_2 и Ω_3 – по 21 типу. Типичные координационные окружения $Eq_1(x)$ и соответствующее им разбиение множества параметров

для 5-угольников Ω_1 и Ω_2 даны на рис. 3. Аналогичные разбиения множеств параметров для 5-угольников Ω_3 и Ω_4 получаются отражением разбиений множеств параметров соответственно для Ω_1 и Ω_2 относительно мнимой оси на комплексной плоскости, что соответствует смене знака действительной части комплексного числа. Этим же отражением связаны и типичные координационные окружения $Eq_1(x)$, соответствующие внутренним точкам этих разбиений. Вопрос о существовании исключительных координационных окружений в графе вершин разбиения Пенроуза более сложен и зависит от выбора границы окна. Подробности можно найти в [5].

Рассмотрим вопрос о получении более эффективного описания разбиения Til_n . Для этого рассмотрим замыкание \overline{W} окна W , получаемое при помощи добавления к окну всех его граничных точек. Введем соответствующее модельное множество $\Lambda_{\overline{W}}$ и модельный граф расстояний $G_{\overline{W}}$. Пусть S – множество вершин модельного графа, параметры которых принадлежат границе окна \overline{W} .

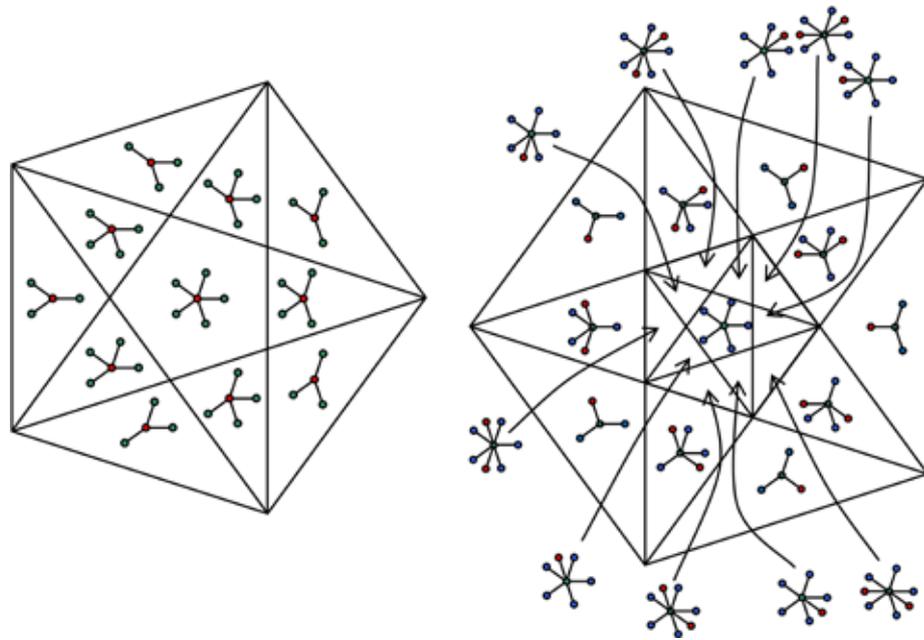


Рис. 3. Сильная параметризация разбиения Пенроуза из Ω_1 и Ω_2 .

Теорема. Пусть параметры вершин из множества S всюду плотны на границы окна \overline{W} . Тогда множество границ разбиения Til_n совпадает с замыканием множества параметров точек из координационного окружения $Eq_n(S)$.

Это условие выполнено для множества вершин разбиения Пенроуза, но есть модельные множества, для которых оно не выполняется. Так, на рис. 4 приведены разбиения Til_n множеств параметров координационных окружений графа вершин разбиения Пенроуза, соответствующие 5-угольникам Ω_1 и Ω_2 , для $n = 1, \dots, 4$.

Заметим, что хотя разбиение Til_2 является подразбиением разбиения Til_1 , в разбиении Til_1 существуют множества, остающиеся неизменными в Til_2 .

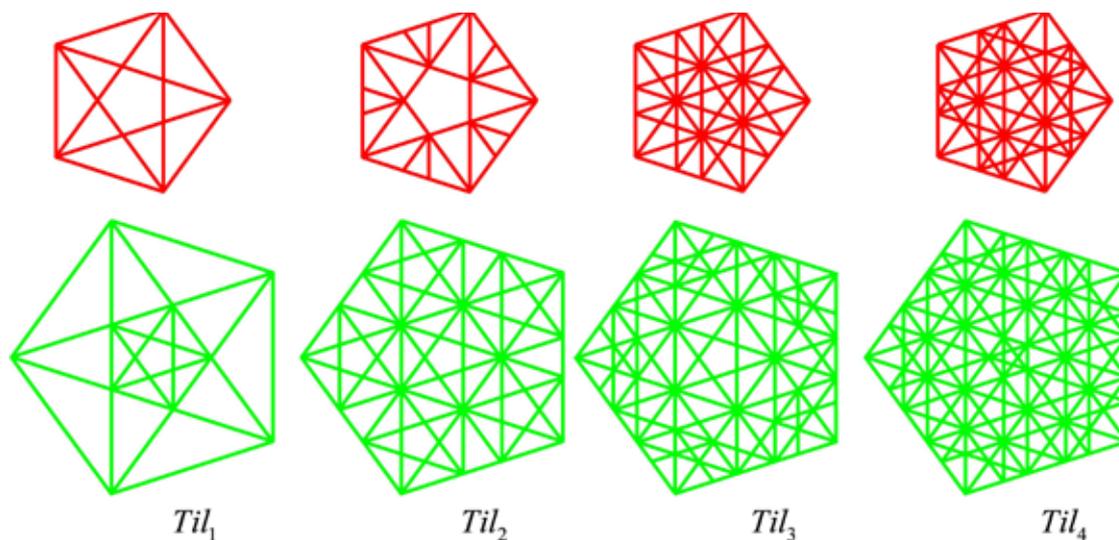


Рис. 4. Разбиения Til_n для параметров координационных окружений модельного графа вершин разбиения Пенроуза.

Это означает, что существуют классы эквивалентности первых координационных окружений графа вершин разбиения Пенроуза, однозначно определяющие соответствующие вторые координационные окружения. Аналогичные примеры можно привести и для разбиений более высокого порядка. Это явление является частным случаем более общего явления форсинга. Отметим также, что из доказанной теоремы вытекает, что если $Eq_n(x)$ – исключительное координационное окружение, то $x \in Eq_n(S)$.

Исследование координационных окружений также связано с задачей послойного роста. Если существует независящий от выбора начальной вершины предел

$$\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{eq_n(x) - x}{n},$$

то он называется формой роста. При этом говорят, что соответствующий граф G_w имеет самоподобный рост. Описание проблем и результатов, связанных с задачей послойного роста, а также ссылки на публикации даны в [1]. Есть гипотеза о том, что для произвольного модельного графа G_w форма роста существует и является выпуклым центрально-симметричным многогранником. Она доказана в ряде частных случаев, например, для графа вершин разбиения Пенроуза [3].

Обычно исследование формы послойного роста состоит из доказательств нижней и верхней границы. Первое основано на построении в графе специальных цепей, близких к геодезическим. Оно требует умения вычислять множества параметров кластеров специального вида. В частности, при доказательстве нижней границы формы роста графа вершин разбиения Пенроуза использовались множества параметров кластеров, приведенные на рис. 2. Есть два подхода к вычислению верхних границ формы роста. Первый основан на одновременном рассмотрении всех координационных окружений данного порядка.

Предположим, что модельный граф G_w имеет самоподобный рост с формой роста γ . Пусть V_n – объединение всех локальных звезд порядка n для G_w , а $\gamma_n = \text{conv}(V_n) / n$, где $\text{conv}(V_n)$ – выпуклая оболочка множества V_n . Так как V_n состоит из конечного множества векторов, γ_n есть выпуклый многогранник.

Теорема. Все многогранники γ_n являются верхними границами послойного роста для графа G_w . Иными словами $\gamma \subseteq \gamma_n$ при любом n .

Эта теорема позволяет эффективно вычислять верхние границы для формы роста в случае, если известно разбиение Til_n множества параметров. На рис. 5 изображены полученные таким образом верхние границы для формы роста графа вершин разбиения Пенроуза для $2 \leq n \leq 5$ и $n = 40$. Полученные данные позволяют высказать гипотезу о том, что верхние границы γ_n сходятся к истинной форме роста.

Альтернативный подход к получению верхних границ связан с построением вложений модельных графов в периодические графы более высокой размерности. Определим $\overline{G_w}$ следующим образом. Множество вершин $\overline{G_w}$ есть $\{\pi^{-1}(x) : x \in G_w\}$. Две вершины соединены ребром тогда и только тогда, когда соединены их прообразы в графе G_w . Пусть теперь \overline{G} – периодический относительно решетки L граф, содержащий все вершины и ребра графа $\overline{G_w}$. Из теории послойного роста следует, что граф \overline{G} имеет самоподобный рост, причем форма роста представляет собой выпуклый центрально симметричный многогранник \overline{Pol} . Пусть теперь $P = \{x \in \mathbf{R}^n \times A : \pi_2(x) = 0\}$.

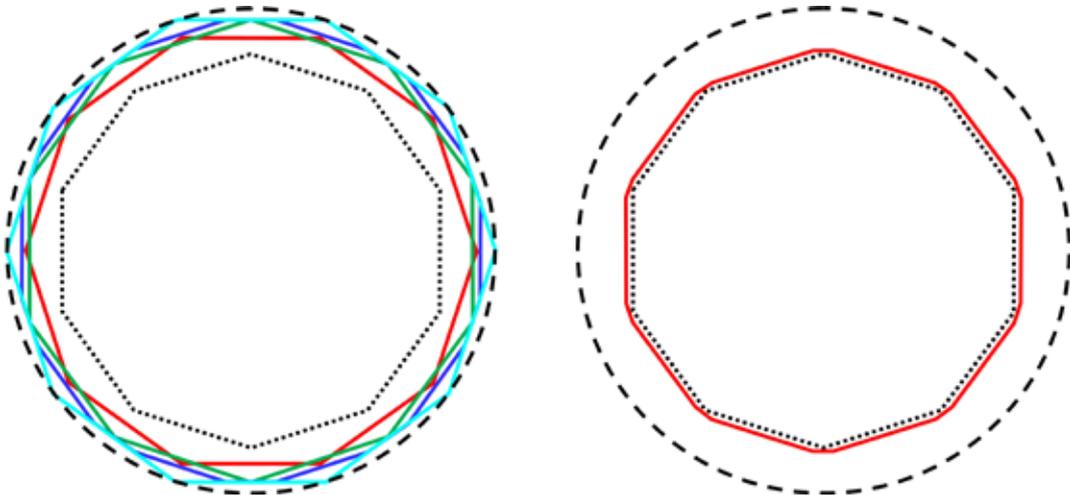


Рис. 5. Верхние границы γ_n формы роста графа вершин разбиения Пенроуза для $2 \leq n \leq 5$ и $n = 40$.

Теорема. Имеет место включение $\gamma \subseteq \pi_1(\overline{Pol} \cap P)$.

В случае графа вершин разбиения Пенроуза можно рассмотреть граф $\overline{G} \in \mathbf{R}^4$, вершинами которого являются точки $(h, j, k, l) \in \mathbf{Z}^4$, удовлетворяющие дополнительному условию: $h + j + k + l$ не делится на 5. Если $h + j + k + l \equiv 1 \pmod{5}$, то из вершины (h, j, k, l) выходит 5 ребер: $\mathbf{e}_i, i = 0, 1, 2, 3$ и $-\mathbf{d}$.

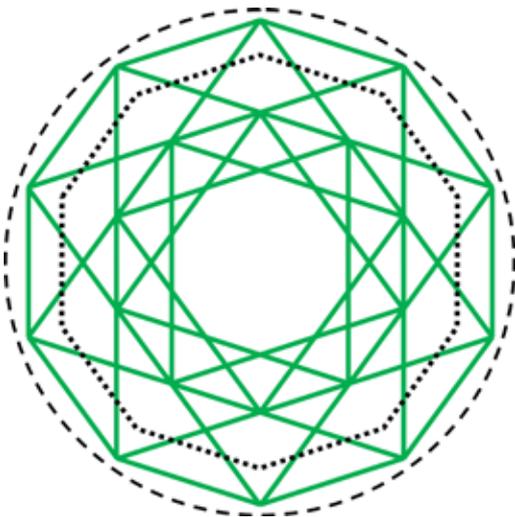


Рис. 6. Проекция многогранника $\pi_1(\overline{Pol})$. Штриховой линией изображена окружность радиуса 1, пунктирной – сечение $\pi_1(\overline{Pol} \cap P)$.

Если $h + j + k + l \equiv 4 \pmod{5}$, то из вершины (h, j, k, l) выходит тоже 5 ребер, но противоположных: $-\mathbf{e}_i, i = 0, 1, 2, 3$ и \mathbf{d} . Из оставшихся вершин выходят все 10 ребер $\pm \mathbf{e}_i, i = 0, 1, 2, 3, \pm \mathbf{d}$. Здесь $\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0, 0), \mathbf{e}_2 = (0, 1, 0, 0), \mathbf{e}_3 = (0, 0, 1, 0), \mathbf{e}_4 = (0, 0, 0, 1)$ и $\mathbf{d} = (1, 1, 1, 1)$. При этом \overline{Pol} представляет собой выпуклый 4-мерный многогранник, содержащий 30 3-мерных граней, 70 2-мерных граней, 60 ребер и 20 вершин. На рис. 6 представлена проекция $\pi_1(\overline{Pol})$, штриховой линией дана окружность радиуса 1, пунктирной – сечение $\pi_1(\overline{Pol} \cap P)$. В этом примере верхняя граница точная.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-01-00360-а.

Список литературы

1. Малеев А.В., Шутов А.В. Модель послойного роста упаковок разбиений и графов. Владимир: Изд-во ВГГУ, 2011.
2. Шутов А.В., Кузнецова Т.В., Малеев А.В. Модельные множества и модельные графы с некристаллографической симметрией // Математические исследования в естественных науках. Тр. XII Всерос. научн. школы. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 132-141.
3. Шутов А.В., Малеев А.В. Послойный рост графа вершин разбиения Пенроуза // Кристаллография. 2017. (В печати)
4. Шутов А.В., Малеев А.В. Разбиение Пенроуза – модель квазикристаллов // Математические исследования в естественных науках. Тр. XI Всерос. научн. школы. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 152-161.
5. Шутов А.В., Малеев А.В. Сильная параметризация и координационные окружения графа вершин разбиения Пенроуза // Кристаллография. 2017. (В печати)
6. Baake M., Grimm U. Aperiodic Order. V. 1. A mathematical introduction. CUP, 2013.
7. Baake M., Huck C. Discrete tomography of Penrose model sets // Phil. Mag. 2007. V. 87. P. 2839-2846.
8. Baake M., Kramer P., Schlottman M. et al. Planar patterns with 5-fold symmetry as sections of periodic structures in 4-space // Int. J. Mod. Phys. 1990. B 04. P. 2217-2268.
9. Moody R.V. Model sets: a survey from quasicrystals to more complex systems / Eds. A.F. Dénoyer & J.P. Gazeau. Centre de physique les Houches. Springer, 2000. 375 p.
10. Shechtman D., Blech I., Gratias D. et al. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951.
11. Shutov A.V., Maleev A.V. Penrose tilings as model sets // Cryst. Rep. 2015. V. 60, N 6. P. 797-804.



ГЕОЛОГИЯ, ГЕОФИЗИКА

PECULIARITIES OF REFLECTION AND REFRACTION OF COMPRESSION WAVES AT THE INTERFACE

Gorbatsevich F.F.

Geological Institute of Kola Science Centre RAS, Apatity, gorich@geoksc.apatity.ru

Solid-Solid

Formulae for the reflection and transmission coefficients of reflection and refraction of compression waves at the interface expressed in terms of potentials were first found by V.G. Gogoladze. We shall present the solution of the set of equations in the potential ratios following [1]:

$$\begin{aligned}
 d_1 = & \frac{1}{D} \left\{ -\left[\Delta^2 \left(\frac{1}{V_{S1}^2} - \frac{\delta}{V_{S2}^2} \right) - 2(1-\delta)\Omega^2 \right]^2 \Omega^2 + \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \left[\frac{\delta\Delta^2}{V_{S2}^2} + \right. \right. \\
 & + 2(1-\delta)\Omega^2 \left. \right]^2 - \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} \left[\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - 2(1-\delta)\Omega^2 \right]^2 + \left[\sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \times \right. \\
 & \times \left. \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} - \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \right] \frac{\delta\Delta^4}{V_{S1}^2 V_{S2}^2} + 4(1-\delta)^2 \Omega^2 \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \times \\
 & \left. \times \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}
 d_2 = & -\frac{2\Omega}{D} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \left\{ \left[\Delta^2 \left(\frac{1}{V_{S1}^2} - \frac{\delta}{V_{S2}^2} \right) - 2(1-\delta)\Omega^2 \right] \left[\frac{\delta\Delta^2}{V_{S2}^2} + 2(1-\delta)\Omega^2 \right] + \right. \\
 & \left. + 2(1-\delta) \left[\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - 2(1-\delta)\Omega^2 \right] \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 d_3 = & \frac{2\Delta^2}{DV_{S1}^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \left\{ \left[\frac{\delta\Delta^2}{V_{S2}^2} + 2(1-\delta)\Omega^2 \right] \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} + \right. \\
 & \left. + \left[\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - 2(1-\delta)\Omega^2 \right] \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 d_4 = & -\frac{2\Omega\Delta^2}{DV_{S1}^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \left\{ \left[\Delta^2 \left(\frac{1}{V_{S1}^2} - \frac{\delta}{V_{S2}^2} \right) - 2(1-\delta)\Omega^2 \right] - \right. \\
 & \left. - 2(1-\delta) \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \right\}
 \end{aligned} \tag{4}$$

Here d_1 , d_2 , d_3 and d_4 are the factors of reflection and refraction of the ray PP_1 , PS_1 , PP_2 and PS_2 potentials accordingly (Fig. 1)

$$\begin{aligned}
D = & \left[\Delta^2 \left(\frac{1}{V_{S1}^2} - \frac{\delta}{V_{S2}^2} \right) - 2(1-\delta)\Omega^2 \right]^2 \Omega^2 + \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \times \left[\frac{\delta\Delta^2}{V_{S2}^2} + \right. \\
& + 2(1-\delta)\Omega^2 \left. \right]^2 + \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} \left[\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - 2(1-\delta)\Omega^2 \right]^2 + \left(\sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \times \right. \\
& \times \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \left. \right) \frac{\delta\Delta^4}{V_{S1}^2 V_{S2}^2} + 4(1-\delta)^2 \Omega^2 \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2} \times \\
& \times \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2} \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2},
\end{aligned}$$

$$\Omega = \frac{\rho_2 V_{S2}^2}{\rho_1 V_{S1}^2}$$

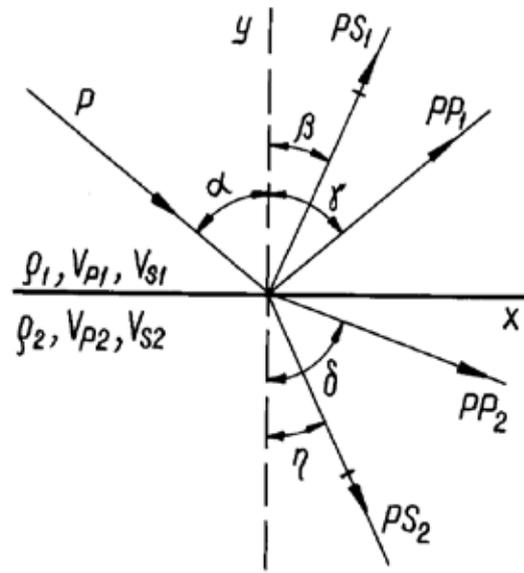


Fig. 1. Reflection and transmission of elastic wave beams in incidence of a compression wave beam on a solid-solid interface.

In the equations presented the ratio Δ/Ω is equivalent to Snellius's equation (5):

$$\frac{\Omega}{\Delta} = \frac{\sin \alpha}{V_{P1}} = \frac{\sin \beta}{V_{S1}} = \frac{\sin \delta}{V_{P2}} = \frac{\sin \eta}{V_{S2}}. \quad (5)$$

Let us make the following substitutions in Eqs. (1) - (4):

$$\begin{aligned}
\frac{\Omega}{\sqrt{q}} \sqrt{1-q} &= \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P1}^2} - \Omega^2}, \quad \frac{\Omega}{\sqrt{q}} \sqrt{\Gamma-q} = \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S1}^2} - \Omega^2}, \\
\frac{\Omega}{\sqrt{q}} \sqrt{B-q} &= \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{P2}^2} - \Omega^2}, \quad \frac{\Omega}{\sqrt{q}} \sqrt{D-q} = \sqrt{\frac{\Delta^2}{V_{S2}^2} - \Omega^2},
\end{aligned}$$

and carry out the transition from the factors expressing the ratios of the ray potentials to the factors expressing the ratios of the displacement amplitudes. For this purpose let us multiply d_2 by V_{P1}/V_{S1} , d_3 by V_{P1}/V_{P2} and d_4 by V_{P1}/V_{S2} . After the above operations have been performed and the common multipliers have been cancelled out, we obtain rather simple expressions for the factors of reflection and refraction in the displacement amplitudes in the rays PP_1 , PS_1 , PP_2 and PS_2 [2]:

$$\begin{aligned}
K_{PP1} &= \frac{A_{PP1}}{A_p} = 1 - \frac{2}{R_{P1}} [q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)^2 + H\sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q}], \\
K_{PS1} &= \frac{A_{PS1}}{A_p} = -\frac{2\sqrt{\Gamma q(1-q)}}{R_{P1}} [(1-H-Mq)(H+Mq) + M\sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)], \\
K_{PP2} &= \frac{A_{PP2}}{A_p} = \frac{2\sqrt{B(1-q)}}{R_{P1}} [\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq) + \sqrt{D-q}(1-Mq)], \\
K_{PS2} &= \frac{A_{PS2}}{A_p} = -\frac{2\sqrt{Dq(1-q)}}{R_{P1}} [1-H-M(q+\sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q})].
\end{aligned} \tag{6}$$

Here

$$\begin{aligned}
R_{P1} &= q(1-H-Mq)^2 + \sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}(H+Mq)^2 + \sqrt{B-q}\sqrt{D-q}(1-Mq)^2 + \\
&+ H(\sqrt{1-q}\sqrt{D-q} + \sqrt{B-q}\sqrt{\Gamma-q}) + M^2q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q}\sqrt{B-q}\sqrt{D-q}, \\
M &= 2\left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{H}{D}\right), \\
q &= \sin^2 \alpha, B = \frac{V_{P1}^2}{V_{P2}^2}, \Gamma = \frac{V_{P1}^2}{V_{S1}^2}, D = \frac{V_{P1}^2}{V_{S2}^2}, H = \frac{\rho_2}{\rho_1}.
\end{aligned}$$

Equations (6) have been simplified as much as possible as compared to the set of Eqs. (1) - (4). The equations are valid for homogeneous stationary and non-stationary waves with a plane front.

Attention must be given to the fact that if $V_{P2} > V_{P1}$, then the term $\sqrt{B-q}$ in Eqs. (5) with $q > B$ becomes imaginary. It means that the ray PP_2 will not pass into the second medium with the incidence angle α greater than $\alpha_{1cr} = \arcsin V_{P1}/V_{P2}$. Similarly, if $V_{S2} > V_{P1}$ and $q > D$ then the term $\sqrt{D-q}$ also becomes an imaginary value ($\alpha > \arcsin V_{P1}/V_{S2}$). Thus, to calculate K_{PP1} , K_{PS1} , K_{PP2} and K_{PS2} with any medium parameters and incidence angles of the ray P it is necessary to have three sets of equations: a set of equations of coefficients without imaginary terms (6), a set of equations with $i\sqrt{q-B}$ (the ray PP_2 does not exist) and since always $D > B$ a set of equations with $i\sqrt{q-B}$, $i\sqrt{q-D}$ (the rays PP_2 and PS_2 do not exist).

For example, if a compression wave ray PP_2 ($V_{P2} > V_{P1}$, $\alpha > \arcsin V_{P1}/V_{P2}$) is absent in the second medium, i.e. as is generally agreed, it is beyond the critical angle. Owing to the term $i\sqrt{q-B}$, the factors of the set (5) take the following general form:

$$k = \frac{a + ib}{c + id} \quad (7)$$

Moduli Z of the complex expressions (6) will be effective values of the amplitude ratios,

$$Z = \sqrt{\frac{a^2 + b^2}{c^2 + d^2}}. \quad (8)$$

Refracted and reflected rays will get a phase shift at the interface

$$\varphi = \arctg \frac{bc - ad}{ac - bd} \quad (9)$$

The values a and b for the factor Z_{PP_1} will take the following values:

$$\begin{aligned} a &= -q(1 - H - Mq)^2 + \sqrt{1 - q} \sqrt{\Gamma - q} (H + Mq)^2 + (H \sqrt{1 - q} \sqrt{\mathcal{D} - q}), \\ b &= \sqrt{q - B} [M^2 q \sqrt{1 - q} \sqrt{\Gamma - q} \sqrt{\mathcal{D} - q} - \sqrt{\mathcal{D} - q} (1 - Mq)^2 - H \sqrt{\Gamma - q}]. \end{aligned} \quad (10)$$

For Z_{PS_1} :

$$\begin{aligned} a &= -2\sqrt{\Gamma q(1 - q)}(1 - H - Mq)(H + Mq), \\ b &= -2M\sqrt{\Gamma q(1 - q)}\sqrt{q - B}\sqrt{\mathcal{D} - q}(1 - Mq). \end{aligned} \quad (11)$$

For Z_{PS_2} :

$$\begin{aligned} a &= -2\sqrt{\mathcal{D} q(1 - q)}(1 - H - Mq), \\ b &= 2M\sqrt{\mathcal{D} q(1 - q)}\sqrt{q - B}\sqrt{\Gamma - q} \end{aligned} \quad (12)$$

The values c and d for Z_{PP_1} , Z_{PS_1} and Z_{PS_2} are identical:

$$\begin{aligned} c &= q(1 - H - Mq)^2 + \sqrt{1 - q} \sqrt{\Gamma - q} (H + Mq)^2 + H \sqrt{1 - q} \sqrt{\mathcal{D} - q}, \\ d &= \sqrt{q - B} [\sqrt{\mathcal{D} - q} (1 - Mq)^2 + H \sqrt{\Gamma - q} + M^2 q \sqrt{1 - q} \sqrt{\Gamma - q} \sqrt{\mathcal{D} - q}]. \end{aligned}$$

Solid – liquid

By a liquid is meant such a medium which does not possess shear viscosity, for instance, at the vibration frequency under consideration. This medium may be a liquid as well as gas.

When a compression wave ray P falls from a solid into a liquid, in the general case one will observe the reflected ray of compression waves PP_1 , the reflected ray of shear waves PS_1 and the refracted ray of compression waves PP_2 (Fig. 2).

Equations for the reflection and refraction factors in the displacement amplitude ratios with the rays P , PP_1 , PS_1 and PP_2 can be easily derived from (6) by substituting the values of $V_{S_2} = 0$, $1/\mathcal{D} = 0$, $M = 2/\Gamma$, where

$$R_{P_2} = 4q\sqrt{1 - q}\sqrt{B - q}\sqrt{\Gamma - q} + H\Gamma^2\sqrt{1 - q} + \sqrt{B - q}(\Gamma - 2q)^2; \quad q = \sin^2 \alpha; \quad B = \frac{V_{P_1}^2}{V_{P_2}^2}; \quad \Gamma = \frac{V_{P_1}^2}{V_{S_1}^2}; \quad H = \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

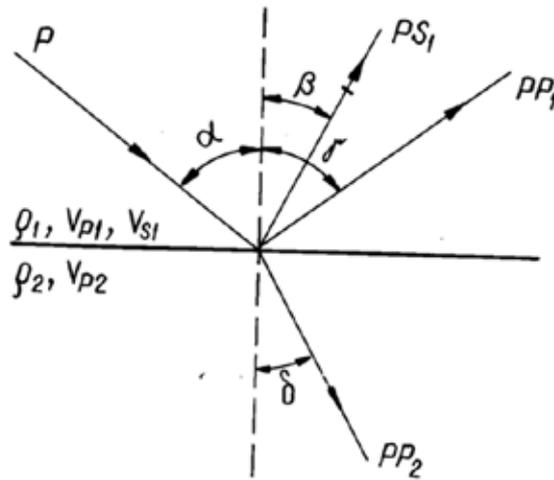


Fig. 2. Reflection and refraction of elastic wave beams in incidence of a compression wave beam on a solid–liquid interface.

When the ray P falls out of a solid into a liquid, one can observe the presence of a critical angle for the refracted ray PP_2 with $\alpha = \alpha_{1cr} = \arcsin V_{P1}/V_{P2}$ at which the term $\sqrt{B-q}$ takes the form $i\sqrt{q-B}$. In this case the reflection factors of the rays PP_1 and PS_1 are calculated by Eq. (7), their modulus, – by (8) and the phase shift, – by (9).

Liquid–solid

As the compression wave ray P falls out of a liquid (gas) into a solid, in a general case one will observe the reflected ray PP_1 and refracted rays of compression PP_2 and shear PS_2 waves (Fig. 3). The angles α , γ , δ and η are determined by Eq. (5).

The equations for the factors of displacement amplitude ratios with the availability of the rays P , PP_1 , PP_2 and PS_2 have been derived from (6) by substituting the values $V_{S1} = 0$, $1/\Gamma = 0$, $M = -2H/D$:

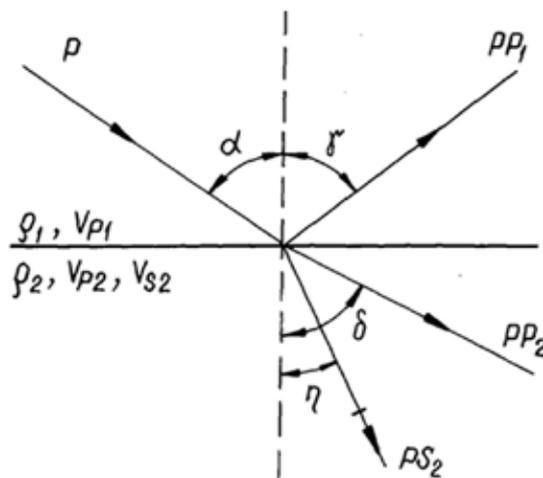


Fig. 3. Reflection and refraction of elastic wave beams in incidence of a compression wave beam on a liquid–solid interface.

$$K_{PP_1} = \frac{A_{PP_1}}{A_P} = \frac{1}{R_{P_3}} [H\sqrt{1-q}(\mathcal{D} - 2q)^2 - \mathcal{D}^2\sqrt{B-q} + 4Hq\sqrt{1-q}\sqrt{B-q}\sqrt{\mathcal{D}-q}],$$

$$K_{PP_2} = \frac{A_{PP_2}}{A_P} = \frac{2\mathcal{D}}{R_{P_3}} \sqrt{B(1-q)}(\mathcal{D} - 2q),$$

$$K_{PS_2} = \frac{A_{PS_2}}{A_P} = -\frac{4\mathcal{D}\sqrt{\mathcal{D}q(1-q)(B-q)}}{R_{P_3}},$$

where:

$$R_{P_3} = H\sqrt{1-q}(\mathcal{D} - 2q)^2 + \mathcal{D}^2\sqrt{B-q} + 4Hq\sqrt{1-q}\sqrt{B-q}\sqrt{\mathcal{D}-q};$$

$$q = \sin^2 \alpha; B = \frac{V_{P_1}^2}{V_{P_2}^2}; \mathcal{D} = \frac{V_{P_1}^2}{V_{S_2}^2}; H = \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

There are two cases when the ray PP_2 is absent in the solid ($V_{P_2} > V_{P_1}, \alpha > \arcsin V_{P_1}/V_{P_2}, \sqrt{B-q} \rightarrow i\sqrt{q-B}$), when the rays PP_2 and PS_2 are absent ($V_{S_2} > V_{P_1}, \alpha > \arcsin V_{P_1}/V_{S_2}, \sqrt{B-q} \rightarrow i\sqrt{q-B}, \sqrt{\mathcal{D}-q} \rightarrow i\sqrt{q-\mathcal{D}}$). The equations are determined by formulas (7) - (9).

Liquid–liquid

When the ray P falls out of a liquid (gas) into another liquid (gas), shear wave rays do not arise at all at the boundary. Generally, the reflected ray PP_1 and refracted ray PP_2 will be observed (Fig. 4).

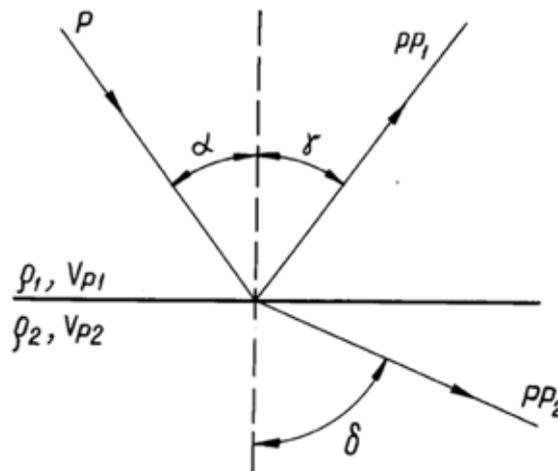


Fig. 4. Reflection and refraction of elastic wave beams in incidence of a compression wave beam on a liquid–liquid interface.

The reflection angle $\gamma = \alpha$, the refraction angle $\delta = \arcsin(V_{P_2}/V_{P_1} \sin \alpha)$. The factors of the displacement amplitude ratio (the rays P , PP_1 and PP_2 are available) are equal to:

$$K_{PP_1} = \frac{A_{PP_1}}{A_P} = \frac{H\sqrt{1-q} - \sqrt{B-q}}{H\sqrt{1-q} + \sqrt{B-q}},$$

$$K_{PP_2} = \frac{A_{PP_2}}{A_P} = \frac{2\sqrt{B(1-q)}}{H\sqrt{1-q} + \sqrt{B-q}},$$

where:

$$q = \sin^2 \alpha; B = \frac{V_{P_1}^2}{V_{P_2}^2}; H = \frac{\rho_2}{\rho_1}.$$

There is a case when the refracted ray PP_2 is absent: ($V_{P_2} > V_{P_1}, \alpha > \arcsin V_{P_1}/V_{P_2}, \sqrt{B-q} \rightarrow i\sqrt{q-B}$). Only the reflected wave ray PP_1 exists. The factor Z_{PP_1} is determined by Eqs. (7) - (9).

Solid–vacuum

For the sake of presentation completeness let us consider a rather simple case of the ray P incidence on the solid–vacuum boundary (Fig. 5).

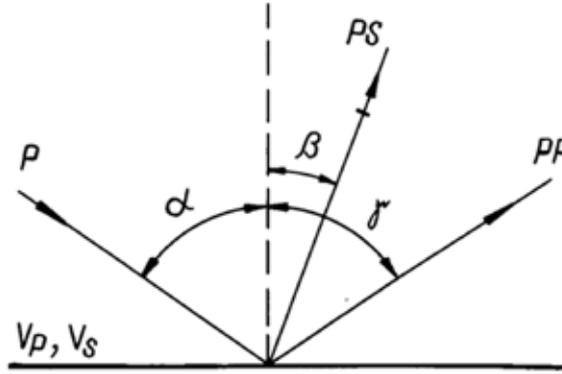


Fig. 5. Reflection of compression wave beams from the solid–vacuum interface in incidence of a compression wave beam.

At any incidence angle α of the ray P the reflected rays PP and PS are observed. The reflection angles $\gamma = \alpha$, $\beta = \arcsin[(V_s/V_p)\sin\alpha]$. The equations for the reflection factors in the ratios of displacement amplitudes take the form:

$$K_{PP} = \frac{A_{PP}}{A_P} = \frac{4q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q} - (\Gamma-2q)^2}{4q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q} + (\Gamma-2q)^2},$$

$$K_{PS} = \frac{A_{PS}}{A_P} = \frac{-4\sqrt{\Gamma q(1-q)}(\Gamma-2q)}{4q\sqrt{1-q}\sqrt{\Gamma-q} + (\Gamma-2q)^2},$$

Liquid–vacuum

On the liquid–vacuum boundary an incidence angle is equal to a reflection angle of the compression waves ray. The amplitude and energy of an incident ray is equal to those of a reflected ray (without regard for attenuation and non-linear effects).

Conclusion

Laws of reflection and refraction of compression and shear elastic waves at the flat boundary have a rather complex character. There are critical angles in the cases with two solid media, a solid and liquid, a liquid and solid and two liquids. In the presence of critical angles it is necessary to calculate a modulus of the reflection-refraction factors. At the interface a phase shift of the propagating wave appears.

The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 16-05-00026.

References

1. Gogoladze V.G. Reflection and refraction of elastic waves. The general theory of Rayleigh boundary waves // Proc. Seism. Inst. 1947. N 126. P. 1-43. (In Rus.).
2. Gorbatsevich F.F. Reflection and refraction of elastic waves at the interface. Salt Lake City: Amer. Acad. Press, 2016. 161 p.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ТЕРРИТОРИИ МУРМАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Дёмин В.И.

Полярный геофизический институт, Апатиты, demin@pgia.ru

В статье рассмотрена динамика экстремальности температурного режима в г. Мурманске. Современное потепление сопровождается уменьшением числа дней с экстремально низкой температурой и увеличением – с экстремально высокой. С 1936 г. эти изменения менее выражены. Методами квантильной регрессии показано, что наиболее заметное повышение наблюдается у нижних квантилей минимальной температуры, тогда как верхние квантили максимальной температуры меняются слабо.

При разработке мероприятий по уменьшению негативного воздействия климатических изменений на природные и техногенные системы требуется не только прогноз ожидаемых средних климатических характеристик, но и оценка диапазона их возможных значений. Это особенно важно в отношении экстремальных величин, изменения которых могут происходить по иным законам, чем средних. На рис. 1 показаны изменения среднемесячных, средних минимальных и максимальных температур в г. Мурманске с 1961 г. Видно общее потепление климата со второй половины 1980-х. При этом рост максимальных, средних и минимальных температур происходит с разной скоростью: наиболее выражены изменения в рядах минимальных температур, наименее – в рядах максимальных температур.

Максимальные и минимальные температуры не являются показателями экстремальности климата, если они не выходят за границы, соответствующие критериям опасных явлений погоды (ОЯП). ОЯП наносят наибольший ущерб природным и техногенным системам. Но ориентация на критерии ОЯП при оценке variability климата не целесообразна: их выбор обусловлен прагматическими соображениями, связанными с ограничениями в каком-либо виде хозяйственной деятельности. Как следствие, выполнение критериев ОЯП по температуре воздуха на территории Мурманской обл. наблюдается редко (рис.2). В климатологии к экстремальным относят относительно редкие события значительных отклонений метеорологических параметров от климатической нормы. Но есть неопределенность в количественном установлении этих границ.

В «Оценочном докладе об изменениях климата и их последствиях на территории РФ» [2] в качестве индикаторов экстремальных климатических явлений в режиме температур, ветра и осадков использовано суммарное за сезон (зима, весна, лето, осень) число дней, когда минимальная или максимальная температура воздуха (сумма осадков, максимальная скорость ветра) была выше или ниже предельного (критического) значения. Методика

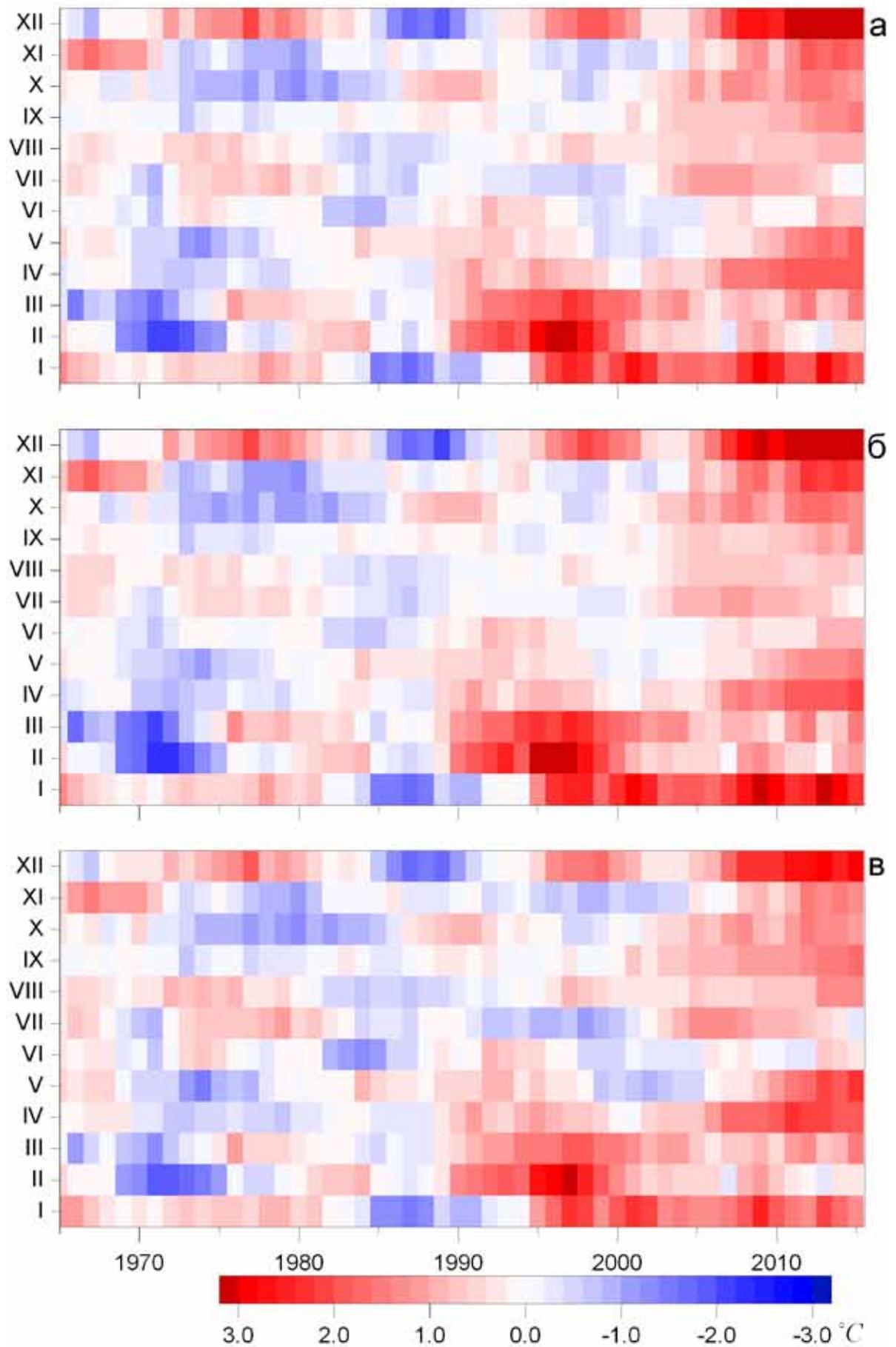


Рис. 1. Изменение среднемесячных (а), средних минимальных (б) и средних максимальных (в) температур в г. Мурманске с 1961 г. после 10-летнего сглаживания.

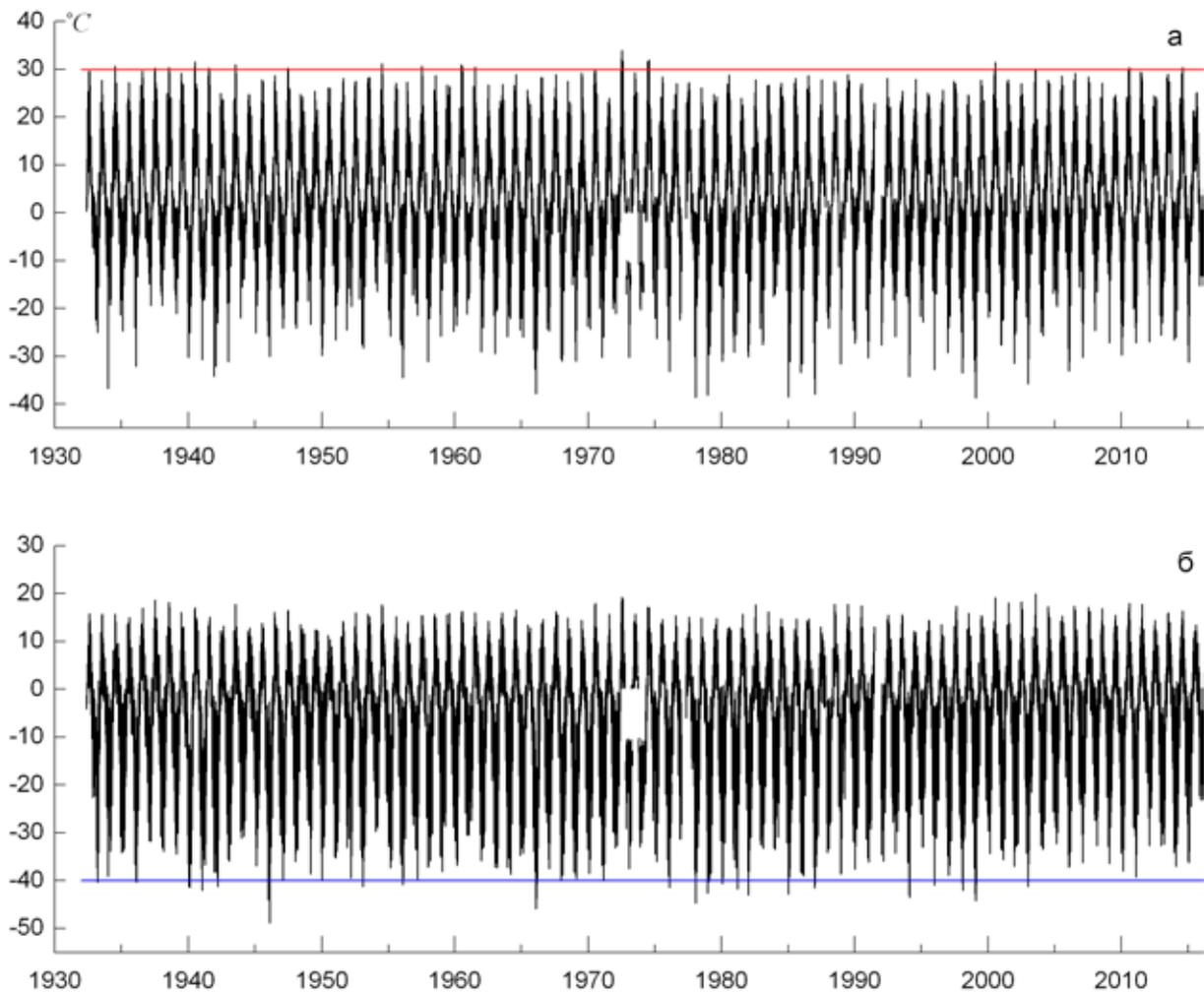


Рис. 2. Вариации максимальной (а) и минимальной (б) суточной температуры в с. Краснощелье; красной и синей линиями отмечены температуры, соответствующие критериям ОЯП на территории Мурманской обл.: максимальная температура воздуха $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше не менее 5 дней; минимальная температура воздуха $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже не менее 3 дней ($-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже не менее 3 дней в г. Мурманске).

определения предельных значений описана в [1]. Так, применительно к температуре воздуха в качестве индексов экстремальности использовано число дней за месяц, когда суточная температура воздуха (сумма осадков) была выше или ниже предельного значения. Для определения этой границы все значения минимальной температуры воздуха (максимальной температуры, осадков) за рассматриваемый месяц ранжировались по возрастанию. Значение метеорологической величины, соответствующее границе 95%-ного и 5%-ного интервала ранжированного ряда, рассматривалось как предельное. Такой подход оказывается востребованным, так как многим потребителям климатической информации (энергетика, строительство и др.) важно знать не только средние, но и вероятность нахождения температуры в экстремальных градациях.

В литературе встречаются и другие параметры, например, ночная минимальная температура выше значения, соответствующего квантилю 0.9 в ряду минимальной температуры на текущий день («теплая ночь»). Выбор

квантилей 0.05 и 0.95 приводит к жёстким условиям, вследствие чего встречаются месяцы, когда нет ни одного дня с тем или иным экстремумом. В такой ситуации (мало случаев) исключительно тёплые или холодные месяцы отдельных лет могут сильно исказить долговременные тенденции. Чтобы «не оставаться» без экстремальных событий, можно изменить критерий и говорить об экстремально высоких температурах, если максимальная температура воздуха превышает квантиль 0.90, а не 0.95, и экстремально низкой, если минимальная температура окажется ниже значения, соответствующего квантилю 0.1 (вместо 0.05). Это способствует увеличению числа случаев в выборке и позволит улучшить надежность статистических оценок.

На рис. 3. представлены долговременные изменения числа дней с экстремально низкими и высокими температурами в г. Мурманске (квантиль 0.1 для минимальной и 0.90 для максимальной температур). Выделение сезонов на Кольском п-ове проведено по классификации [3]: зима – ноябрь-март, весна – апрель-май, лето – июнь-август, осень – сентябрь-октябрь. Явное увеличение числа дней с экстремально теплой температурой и снижение с экстремально холодной заметно, если ограничиться при анализе последними несколькими десятилетиями (с 1970-х). По ряду с 1930-х тенденция менее выражена. Это вызвано тем, что потепление климата на протяжении XX в. происходило неравномерно, потепления неоднократно сменялись похолоданиями. Сильное потепление с начала XX в., достигшее пика в 1930-

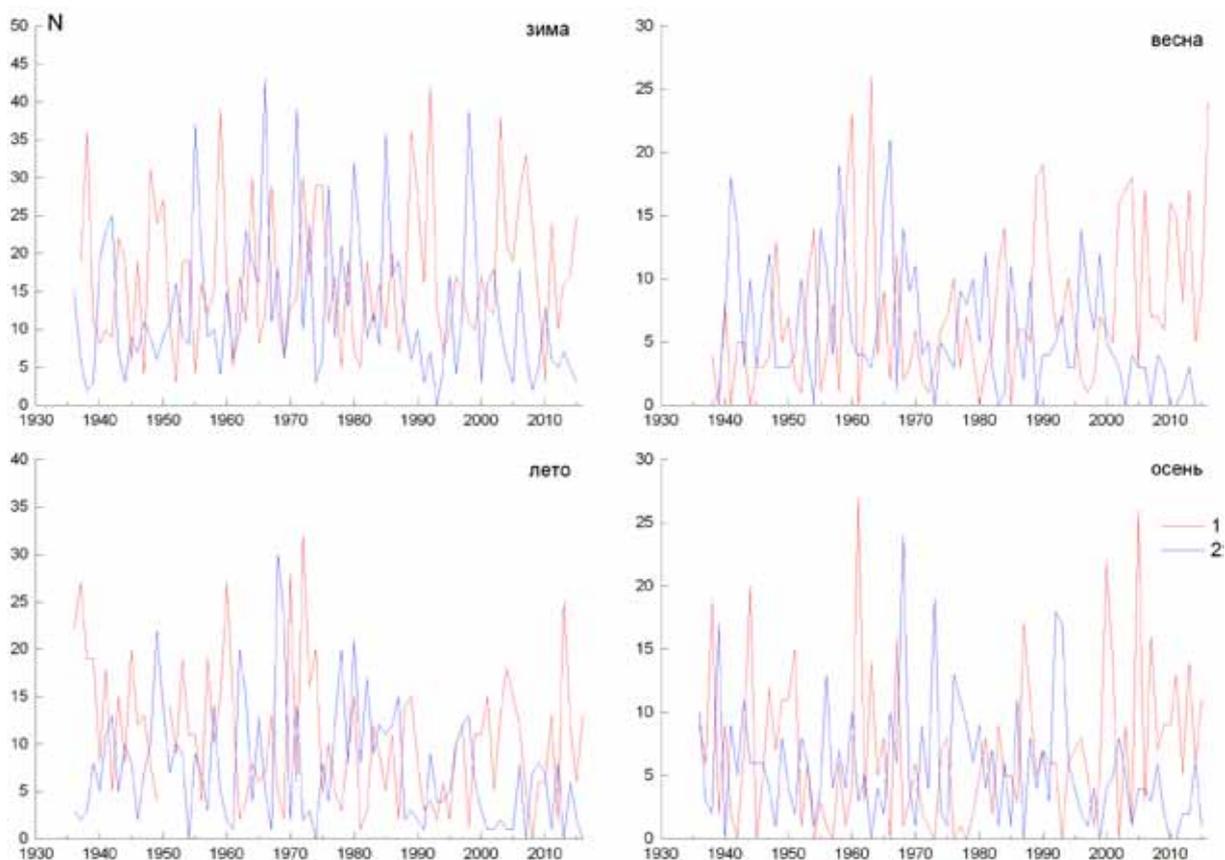


Рис. 3. Вариации числа дней с аномально высокой (1) и низкой (2) температурами воздуха в г. Мурманске (квантили 0.1 и 0.90 по базовому периоду 1961-1990 гг.).

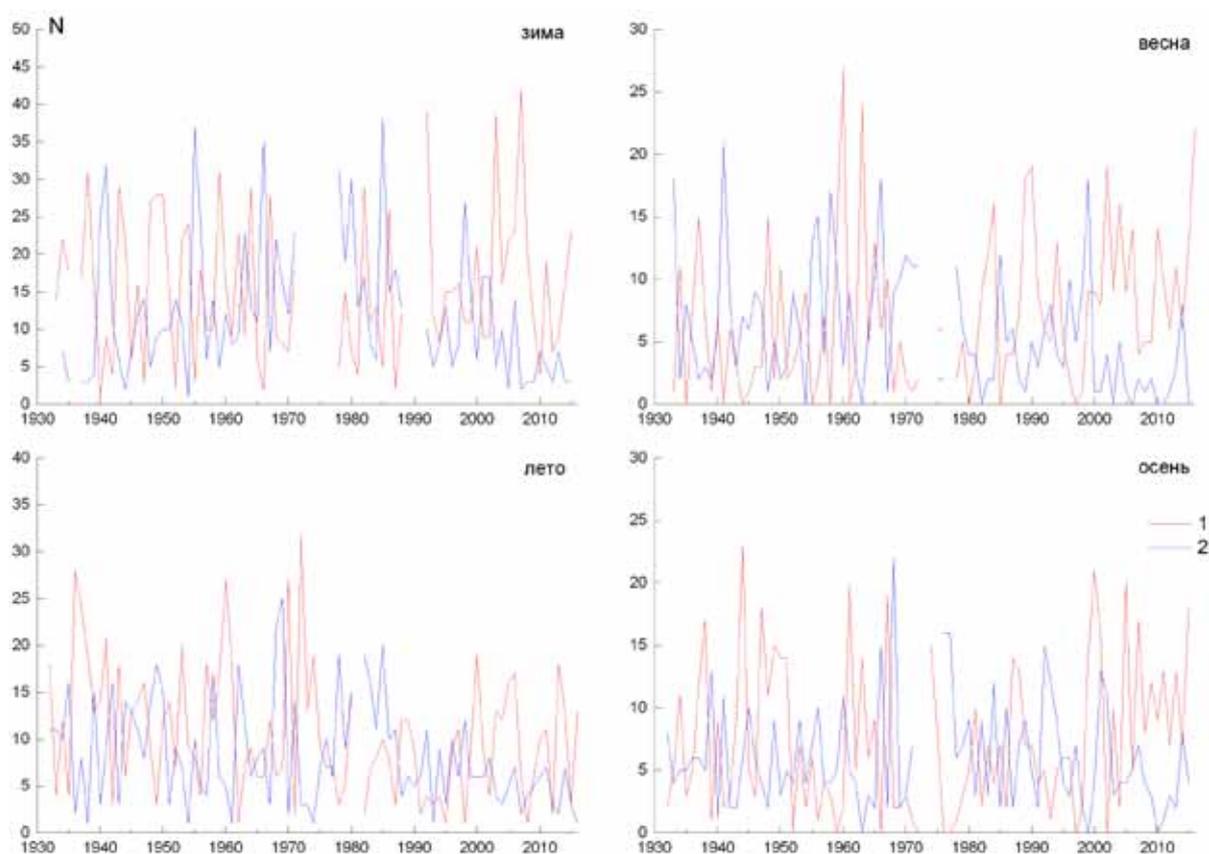


Рис. 4. Вариации числа дней с аномально высокой (1) и низкой (2) температурами воздуха в с. Краснощелье (квантили 0.1 и 0.90 по базовому периоду 1961-1990 гг.).

40-х, сменилось похолоданием в 1960-1970-х, а современное потепление началось со второй половины 1980-х. Скорости потепления оказываются очень высокими, если в начале ряда оказываются относительно холодные 1970-е. Аналогичные г. Мурманску тенденции имеют место и в других районах Кольского п-ова. На рис. 4 показаны долговременные изменения числа дней с экстремально низкими и высокими температурами в с. Краснощелье.

В отличие от средней, проследить долговременную динамику в рядах максимальной и минимальной температур более сложно, так как метеорологические станции, работавшие на Кольском п-ове с конца XIX в., в последующем закрыты или перенесены. Перенос станций сильно сказывается на значениях минимальной температуры, очень чувствительной к микроклиматическому режиму. Кроме того, максимальные термометры сравнительно поздно получили широкое распространение в метеорологических наблюдениях. В старых данных они часто заменены на максимальное значение температуры воздуха из срочных наблюдений (1, 13, 17 и 19 час.) или значением температуры в 13 час. Это приводит к занижению максимальных температур в начале ряда и искажению многолетнего тренда.

Выбором квантиля оценка variability климата не ограничивается. При описании экстремальных климатических характеристик приходится анализировать события, лежащие на краях распределения метеорологической величины, где использование стандартных статистических методов

затруднительно. Экстремальные значения на «хвостах» могут сильно отличаться от теоретических. Для оценки значений, соответствующих тому или иному значению квантиля, необходим длинный ряд. В климатологии в качестве базового периода принято использовать 30-летний, которого недостаточно для надёжных оценок. На рис. 5 показаны распределения минимальной температуры воздуха для 5 последовательных дней (1-5 января), определённые по базовому периоду 1961-1990 гг. Определить значения температуры, соответствующие квантилям 0.05 и 0.95, проблематично. Параметры распределения сильно меняются даже между соседними днями.

Даже увеличивая выборку, например, рассматривая статистику внутри скользящего 5- или 10-дневного окна, невозможно избавиться от неплавного годового хода квантильных значений температуры. При увеличении окна (в литературе – до месяца) возникает вопрос, насколько рассчитанные таким образом значения соответствуют выбранной дате. Полученный ряд можно подвергнуть сглаживаю какой-либо функцией для получения ежедневных данных. Но эту процедуру можно выполнить разными способами (рядами Фурье, сплайнами и т.д.), получив различные результаты. По методике [1] подсчитывается число дней, когда температура воздуха экстремально высока (выше некоторого квантиля в распределении максимальной температуры) и низка (ниже некоторого квантиля в распределении минимальной). По этим данным можно построить уравнения регрессии, описывающие долговременный тренд показателей. Но можно не ограничиваться конкретным квантилем и проследить изменение температуры в более широком диапазоне.

В качестве характеристики климатических изменений за выбранный интервал времени традиционно принято использовать коэффициент линейного тренда, определённый методом наименьших квадратов и характеризующий

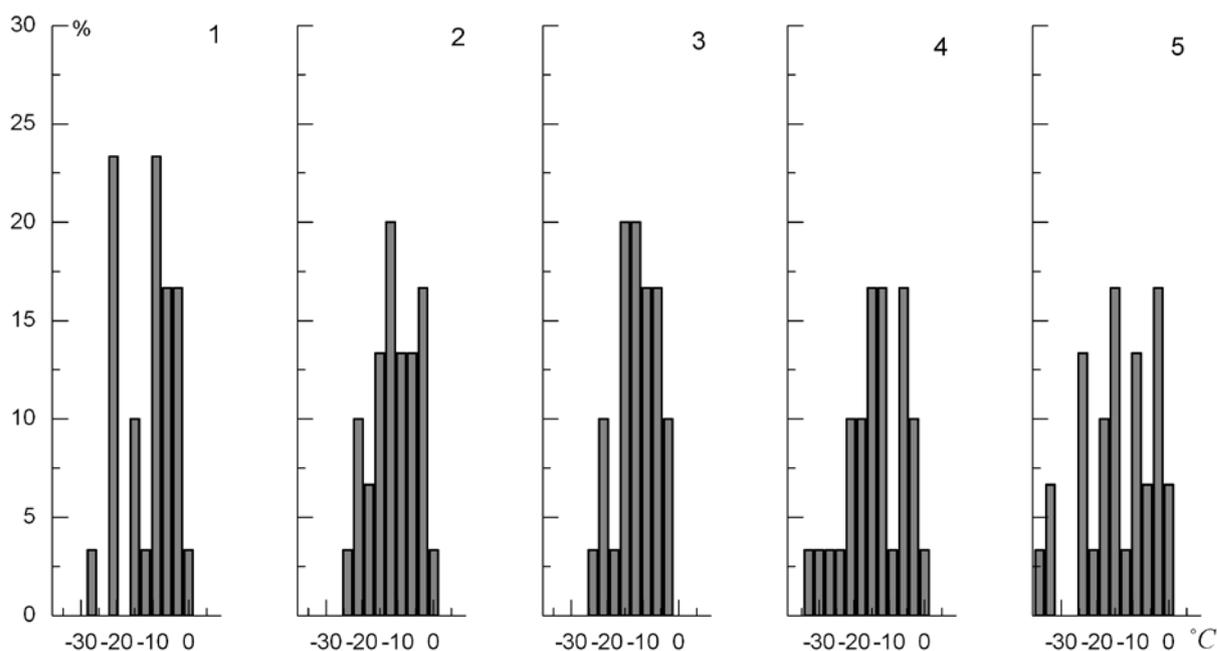


Рис. 5. Распределение минимальной температуры воздуха для 1-5 января по 30-летнему ряду (1961-1990 гг.).

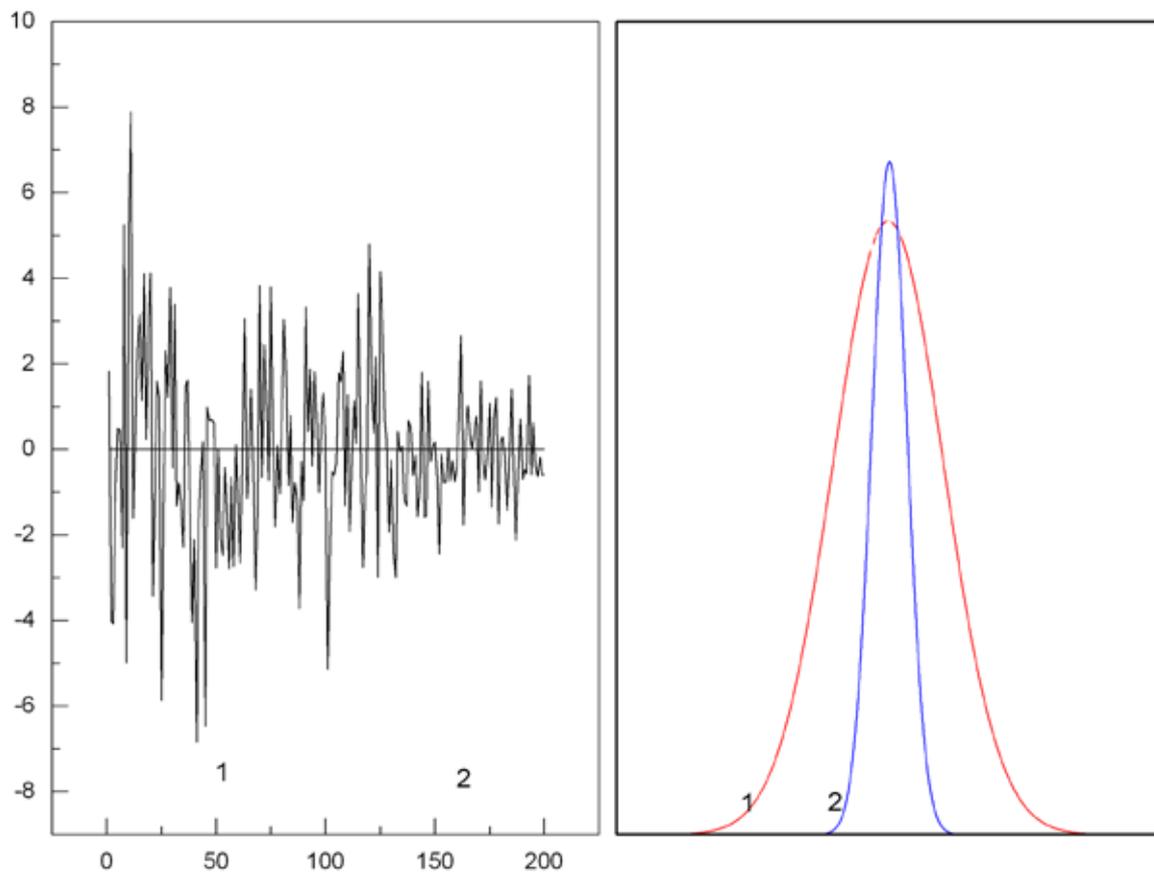


Рис. 6. Модельный ряд с изменением формы распределения при сохранении среднего.

среднюю скорость изменения климатической переменной [2]. Но такой подход не отражает полной картины климатических изменений. Выше сказано, что изменения экстремальных значений в ряду какой-либо величины могут происходить иначе, чем средних. На рис. 6 приведен модельный ряд, среднее значение в котором остается неизменным для первой и второй половины. Угловый коэффициент линейной регрессии равен нулю. Если предположить, что ряд представляет собой значения температуры воздуха, то, в соответствии с приведенным определением, можно говорить об отсутствии долгосрочных изменений. Но изменилось распределение температуры: повысились минимальные и понизились максимальные значения. В реальности изменения в характере распределения могут оказаться более сложными (например, несимметричными относительно среднего). Пример показывает, что слабые изменения среднего значения параметра или их отсутствие могут не нести информации об изменениях экстремальных значений. Важно, что небольшие изменения средних значений могут сопровождаться значительным изменением экстремумов (отклик на «хвостах» может быть иным).

Возможным методом оценки экстремальности климата является использование квантильной регрессии. Хотя метод разработан ещё в 1980-х [4], он редко присутствует в университетских курсах математической статистики. Соответствующий модуль отсутствует в большинстве статистических пакетов. Реализация метода возможна в R (пакет «*quantreg*») и коммерческих

продуктах Matlab, Stata и др. Обычная регрессия предполагает, что среднее переменной y линейно зависит от регрессора x : $y_i = ax_1 + b$. Коэффициенты a и b находятся из условия минимизации суммы квадратов разности:

$$\sum (y_i - \hat{y})^2 = \min$$

В квантильной регрессии уравнение регрессии для квантиля τ то же, но ищется минимальное значение функции:

$$\sum w|y_i - \hat{y}| = \min, \text{ где } w = \begin{cases} \tau, & \text{при } \hat{y}_i < y \\ 1 - \tau, & \text{при } \hat{y}_i \geq y \end{cases}$$

Уравнение решается методами линейного программирования. В отличие от обычного метода наименьших квадратов, квантильная регрессия является непараметрическим методом и менее чувствительна к выбросам в исходных данных (модуль разности вместо её квадрата). На рис.6 показаны тренды для ряда квантилей средней температуры и тренд, полученный методом наименьших квадратов для апреля и октября в г. Мурманске. При таком анализе исследуется динамика средней и крайних градаций, что важно для оценки изменений температуры в сторону большей или меньшей экстремальности (вариабельности) климата.

На рис. 8 даны линейные тренды квантильных регрессий минимальной и

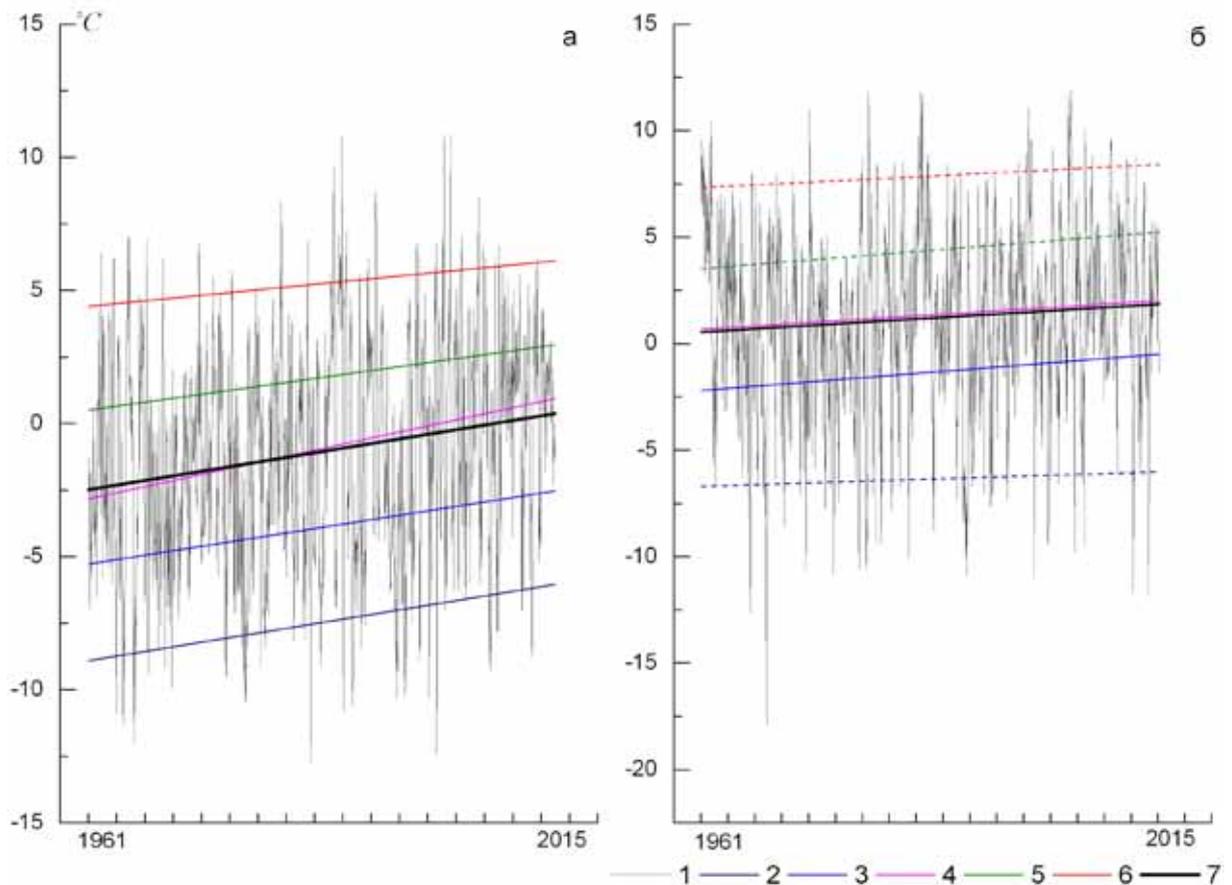


Рис. 7. Квантильные регрессии для апреля (а) и октября (б) в г. Мурманске: 1 – среднесуточные температуры, 2 – 0.05, 3 – 0.25, 4 – 0.50, 5 – 0.75, 6 – 0.95, 7 – линейная регрессия методом наименьших квадратов.

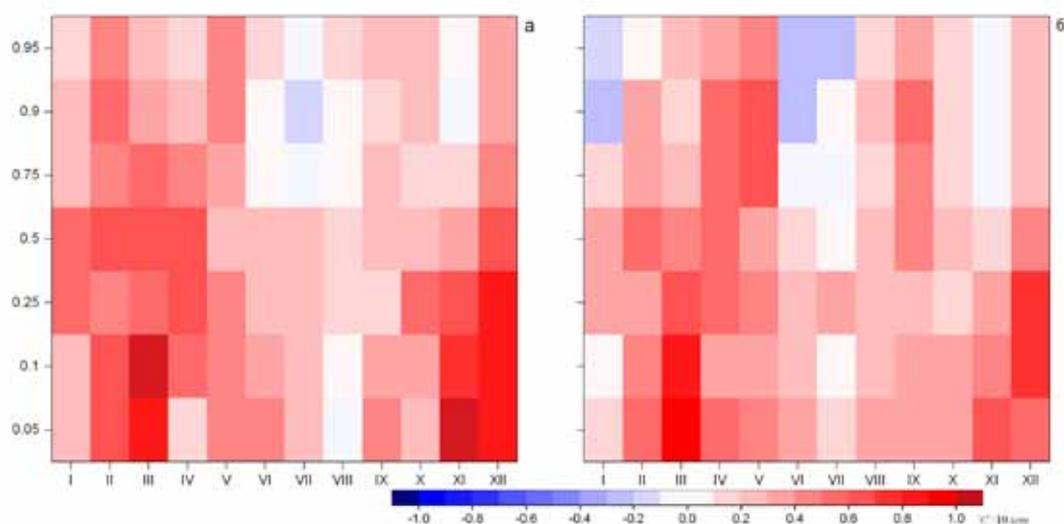


Рис. 8. Линейные тренды квантильных регрессий минимальной (а) и максимальной (б) температур в г. Мурманске в 1961-2015 гг.

максимальной температур в г. Мурманске в 1961-2015 гг. Этот интервал включает период 1961-1990 гг., который считается базовым при оценках изменений современного климата, и последние десятилетия с заметным потеплением. Во все сезоны наиболее низкие температуры имеют тенденцию к уменьшению: вероятность экстремально низких температур снижается. Меньшие по величине положительные тенденции видны и в рядах максимальных температур. Но для верхних квантилей (экстремально высокие температуры) они выражены слабо и в большинстве случаев статистически недостоверны.

Квантильный анализ показывает, что современное потепление в большей степени происходит не за счёт увеличения интенсивности положительных аномалий (положительные аномалии последних лет не рекордные и часто наблюдались в прошлом), а главным образом за счёт роста частоты при снижении интенсивности и частоты отрицательных. Этот факт следует привлечь для объяснения слабого отклика в динамике ряда природных процессов на очевидное потепление последних десятилетий. Действительно, скорость многих биологических процессов на Кольском п-ове ограничена недостатком высоких температур, в то время как наибольший рост наблюдается в минимальных температурах и нижних квантилях.

Список литературы

1. Булыгина О.Н., Коршунова Н.Н., Разуваев В.Н. и др. Изменчивость экстремальных климатических явлений на территории России // Тр. ВНИИГМИ-МЦД. 2000. № 187. С. 16-31.
2. Оценочный доклад об изменениях климата и их последствиях на территории РФ. Т. 1. Изменение климата. М.: Росгидромет, НИЦ «Планета», 2008. 230 с.
3. Яковлев Б.А. Климат Мурманской области. Мурманск: Кн. изд-во, 1961. 200 с.
4. Koenker R., Bassett G., Regression quantiles // *Econometrica*. 1978. N 46. P. 33-50.

МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАСТЕРЕЗИСОВ В КИМБЕРЛИТАХ

Иванов А.С.

АК «АЛРОСА», Мирный, IvanovAS@alrosa.ru

Кимберлитовые породы являются основной рудой для извлечения алмазов. Формирование кимберлитовых пород происходило на нашей планете сотни миллионов лет тому назад. Выбросы мантийных пород с кристаллами алмазов из жерла кимберлитовых трубок происходили импульсивно и длительное время, которое исчисляется сотнями тысяч лет [7]. Кимберлитовые трубки образно можно считать сверхглубокими скважинами, которые пробурены природой с дезинтеграцией мантийных пород и смешиванием их с породами коры.

Находки в кимберлитах неизменных мантийных пород (мантийных ксенолитов) редки, но они как раз и несут основную информацию о совместной кристаллизации порообразующих и акцессорных минералов (минеральном парагенезисе). Если эти мантийные ксенолиты содержат алмазы, то эти парагенезисы называют алмазоносными. В кимберлите неизменные мантийные ксенолиты встречаются редко. Чаще в кимберлитовых трубках находят мантийные ксенолиты эклогитовых парагенезисов, которые более стойки к процессам выветривания, чем мантийные ксенолиты перидотитовых разностей. На основании находок мантийных ксенолитов с алмазами и без них разработаны классификации ксенолитов – алмазоносных и неалмазоносных.

Определить, какие минералы росли вместе на глубине более 100 км, с алмазами или без них, можно математическим путем, привлекая статистический анализ базы данных минералов из кимберлитов. Для этого необходимо определить химические составы основных кимберлитовых минералов из представительного числа образцов. К таким минералам необходимо относить порообразующие и акцессорные: пироксены, оливины, пиропы, пикроильмениты, хромшпинелиды [4]. Затем следует разбить на кластеры каждый минеральный вид (порообразующие и акцессорные), определить среднее значение и частоты встречаемости кластеров в различных кимберлитовых разновидностях (пробах). Затем методами групповой и парной корреляции между частотами встречаемости кластеров объединить группы с наибольшими корреляционными положительными связями. Так можно вычислить парастерезис (совместное обнаружение) ряда акцессорных минералов пиропов, хромшпинелидов и пикроильменитов с определенными формами алмазов и их цветами фотолюминесценции для основных кимберлитовых полей ЯАП [2]. К сожалению, нет данных о полных химических составах пироксенов и оливинов по целому ряду кимберлитовых трубок ЯАП, по которым есть определения составов акцессорных минералов – ИМК (ин-

дикаторных минералов кимберлитов). За последние годы удалось проанализировать минералы из десятков кимберлитовых трубок на территории Республики Ангола, которые представлены пироксенами и группой ИМК – пиропами, пикроильменитами, хромшпинелидами.

Статистическим анализом удалось установить высокую значимую положительную корреляцию для частот встречаемости определенных кластеров составов пироксенов и низкохромистых пиропов. Границы кластерных областей составов трех пар парастерезисов низкохромистых пиропов и пироксенов показаны на бинарных диаграммах их составов (рис. 1). Для пироксенов на диаграммах показаны значения оксидов Cr, Ca, Mg и Al, для пиропов Ca, Cr, Ti и Na. В табл. 1 и на рис. 2 даны средние кластерные значения трех пар парастерезисов пироксенов и пиропов кимберлитовых тел Анголы.

Таблица 1. Составы трех пар парастерезисов кластерных групп пиропов и пироксенов.

ПАРЫ	1		2		3	
Элементы	Пироксен 1	Пироп 1	Пироксен 2	Пироп 2	Пироксен 3	Пироп 3
Na ₂ O	2.55	0.00	3.75	0.02	4.60	0.07
MgO	14.95	20.31	13.81	19.78	12.98	20.92
Al ₂ O ₃	1.46	21.65	3.01	22.34	4.11	22.16
SiO ₂	54.33	41.92	54.58	41.79	55.32	42.16
CaO	19.99	4.51	17.30	4.27	15.92	4.31
TiO ₂	0.16	0.78	0.19	0.14	0.22	0.15
Cr ₂ O ₃	2.73	1.01	3.65	1.57	3.54	1.86
MnO	0.07	0.28	0.08	0.43	0.10	0.40
FeO	2.41	9.35	2.46	9.54	2.66	7.93
Сумма	99.55	99.95	98.82	99.89	99.44	99.96

Определены частоты встречаемости этих групп минералов в ряде кимберлитовых тел Анголы, между ними в трех парах вычислена высокая положительная корреляция (рис. 3), построены графики частот встречаемости во всех парах минеральных парастерезисов. Внизу рис. 3 приведены расчеты РТ параметров кристаллизации трех пар парастерезисов пироксенов и пиропов.

На основании перечисленных статистических методов можно определить, с какими составами пироксенов росли в мантии какие составы пиропов:

1. Для низкохромистых пиропов (1-я пара) с повышенным Ti статистически определяется парастерезис с моноклинным пироксеном с низкими Cr и Na, но повышенными Ca и Mg по сравнению с двумя другими.

2. Для составов низкохромистых пиропов (2-я пара) с низким Ti статистически определяется парастерезис с моноклинным пироксеном с более высокими Cr и Na, но более низкими Ca и Mg, чем для высоко Ti пиропов.

3. Для низкохромистых пиропов с низким Ti и повышенным Na (область составов включений в алмазе [1]) определяется парастерезис с моноклинным пироксеном с самыми высокими Cr и Na, но самыми низкими Ca и Mg, чем для двух других пар составов пиропов.

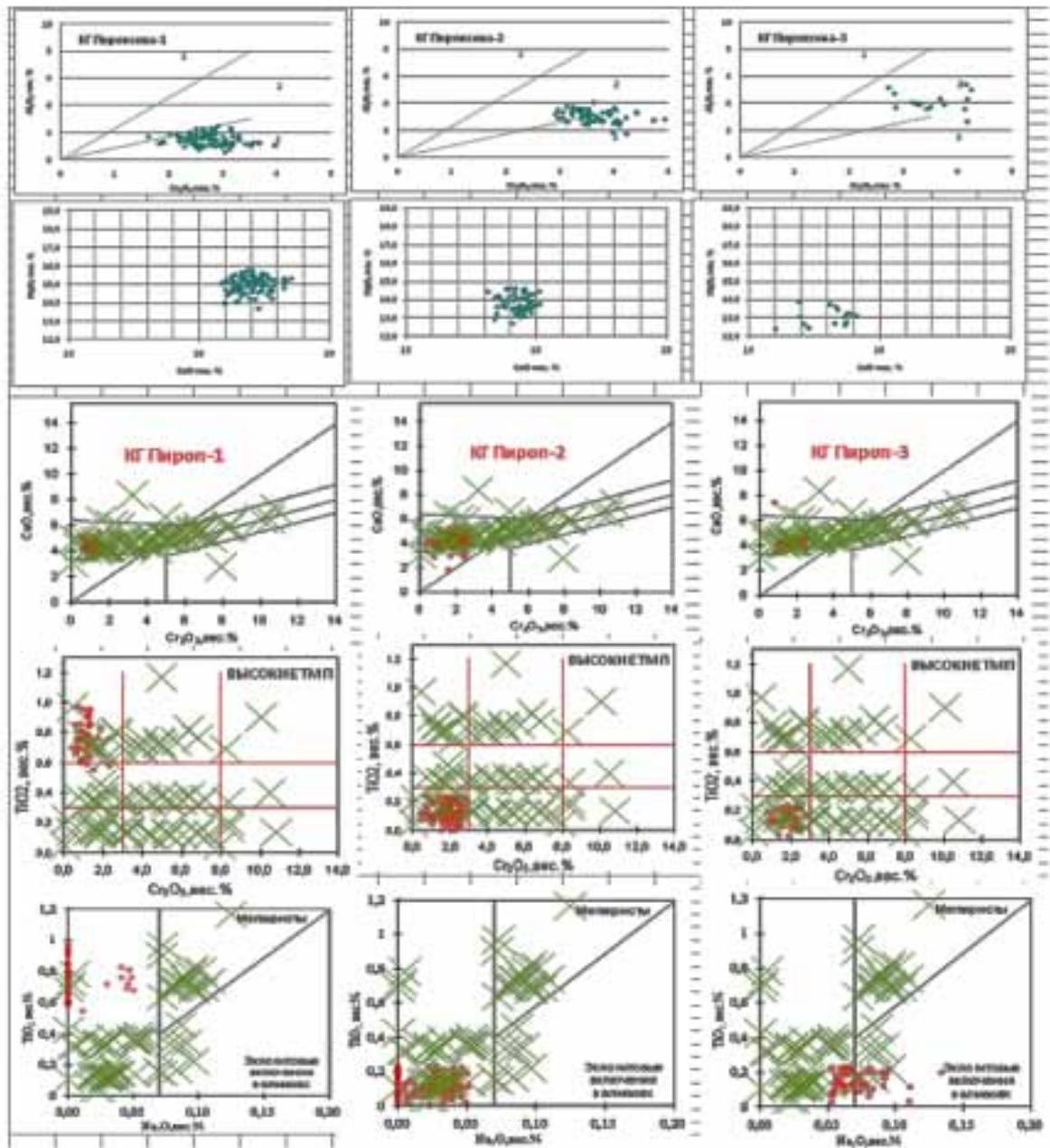


Рис. 1. Составы трех пар парастерезисов на бинарных диаграммах (пироксенов – сверху, зеленые точки; пиропов – внизу, красные точки). Большими крестами даны средне кластерные значения базы данных пиропов.

4. По расчетам РТ параметров первые две пары парастерезисов расположены в алмазоносном окне на трех основных ступеньках Р, но на низких границах Т от 800 до 1000 °С. Ni в этих пиропов должно быть 30-45 ppm. Только 3-я пара минеральных парастерезисов (из области включений в алмазах пиропов) характеризуется Т > 1000 °С. Из этого следует, что Ni в таких составах должно быть 45-75 ppm. Содержания Ni в пиропов трех минеральных пар необходимо проверить, так как они предположительные.

Автор благодарит С.А. Прокопьева за обсуждение методики и С.И. Костровицкого за обсуждение статьи.

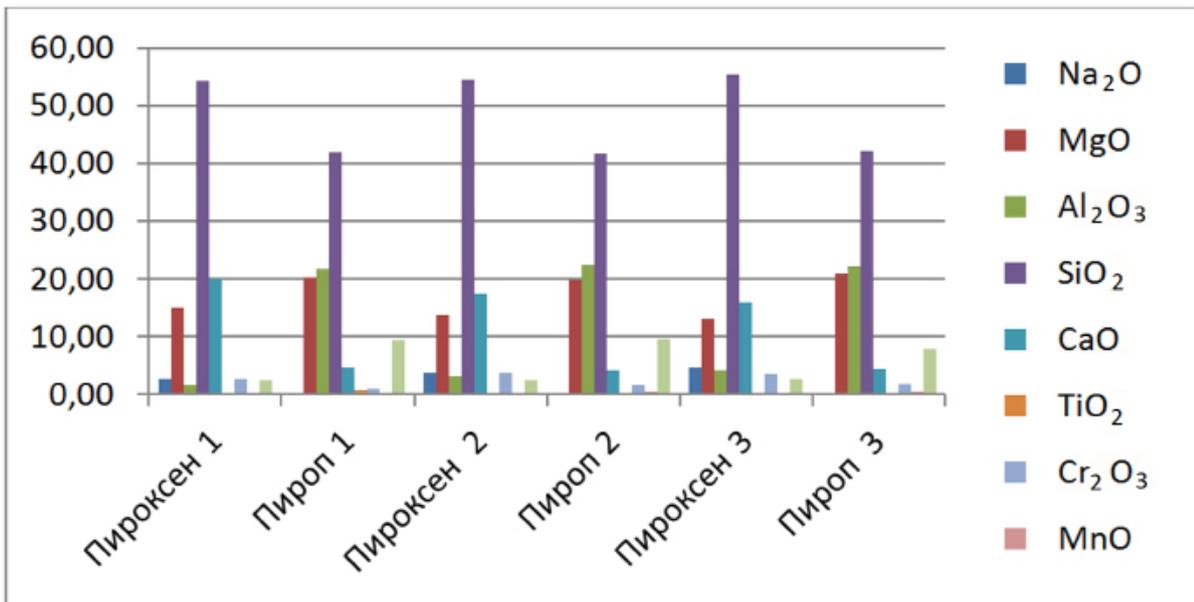


Рис. 2. Гистограммы трех пар парастерезисов низкохромистых пиропов и пироксенов.

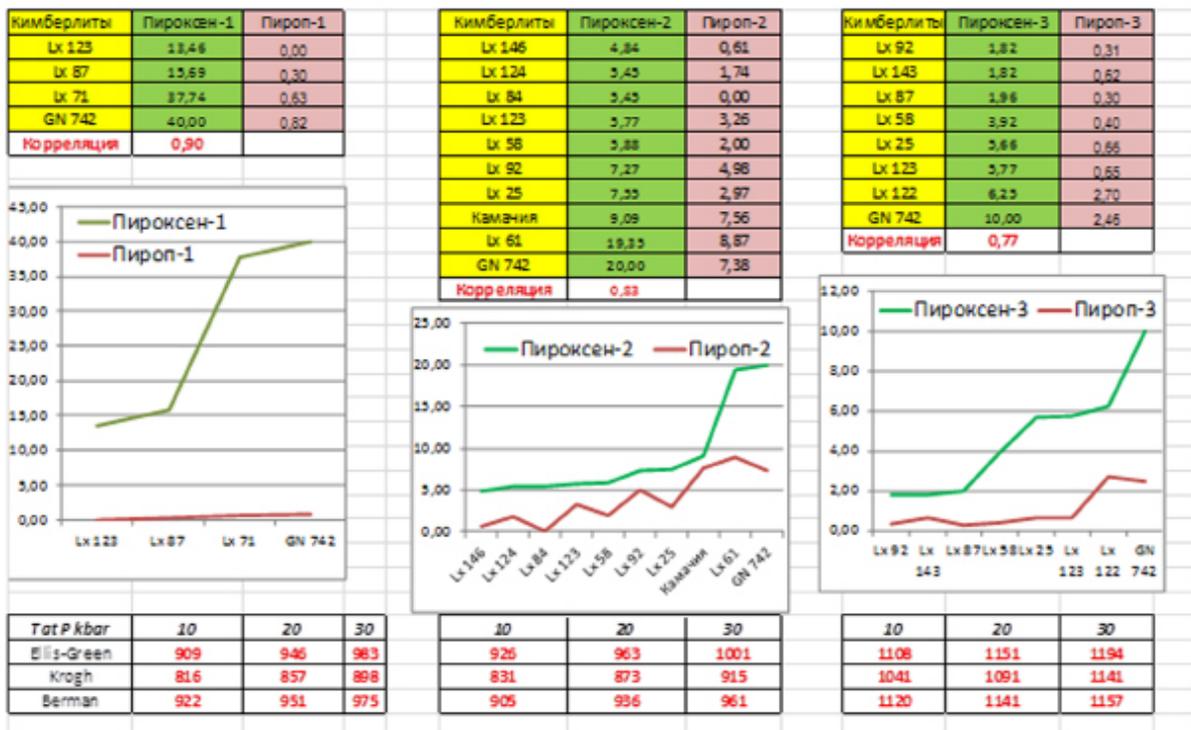


Рис. 3. Диаграммы частот встречаемости трех пар минеральных парастерезисов (пироксен – пироп) в представительных пробах из кимберлитовых трубок Анголы.

Список литературы

1. Герни Дж.Дж., Мур Р.О. Геохимическая корреляция между минералами кимберлитов и алмазами кратона Калахари // Геология и геофизика. 1994. № 3. С. 12-24.
2. Иванов А.С., Помазанский Б.В. О зависимости между частотами встречаемости кластерных групп составов МСА (пироп, пикроильменит), габитусных форм, цвета фотолюминесценции алмазов, продуктивности кимбер-

- литов на МСА и алмазы // Тр. XIII Всерос. (с межд. уч.) Ферсмановской научн. сессии. Апатиты: Изд-во К & М, 2016. С. 169-181.
3. Иванов А.С. Новый критерий алмазности кимберлитов // Тр. XII Всерос. (с межд. уч.) Ферсмановской научн. сессии. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 268-270.
 4. Иванов А.С. Методика статистической обработки составов типоморфных минералов кимберлитовых трубок при поисках алмазов в Якутии // Прикладная геохимия. Вып. 5. М.: Наука, 2005.
 5. Иванов А. С. Статистическое сравнение составов минералов-спутников алмазов на разных уровнях вероятности и его прогнозно-поисковое значение // Вопросы методики прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. Мирный: АК «АЛРОСА», 2004. С. 247-253.
 6. Квасница В.Н., Мацюк С.С., Вуйко В.И. О парагенетической связи алмаз – гранат // Минер. журнал. 1984. № 5. С. 23-34.
 7. Соболев Н.В. О минералогических критериях алмазности кимберлитов // Геология и геофизика. 1971. № 3. С. 70-80.
 8. Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlites and xenoliths // J. Geol. 1975. V. 83. N 5. P. 589-607.

МАССООБМЕН ЗАГИПСОВАННЫХ ТРЕЩИНОВАТО-ПОРИСТЫХ ПОРОД С ПОДЗЕМНЫМИ ВОДАМИ

Лебедев А.Л.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва,
aleb.104a@yandex.ru

Для конечно-разностного моделирования массообмена в массивах за-гипсованных трещиновато-пористых пород с подземными водами разработа-на методика расчета коэффициентов фильтрации в блоках сеточной модели (k_x, k_y). Значения k_x и k_y определялись с учетом доминирующей формы переноса (конвекцией или поперечной гидродисперсией), согласно которой растворяет-ся наибольшее количество гипса. Эта методика использована при моделиро-вании профильной фильтрации в загипсованных породах основания плоти-ны Н.-Кафирниганского гидроузла. Установлено, что при фоновых условиях фильтрации за расчетный период (100 лет) формируется зона выщелачивания гипса в области расположения понура и завесы. За это время суммарный рас-ход потока в нижнем бьефе может увеличиться не более чем на 10-15 %.

Введение. В районах распространения гипса изменения природных условий, связанные с техногенным воздействием на геологическую среду, часто приводят к интенсификации массообмена и, вследствие этого, к уве-личению проницаемости и пористости пород. Время изменения фильтра-ционных параметров может быть соизмеримо со сроками строительства и эксплуатации инженерных сооружений. Особенно остро проблема проявля-ется при гидротехническом строительстве, т.е. в условиях, когда процессы растворения и выщелачивания гипса могут привести к уменьшению филь-трационной устойчивости пород. Наименее устойчивыми считаются загип-сованные породы.

Исследование массообмена в массивах пород обычно проводится их раз-ложением на более простые составляющие (уровни, масштабы). В массивах трещиноватых загипсованных пород последовательность уровней с объек-тами изучения может иметь вид [3]: элемент поверхности или объема блока, трещина, совокупность трещин, массив. Изучение выделенных объектов на низких уровнях представляет собой гидрогеомиграционную схематизацию для построения геомиграционной модели массива и выбора методики мо-делирования. На заключительном этапе используются результаты конечно-разностного моделирования для профильного или планового характера по-тока. В этом случае расчет коэффициентов фильтрации в блоках сеточной модели (k_x, k_y), выполняется с учетом выноса массы растворенного гипса.

Теоретические предпосылки. Закономерности условий залегания гип-са определены главным образом для районов развития карста. В трещинова-тых загипсованных породах гипс заполняет трещинное пространство между

блоков в виде прослоев и (или) поровый объем блоков. Фильтрация осуществляется главным образом в трещинах, сформированных по контактам прослоев со стенками блоков, а при дальнейшем растворении и вымыве (или при их отсутствии) – в трещинном пространстве между блоков. В результате схематизации процессов растворения и выщелачивания гипса в расчетных блоках модели определяются соизмеримость массовых потоков растворенного гипса в блоках пород и трещинах, скорость выноса массы из блоков в трещины относительно скорости растворения стенок прослоя, а также длина пути насыщения раствора гипсом. Т.е. временные шаги и размеры блоков сеточной модели выбираются так, чтобы процессы растворения гипса в них можно было представить как равновесные.

При составлении моделей массообмена и определении кинетической значимости процесса используются параметры диффузионной кинетики и кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих на реакционной поверхности минералов. С помощью критериальных уравнений теории подобия можно переносить параметры диффузионной кинетики в уравнения массопереноса и рассчитывать протекание процесса в заданных условиях. Но такой подход имеет существенные ограничения [3]: моделирование массообмена возможно только для условий, в которых его скорость контролируется скоростью транспорта реагентов или продуктов гетерогенных химических реакций, то есть в области диффузионного режима; необходимы эксперименты для определения параметров диффузионной кинетики массообмена, так как они зависят от вязкости, минерализации, температуры раствора, скорости потока, проницаемости и пористости пород и т.д.; применение теории подобия при анализе сложных систем (в частности, систем вода-порода) наталкивается на принципиальные трудности, связанные с большим набором критериев подобия, многосторонностью связей, масштабными переходами и т.д.

При другом подходе к составлению моделей массообмена параметры кинетики гетерогенных химических реакций переносятся в уравнения массопереноса без изменений. В этом случае могут быть выделены области с различными режимами растворения (диффузионным, кинетическим и диффузионно-кинетическим). При выделении таких областей упрощается составление и реализация моделей массообмена. Так как при известном режиме учитывается только самая медленная стадия растворения (например, скорость собственно гетерогенных химических реакций при кинетическом режиме и скорость транспорта реагентов и (или) продуктов этих реакций – при диффузионном). Границы областей режимов массообмена оцениваются по критериям, составленным на основе решений уравнений конвективной диффузии и теории диффузионной кинетики гетерогенных химических реакций. Именно этот подход используется в данной работе. Ниже даны основные результаты изучения процесса массообмена загипсованных трещиновато-пористых пород с подземными водами от уровня единичной трещины до массива пород.

Схема растворения загипсованных пород подземными водами на поверхности и в объеме блока

На поверхности [1]:

$$R_s = dC/dt = k_e \xi S (C_m - C)/V$$

где R_s – скорость реакции растворения; k_e – коэффициент скорости растворения; C_m , C – концентрации ионов Ca^{2+} – равновесная и на момент t ; V – объем раствора; ξ – фактор шероховатости ($\xi = S'/S$, S' – площадь удельной поверхности); S – площадь геометрической или видимой поверхности растворения. Температурная зависимость величины k_e соответствует уравнению Аррениуса. C_m рассчитывается с учетом комплексообразования для данного химического состава подземных вод.

В объеме с учетом увеличивающейся толщины выщелоченного слоя [4]:

$$R = V^2 dC/dt = D \rho n S^2 (C_m - C)/(C - C_o)$$

где R – скорость выщелачивания; D – коэффициент диффузии реагентов и продуктов растворения гипса в поровом пространстве; $C_o = 0$ ($t=0$); ρ – плотность гипса; n – пористость породы (без гипса), в которой гипс первоначально заполняет все поры, т.е. его плотность в породе – ρn .

Если внутреннее пространство блоков сформировано из нескольких областей, например, с повышенным и фоновым значениями общей пористости породы за счет процесса доломитизации кальцитового цемента в периферийных частях блоков, то скорость выщелачивания гипса из порового пространства блоков определяется двумя стадиями: скоростью выщелачивания из области доломитизации и – из области с фоновыми значениями доломита (или кальцита).

Массоотдача единичной трещины, стенки которой сложены гипсом [5], рассчитывается на основе модели, согласно которой трещина представляема в виде щели с параллельными гладкими стенками. Система уравнений, описывающая массоотдачу такой щели при ламинарном течении потока, состоит из уравнения баланса массы для элемента внутреннего пространства трещины с граничными условиями

$$\begin{aligned} D \partial^2 C / \partial y^2 = u y \partial C / \partial x, \quad \partial C / \partial y(x, 0) = 0, \\ C(0, y) = C_o, \quad D \partial C / \partial y(x, b) = -k_e (C_m - C(x, b)) \end{aligned}$$

и уравнения баланса массы для элемента трещины определенной длины

$$q \partial C / \partial x + \partial (b C_b) / \partial t = \alpha (C_m - C) = \rho \partial b / \partial t$$

где u – скорость потока; D – коэффициент диффузии реагентов и продуктов реакции растворения гипса во внутреннем пространстве трещины; q – единичный расход потока; b – раскрытие ($2b$ – ширина трещины), α – коэффициент массоотдачи; C_b – средняя по расходу концентрация растворенной породы; x , y – координаты по направлению потока и перпендикулярно ему. По результатам аналитического решения и численного исследования этой системы рассчитывается C для любой точки внутреннего пространства трещины.

Согласно [3], в условиях фильтрации основного потока, т.е. при раскрытиях трещин < 0.02 см и скорости течения в них подземных вод $\leq 10^{-4}$ м/с, массоотдача трещин массивов, сложенных гипсом, контролируется кинетическим или диффузионно-кинетическим режимами, а длина пути насыщения раствора гипсом может достигать 1 м. При постоянной скорости потока температура и раскрытие влияют на массоотдачу таких трещин сильнее, чем параметры кинетики растворения гипса и коэффициент диффузии.

Массоотдача систем трещин [3]. Расчетная схема может быть составлена на основе модели массоотдачи совокупности систем трещин с усредненными параметрами трещиноватости. Например, при трех взаимно перпендикулярных системах трещин с параллельными гладкими стенками и одинаковым раскрытием b , $n_T = 3b\Gamma$, где n_T – трещинная пористость и Γ – густота трещиноватости. При фильтрации в подобных условиях коэффициент массоотдачи элемента массива (β) – функция густоты трещиноватости и коэффициента массоотдачи единичной трещины ($\beta = 2\sum_g \alpha_g \Gamma_g$ [5]).

Расчетный алгоритм массы растворившегося гипса M для блока сеточной модели основан на параметрах массоотдачи элемента массива загипсованных пород, которые могут быть получены с помощью результатов миграционных опытов в полевых условиях. Если при расчетах M предполагается использование только параметров равновесия реакции растворения гипса, то для элемента массива на основе усредненных параметров трещиноватости устанавливается зависимость пористости пород от их проницаемости. В этом случае при моделировании на сеточной модели основного объема миграционного потока в массивах трещиноватых загипсованных пород минимальные линейные размеры расчетных блоков должны быть ≥ 5 м. С учетом параметров равновесия и кинетики (при расчетах M) определяются значения β .

Массообмен в массивах загипсованных трещиновато-пористых пород с подземными водами [2]. Моделирование изменения фильтрационных параметров от растворения гипса проведено в профильной двумерной постановке, толщина профиля 1 м. Полагалось, что характерное время стабилизации поля скоростей фильтрации существенно меньше времени изменения поля проницаемости. Поэтому для поля проницаемости на некоторый момент времени решалась стационарная фильтрационная задача. Уравнение миграции записывается для переменной пористости, связанной с проницаемостью, в виде

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} = \frac{\partial(nC)}{\partial t} + R,$$

где R – поступление массы за счет растворения гипса, C – концентрация растворенного гипса, $j_i = -D_i(\partial C / \partial i) + vC$ – массовая скорость по координате i (x или y), D – коэффициент гидродинамической дисперсии, v – скорость фильтрации, определяемая из фильтрационной задачи, t – время. Фильтрационная задача определяется двумерным уравнением с проводимостью,

равной коэффициенту фильтрации, умноженному на единичную мощность (толщину профиля).

Решение уравнения миграции проводится расщеплением по физическим процессам с учетом применяемого способа моделирования на процессы трансформации и переноса [6]

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} = \frac{\partial(nC_T)}{\partial t}, \quad -R = \frac{\partial(nC_R)}{\partial t},$$

При этом для временного шага $\Delta t = t_{k+1} - t_k$ выполняются условия: $C_T(t_k) = C(t_k)$ – перенос (начальное условие); $C_R(t_k) = C_T(t_{k+1})$ – растворение (начальное условие); $C(t_{k+1}) = C_R(t_{k+1})$ – окончательный результат.

Под гидросооружением скорости фильтрации значительны. Можно полагать время стабилизации распределения концентраций много меньшим времени изменения пористости и проницаемости. Тем более, что вследствие высоких скоростей растворения гипса процесс происходит преимущественно в узкой зоне. Поэтому можно полагать первое уравнение переноса стационарным, а массообмен воды и породы и пересчет пористости и проницаемости проводить на втором шаге учета растворения. Источник массы R определяется на основе полученных ранее [1, 4] экспериментальных данных о скорости растворения гипса. Эти предпосылки позволяют рассчитывать поля напоров и скоростей фильтрации, а также поле концентраций растворенного гипса в стационарной постановке. Расчет k_x

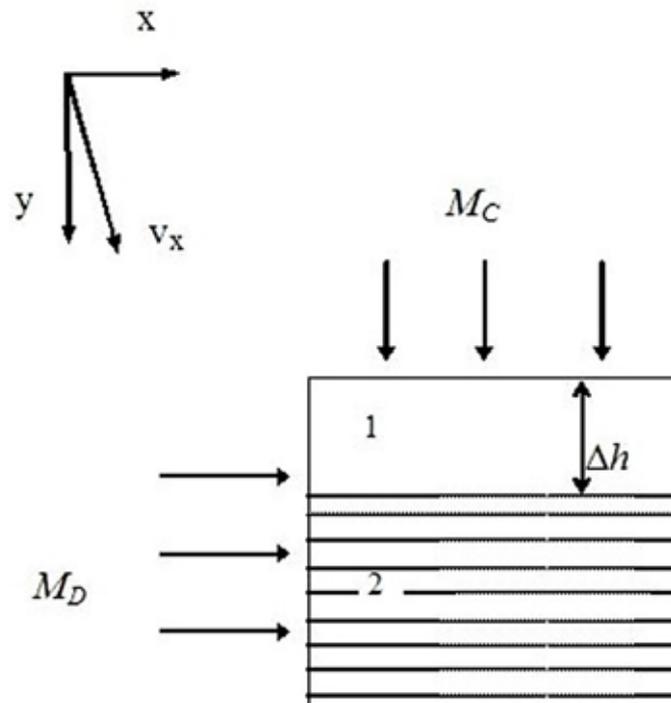


Рис. 1. Схема расчета k_x и k_y в блоках модели с учетом величины Δh : 1 – зона полного выщелачивания гипса из трещин (k_1, φ_1); 2 – зона загипсованных пород (k_2, φ_2). M_C – направление потока при конвективном переносе ($k_y \rightarrow \varphi = \varphi_1 + \varphi_2$); M_D – при поперечной дисперсии ($k_x \rightarrow 1/\varphi = 1/\varphi_1 + 1/\varphi_2$).

и k_y проводится через фильтрационные сопротивления двух зон: загипсованных пород и полного выщелачивания. Полученные k_x или k_y используются на следующем шаге моделирования. При пересчете проницаемости полагалось, что раскрытие трещины после растворения содержащегося в ней гипса не изменяется.

Зона полного выщелачивания в блоке модели определяется по наибольшему значению M_C и M_D (т.е. как наиболее неблагоприятный вариант, рис. 1). При конвективном переносе по оси Y

$$dM_C = q_y(C_m - C)dt$$

и дисперсионном по x

$$dM_D = D_T (\partial C / \partial y) dt$$

где dM_C – изменение массы в блоке, пропускающем по y единичный расход; dt – интервал времени для полного растворения гипса в элементе; C и C_m – текущая и равновесная концентрации растворенного гипса, dM_D – изменение массы в элементе за счет поперечной гидродисперсии; D_T – коэффициент поперечной гидродисперсии.

Расчет коэффициентов фильтрации выполняется на основании модели трещиноватой среды в виде ортогональных систем одинакового раскрытия (b) в пределах блока модели. Проницаемость такой среды для трех систем трещин можно определить как $k_{II} = b^3 \Gamma / 6$ ($k_{II} = k \gamma / g$, где k – коэффициент фильтрации; γ – коэффициент кинематической вязкости; g – ускорение силы тяжести). Представленные в работе положения схематизации массообмена загипсованных трещиновато-пористых пород с подземными водами использованы при моделировании профильной фильтрации в основании плотины Н.-Кафирниганского гидроузла. Использована схема двухпластового строения с более проницаемым верхним слоем ($k_1 = 0.25-1$ м/сут, $k_2 = 0.01-0.05$ м/сут).

Результаты моделирования показали, что при фильтрации ненасыщенных гипсом подземных вод через горизонтально залегающей слой загипсованных трещиновато-пористых пород выделяются две области последовательного протекания процесса выщелачивания гипса: на поверхности и внутри слоя. В первой области перенос осуществляется конвекцией и поперечной дисперсией, во второй – преимущественно конвекцией. За расчетный период (100 лет) выщелачивание гипса наиболее интенсивно протекает в области верхнего бьефа, на участках кровли слоя загипсованных пород, в пределах которых перенос осуществляется главным образом конвекцией. Увеличение расхода воды в нижнем бьефе незначительно $\approx 10-15$ %. В подобных условиях противофильтрационные мероприятия являются средством повышения надежности гидросооружения (а не защитой от фильтрационных потерь), как в случае фильтрации в основании проектируемой плотины Н.-Кафирниганского гидроузла.

Список литературы

1. Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015. № 9. С. 828-841.

2. Лебедев А.Л., Лехов А.В. Моделирование изменения проницаемости массива загипсованных трещиновато-пористых пород // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2011. № 3. С. 63-74.
3. Лебедев А.Л., Лехов А.В. Процесс массоотдачи загипсованных трещиноватых пород в подземных водах // Водные ресурсы. 1999. Т 26, № 3. С. 312-321.
4. Лебедев А.Л., Лехов А.В., Соколов В.Н. и др. Скорость выщелачивания гипса из порового пространства песчаников // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2003. № 5. С. 438-447.
5. Лехов А.В. Моделирование карстового процесса. Теоретическое исследование модели массопередачи трещин карстующихся пород // Инж.геология. 1981. № 4. С.70-79.
6. Мироненко В.А., Румынин В.Г. Проблемы гидрогеоэкологии. Т. 1. Теоретическое изучение и моделирование геомиграционных процессов. М.: Изд-во МГТУ, 1998. 611 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОН РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ НЕФЕЛИНОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Пушкин А.А., Римкевич В.С., Чурушова О.В.

ИГиП ДВО РАН, Благовещенск

В работе представлен процесс определения зон гетерофазных реакций путем определения минимума погрешностей аппроксимаций экспериментальных данных. Пробными функциями являются четыре закона: в кинетической зоне – степенной, в диффузионной – Авраами, экспоненциальный и Праута-Томпкинса. В качестве примера рассматриваются реакции гидрофторирования нефелинов Кольского п-ова фторидом и гидрофторидом аммония. Результат определения зон реакций согласуется с определением по традиционному критерию (величине энергии активации).

Фторидная технология переработки силикатного и алюмосиликатного сырья включает высокотемпературные стадии термообработки и пирогидролита. Чтобы избежать высоких температур, используется технологический процесс, называемый гидрометаллургией. Фторидная технология может осуществляться как в твердофазных реакциях, так и в ходе гидрометаллургии. Твердофазные реакции являются гетерофазными. Реакции в растворе могут быть гетеро- и гомофазными (в случае полной растворимости твердого реагента). Гомофазные реакции протекают по степенному закону $w = kC^m$ (1), где w – скорость реакции, C – концентрация, m – порядок реакции, k – константа скорости. В этом случае скорость реакции определяется столкновениями между частицами. Результат зависит от разницы энергии активированного комплекса и средней энергии частиц.

От столкновений зависит и скорость гетерофазной реакции. Если скорость реакции определяется столкновениями, то говорят, что она протекает в кинетической зоне и описывается степенной зависимостью. Гетерофазные реакции проходят в кинетической зоне, если диффузия молекул протекает быстро, а их взаимодействие проходит не очень быстро. Если диффузия протекает медленно, а химическое взаимодействие между молекулами протекает быстро, то определяющей является диффузия, то есть более медленная стадия. Таким образом, каждая из стадий гетерофазной реакции (диффузия и химическое взаимодействие между частицами) оказывает сопротивление реакции. Это величина, обратная её скорости. Следовательно, сопротивлением кинетической стадии для реакции 1-го порядка является величина, обратная её скорости $1/kC_A C_B$, а для диффузии – величина, обратно пропорциональная коэффициенту диффузии $1/(A \cdot D)$, где k и D – константа скорости и коэффициент диффузии, A – коэффициент, зависящий от удельной поверхности раздела фаз и толщины зоны контакта [1, 2]. Поэтому эффективное сопротивление гетерофазной реакции складывается из сопротивлений кинетической и диффузионной стадий: $\frac{1}{k_{эфф}} = \frac{1}{kC_A C_B} + \frac{1}{A \cdot D}$ (2).

Если $\frac{1}{kC_A C_B} \gg \frac{1}{A \cdot D}$, то скорость гетерофазной реакции определяется скоростью химического взаимодействия между молекулами веществ, то есть реакция протекает в кинетической зоне и зависимость скорости реакции от времени описывается степенной зависимостью. Если $\frac{1}{kC_A C_B} \ll \frac{1}{A \cdot D}$, то зависимость концентрации вещества от времени определяется диффузией, то есть реакция проходит в диффузионной зоне. При этом зависимость концентрации реакции от времени описывается одним из топохимических уравнений: уравнением Авраами $\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^m)$ (3), экспоненциальным $\alpha = 1 - \exp(-kt)$ (4) или Праута-Томпкинса $\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = -kt$ (5), где α – степень превращения вещества, остальные переменные имеют те же значения, что в (1) [3, 4].

Уравнение (2) показывает, что ход гетерофазной реакции определяется конкурирующими факторами: диффузией и химическим взаимодействием частиц в результате столкновений. Если они сопоставимы, реакция протекает в переходной зоне. Поэтому критерием протекания гетерофазной реакции между веществами А и В в переходной зоне является уравнение: $\beta \cdot f \sim kC_B$ (6), где $\beta = D/\delta$ – коэффициент массоотдачи фазы А, δ – толщина пограничного слоя, $f = S/V$ – удельная поверхность контакта двух фаз, S – площадь контакта зерен, V – объем зерна В. Когда коэффициент диффузии D , коэффициент массоотдачи β и константа скорости k не зависят от температуры, они представимы в виде зависимостей Аррениуса.

Представив D , β и k в виде зависимостей Аррениуса, разделим (6) на правую часть и посмотрим, как меняется с температурой выражение $\frac{\beta \cdot f}{kC_B} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\beta_0 \cdot f}{k_0 C_B} \exp\left(-\frac{E_D - E_A}{RT}\right) \right) \sim \left(-\frac{E_D - E_A}{RT^2}\right) \exp\left(-\frac{E_D - E_A}{RT}\right)$ (7). Производная положительна, если $E_A > E_D$, и отрицательна при $E_A < E_D$. В первом случае $(\beta \cdot f) / (kC_B)$ увеличивается с ростом T и наблюдается тенденция перехода в кинетическую область, то есть усиление роли столкновений и ослабление влияния диффузии на ход реакции. Во втором случае наблюдается тенденция перехода в диффузионную область. Таким образом, экспоненциальный член определяет температурную зависимость гетерофазной реакции. Но ее ход зависит не только от T , но и от других факторов, которые не обязательно зависят от T . В частности, зона реакции зависит от предэкспоненциальных множителей в зависимости Аррениуса для коэффициентов диффузии $D_0 = \beta_0 \cdot \delta$ и константы скорости k_0 , а также от удельной поверхности контакта двух фаз f , которая зависит от дисперсности.

Измельчение частиц приводит к увеличению фактора $\left(\frac{S}{\delta \cdot V}\right) \sim \frac{r^2}{r^{3/2}} \sim \frac{1}{r^{1/2}}$, что вызывает увеличение выражения слева в (7), то есть ослаблению роли диффузии и увеличению тенденции перехода в кинетическую зону. Следовательно, увеличение дисперсности приводит к усилению роли столкновений. Таким образом, гетерофазная реакция может определяться столкновениями молекул и диффузией. Традици-

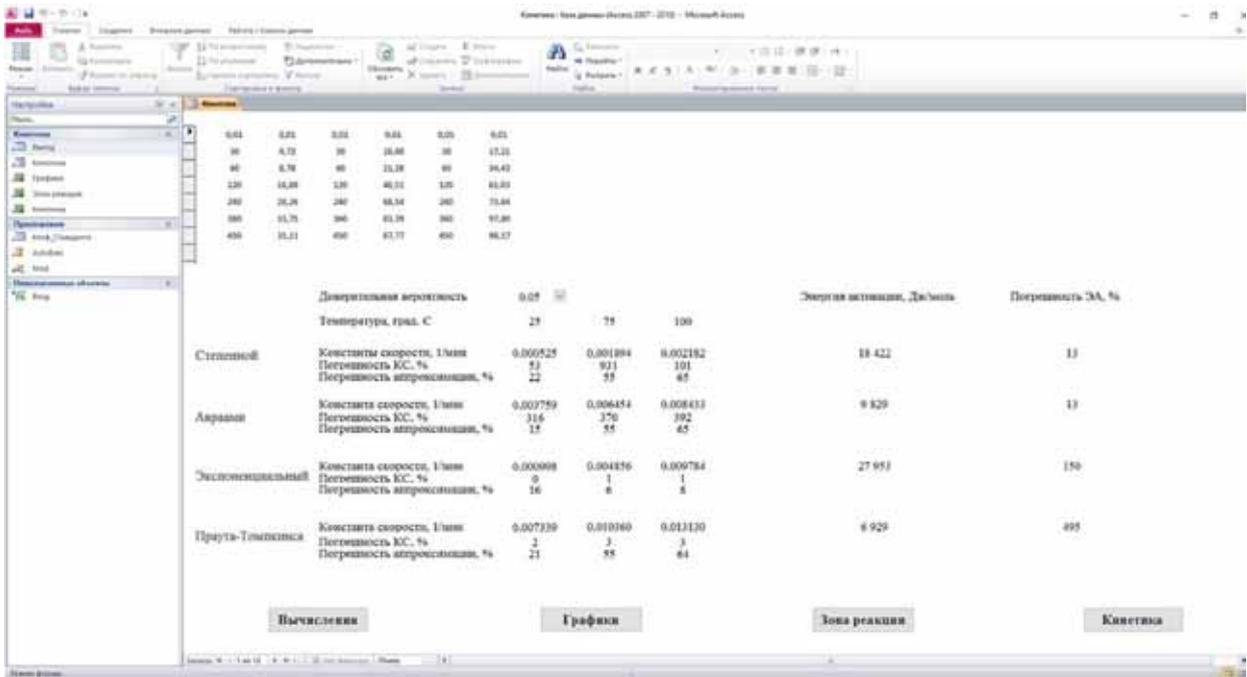


Рис. 1 Форма Кинетика с результатами расчетов кинетических параметров гидрофторирования нефелина водным раствором гидрофторида аммония

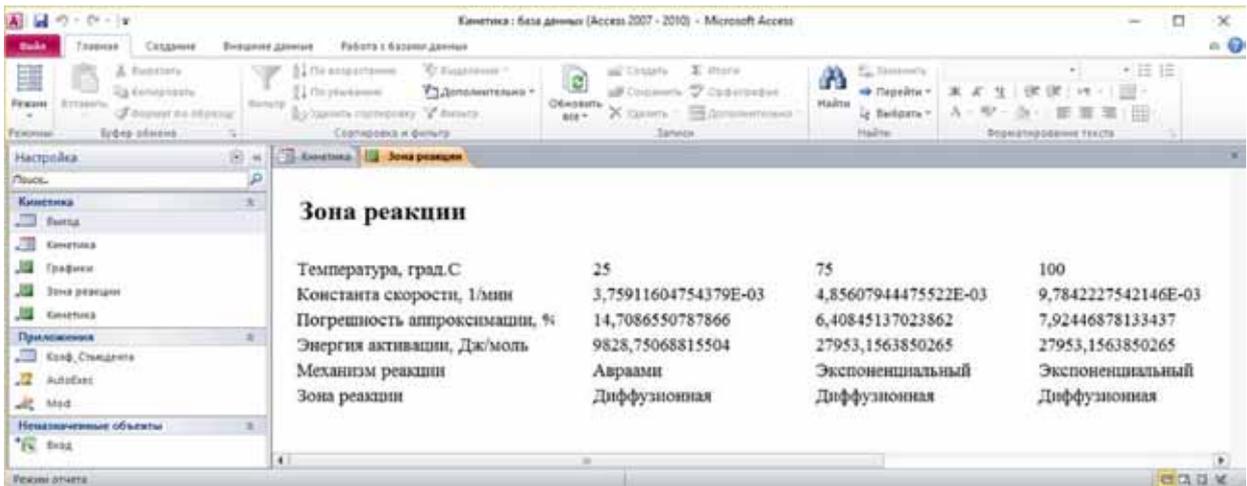


Рис. 2. Отчет Зона реакции с результатами расчетов кинетических параметров гидрофторирования нефелина водным раствором гидрофторида аммония.

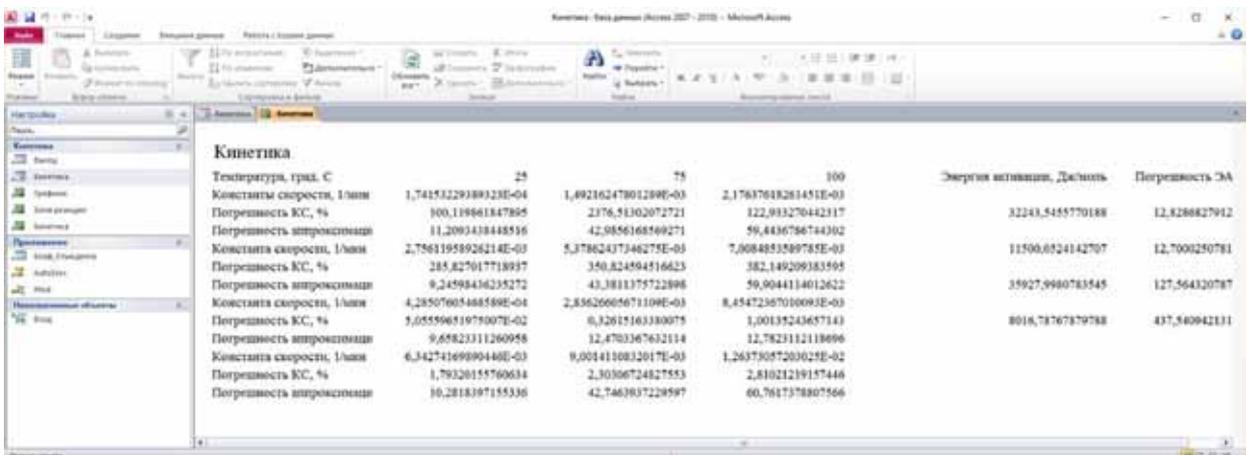


Рис. 3. Отчет Кинетика, содержащий полную информацию о кинетических параметрах реакции и погрешностях, включая погрешности аппроксимаций.

онным методом определения зоны реакции считается количественное сравнение энергий активации. Если энергия активации имеет величину меньше или порядка 20 кДж/моль, то реакция протекает в диффузионной зоне, если 50-200 кДж/моль – в кинетической [5]. Для решения вопроса о механизме реакции используем погрешность аппроксимации, которая оценивается по отклонениям экспериментальных точек от четырех пробных функций. В качестве количественной оценки используем:

$$Prec(f(x)) = \sqrt{\frac{\sum (c_i - f(x)|_{x=x_i})^2}{n}} \quad (8)$$

Расчеты проводились при помощи программы на основе Microsoft Access 2010 с использованием процедур vba. В данной работе даны результаты расчета реакций гидрофторирования нефелиновых концентратов Кольского п-ова. В качестве фторирующего реагента использовались фторид и гидродифторид аммония в виде водных растворов NH_4F или NH_4HF_2 с концентрацией 25 масс. %. Гидрофторирование осуществлялось при $T = 25, 75$ и 100 °С в течение 7.5 час.

На рис. 1 в окне Microsoft Access 2010 показана форма **Кинетика** с результатами расчёта кинетических параметров гидрофторирования нефелинового концентрата гидродифторидом аммония. Расчеты проводятся по четырем уравнениям: степенному, Авраами, экспоненциальному и Праута-Томпкинса с вычислением констант скоростей, энергий активации и погрешностей констант скоростей и энергий активации. Вычислялась также погрешность аппроксимаций экспериментальных данных по каждому из уравнений при каждой T (8). Считаем, что при данной T реакция описывается уравнением, дающим минимальную погрешность аппроксимации. Выбор параметров по минимуму погрешностей аппроксимации автоматизирован.

Результаты автоматического отбора представлены в отчете **Зона реакции**, который вызывается нажатием кнопки **Зона реакции**. Отчет содержит информацию только о том механизме реакции при данной T , который определяет реакцию при этой T и представлен на рис. 2. Вывод полной информации о кинетических параметрах, их погрешностях, включая погрешности аппроксимаций, из формы **Кинетика** производится в отчет **Кинетика**, показанный на рис. 3, нажатием кнопки **Кинетика** на форме **Кинетика**. Из каждого отчета данные стандартными средствами Microsoft Access экспортируются в файл формата rtf. Данные для обоих фторирующих реагентов из отчетов **Зона реакции** представлены в табл. 1 и 2. Обе реакции протекали в диффузионной зоне. При $T = 25$ °С – в соответствии с уравнением Авраами, при $T = 75$ и 100 °С – по экспоненциальному закону. Несмотря на различные механизмы протекания реакций при разных T , наблюдается монотонное возрастание констант скоростей обеих реакций с ростом T . Константы скоростей первой реакции в 1.5-2 раза больше, чем второй, а энергии активации меньше, т.е. реакция с гидродифторидом аммония протекает легче.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции гидрофторирования нефелинов Кольского п-ова гидрофторидом аммония.

T, °C	25	75	100
Константа скорости, 1/мин	0.003759	0.004856	0.009784
Погрешность аппроксимации, %	14.7	6.4	7.9
Энергия активации, кДж/моль	9.8	28.0	
Механизм реакции	Авраами	Экспоненциальный	
Зона реакции	Диффузионная		

Таблица 2. Кинетические параметры реакции гидрофторирования нефелинов Кольского п-ова фторидом аммония.

T, °C	25	75	100
Константа скорости, 1/мин	0.002756	0.002836	0.008455
Погрешность аппроксимации, %	9.2	12.5	12.8
Энергия активации, кДж/моль	11.5	35.9	
Механизм реакции	Авраами	Экспоненциальный	
Зона реакции	Диффузионная		

Определение зоны реакций как диффузионной удовлетворительно согласуется с традиционным критерием [5]. Несмотря на быстроту автоматизированного определения механизма и зоны реакции, у метода есть недостатки. Так, в обеих реакциях при $T = 25$ °C реализуется механизм Авраами, который действительно имеет минимальные погрешности аппроксимаций при данной T. Но если обратить внимание на погрешность вычисления констант скоростей, то они в случае Авраами при данной T составляют сотни процентов. Экспоненциальный метод при чуть больших погрешностях аппроксимаций имеет погрешности констант скоростей всего несколько процентов. При таких погрешностях определения констант скоростей по Авраами его нельзя использовать. Экспоненциальный закон удовлетворяет обоим условиям, в том числе при этой T. Фактически механизмом реакции должен быть экспоненциальный.

Зона реакций в обоих случаях является диффузионной, т.е., лимитирующим процессом является диффузия. Но она протекает в этих случаях по-разному. При экспоненциальном законе она протекает настолько медленно, что зародыш, образовавшийся на поверхности, успевает превратиться в продукт реакции. При законе Авраами разность скоростей диффузии и химической реакции не так велика. Прежде, чем зародыш превратится в продукт, успевают образоваться новые зародыши. Такой процесс соответствует гетерофазной реакции в состоянии более близком к переходной области. Экспоненциальный закон напоминает пуассонов, для которого вероятность появления 0 событий в момент времени t равна $\exp(-k_{эфф}t)$, где $k_{эфф}$ – параметр Пуассона [6]. В случае гетерофазной реакции полезным исходом является появление частицы продукта. Тогда вероятность отсутствия полезного исхода равна $\exp(-k_{эфф}t)$. Вероятность полезного исхода, то есть образования хотя бы одной частицы продукта, равна $1 - \exp(-k_{эфф}t)$, что и дает экспоненциальный закон (4).

Рассмотрим подробнее уравнение Авраами. Преобразуем выражение под экспонентой, прибавив и отняв $k_{эфф}t$. После преобразований получим:

$$\begin{aligned} \exp(-k_{эфф}t^n) &= \exp(-k_{эфф}t^n + k_{эфф}t - k_{эфф}t) = \exp(-k_{эфф}t + k_{эфф}t(1 + t^{n-1})) = \\ &= \exp(-k_{эфф}t + k_{эфф}ts) = \exp(-k_{эфф}t) * \exp(k_{эфф}ts) \end{aligned} \quad (9)$$

где $s = 1 - t^{n-1}$ – функция распределения вероятностей образования зародышей во времени, определяемая столкновениями частиц. Формула (9) напоминает производящую функцию обобщенного распределения Пуассона [6]. В данном случае функция s описывает вероятности появления n зародышей в момент t . Произведение двух экспонент есть формула Байеса условной вероятности: вероятность образования n зародышей, умноженную на вероятность неблагоприятного исхода. Вероятность того, что n зародышей в результате химического взаимодействия приведут к образованию хотя бы одной частицы продукта, равна $1 - \exp(-k_{эфф}t^n)$, что и дает закон Авраами (3).

Обратимся к уравнению Праута-Томпкинса. Знаменатель в (5) представляет собой сумму геометрической прогрессии с знаменателем $-\exp(-k_{эфф}t)$. Представим (5) в виде:

$$\frac{\exp(-k_{эфф}t)}{1 + \exp(-k_{эфф}t)} = \exp(-k_{эфф}t)(1 - \exp(-k_{эфф}t) + \exp(-2k_{эфф}t) - \exp(-3k_{эфф}t) + \dots). \quad (10)$$

Экспоненциальный, множитель, по-видимому, означает вероятность отсутствия благоприятного исхода к моменту t . В случае двух исходов опыта: образование частицы продукта или перескок частицы реагента происходит перескок частицы реагента. Он индуцирует следующий зародыш, который представляет собой зародыш 2-го порядка и выражается первыми двумя членами ряда. Группировка 2-го и 3-го членов ряда с вынесением общего множителя $\exp(-kt)$ дает вероятность индуцирования зародыша 3-го порядка. Процесс, описываемый уравнением Праута-Томпкинса, описывает появление частиц продукта в зародышах 2-го и более высоких порядков. Если показатель степени n близок к 1, уравнение Авраами (3) переходит в экспоненциальный закон (4). Уравнение Праута-Томпкинса (5) при длительных временах наблюдения также переходит в экспоненциальный закон [3].

Таким образом, для гетерофазной реакции в диффузионной зоне определяющим является процесс диффузии, который описывается экспоненциальным законом, законом Авраами или Праута-Томпкинса. В случае гидрофторирования нефелинов процессы протекают при $T = 25$ °C по уравнению Авраами, при $T = 75$ и 100 °C – по экспоненциальному закону.

Список литературы

1. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Уч. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2005. 118 с.

2. Пушкин А.А., Леонтьев М.А., Римкевич В.С. Зона протекания гетерофазных физико-химических реакций // Математические исследования в естественных науках. Тр. XI Всерос. (с межд. уч.) научн. школы. Апатиты, 11-12 нояб. 2014 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2014. С. 238-242.
3. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Протекание гетерофазных химических реакций в диффузионной зоне // Математические исследования в естественных науках: Тр. XII Всерос. (с межд. уч.) научн. школы. Апатиты, 26-27 окт. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 95-99.
4. Пушкин А.А., Римкевич В.С. Автоматизация расчетов кинетических параметров химических реакций. В 5 ч. Ч. 5 // Инновационная наука. 2016. № 2. С. 37-42.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1999. 528 с.
6. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и её приложения. В 2 т. Т. 1. М.: Мир, 1984. 528 с.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПЛАВЛЕНИЯ МАНТИЙНОГО ИСТОЧНИКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ РЕСТИТОВЫХ УЛЬТРАМАФИТОВ

Юричев А.Н.

Томский госуниверситет, Томск, juratur@sibmail.com

Ультрамафитовые реститовые массивы дунит-гарцбургитового состава являются составной частью мафит-ультрамафитовых поясов складчатых областей. В последние десятилетия они привлекают все большее внимание как с позиции генезиса, учитывая мантийную природу образования и связь с ранними этапами развития складчатых сооружений, так и с позиции рудоносности – промышленной хромито-, асбестоносностью и включением благороднометаллической минерализации. Спорность многих аспектов петрологии реститовых ультрамафитов обусловлена недостаточной изученностью этих образований. Одним из главных носителей генетической информации является минерал. Изучив минералогию объекта, можно восстановить историю его образования и преобразования. В статье предпринята попытка реконструкции степени плавления мантийного источника при формировании реститовых ультрамафитов.

В настоящее время широкое применение получили 3 основные модели расчета. Первая [6] основана на составе шпинели мантийных перидотитов и представлена уравнением: $F=10 \times \ln(\text{Cr}\#\text{Sp}) + 24$, где F – степень плавления, $\text{Cr}\#\text{Sp}$ (хромистость хромшпинели) = $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$, ат. %. В качестве объекта выбраны ультрамафиты Харчерузского массива, Полярный Урал. Полученные значения (табл. 1) ниже рассчитанных по двум другим моделям и представляются наименее вероятными. Эта модель не учитывает начала плавления перидотитов в условиях гранатовой фации и в момент перехода из гранатовой в шпинелевую фации глубинности при адиабатическом подъеме мантийного вещества [5, 8]. Согласно [2], плавление в гранатовой фации оказывает влияние на хромистость шпинели (0.6 мол. % на 10 % плавления). В связи с этим оценка степени плавления перидотитов по уравнениям [6] приводит к недооценке общей степени плавления, что и наблюдается в нашем случае.

Таблица 1.

Порода	Гарцбургит			Дунит								
	Образец	029Н/2	044Н/7	044Н/6	049/2	069/2	009Н/1	018Н/2	027Н/1	057Н/3	005Н/1	028Н/1
Cr#	0.97	0.92	0.79	0.99	0.99	0.75	0.98	0.96	0.87	0.79	0.95	0.92
F, %	23.7	23.2	21.6	23.9	23.9	21.1	23.8	23.6	22.6	21.6	23.5	23.2

Остальные модели [3-4] дают близкие значения степени плавления рести-та (рис. 1). Согласно расчетам и графическим построениям (рис. 1 *а-б*), породы Харчерузского массива формировались при вариации степени частичного плавления мантийного источника 28-40 %. Отскок точек на диаграмме Arai S [4] заключается в подсчете Fe^{3+} (при расчете Cr##) в шпинелях, поскольку ни один

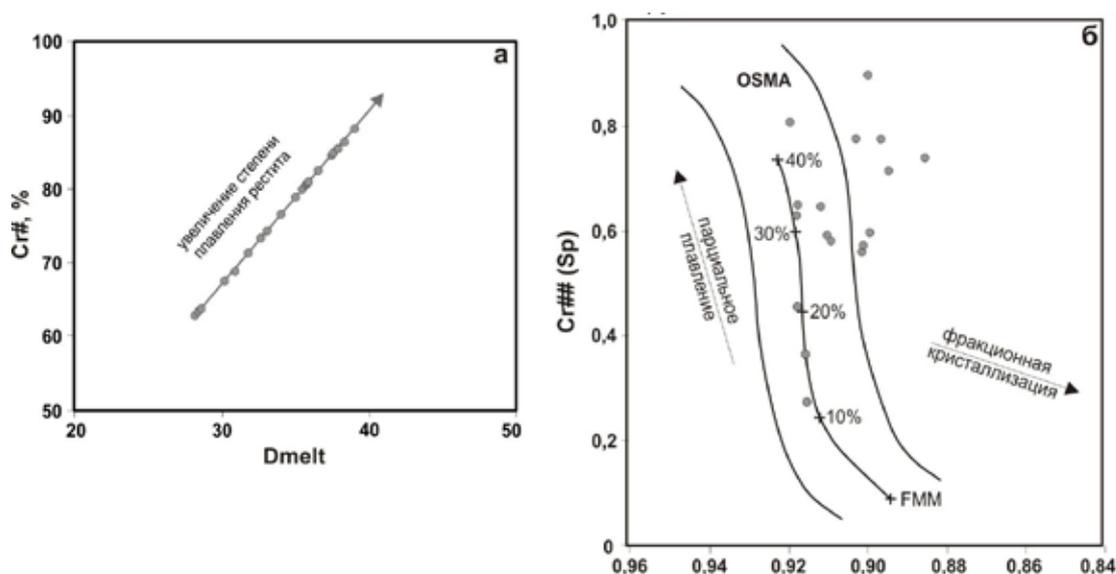


Рис 1. Бинарные диаграммы для хромшпинелидов и оливинов из ультрамафитов Харчерузского массива, отражающие оценку степени плавления мантийного источника. График (а) отражает зависимость значений параметра Cr# хромшпинелидов от степени частичного плавления перидотита Dmelt [3, 7]: $Cr\# = [Cr / (Cr + Al)] \times 100 \%$; $Dmelt = 0.426Cr\# + 1.538$. Диаграмма (б) отражает степень плавления мантии по сосуществующим оливину и хромшпинели [4]: Fo (Ol) – форстеритовая составляющая в оливине ($Mg / (Mg + Fe)$ ат.%), Cr## (Sp) – хромистость шпинели ($Cr / (Cr + Al + Fe^{3+})$), OSMA – оливин-хромшпинелиевая мантийная область, FMM – исходная (неистощенная) мантия под СОХ.

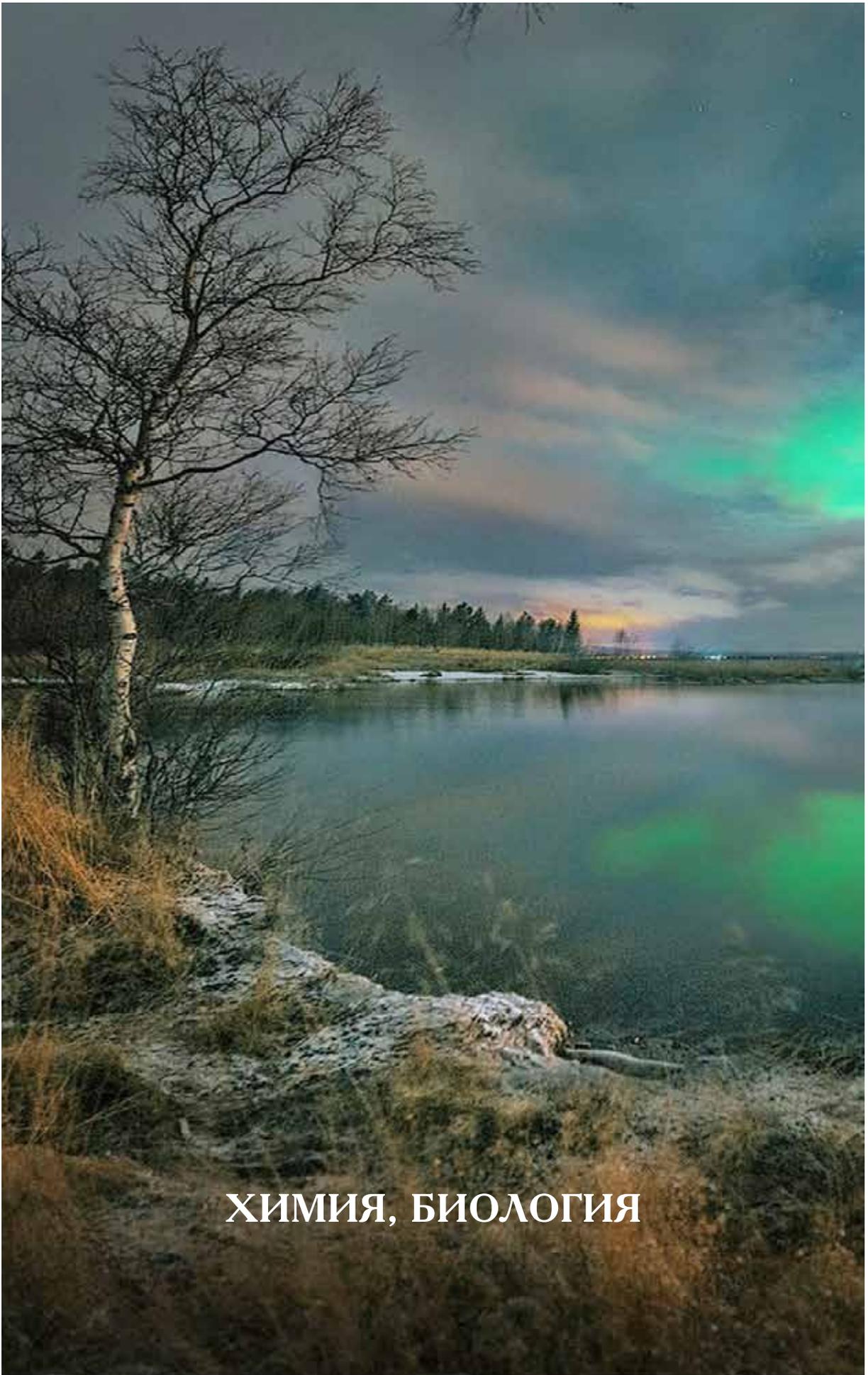
способ расчета не является общепринятым. Автором расчет Fe^{3+} выполнялся с использованием алгоритма [1]: Fe_2O_3 (вес.%) = $52.832 \times [(\Sigma FeO + MgO + MnO + NiO + Co) - (Cr_2O_3 + Al_2O_3 + 2TiO_2)] / 1000$ мол. кол-ва, с последующим расчётом атомного количества Fe^{3+} .

Таким образом, в настоящее время наиболее информативна для оценки степени плавления мантийного источника модель Лесного-Подлипского. Модель Arai S тоже информативна, но для ее построения требуются химические составы сосуществующих с хромшпинелями оливинов и расчет атомных количеств Fe^{3+} в хромшпинелях, для которого отсутствует универсальный способ расчета.

Список литературы

1. Велинский В.В., Варганова Н.С. Закономерности в химизме гипербазитов Тувы // Петрология гипербазитов и базитов Сибири, Д. Востока и Монголии. Н.: Наука, 1980. С. 54-74.
2. Краснова Е.А. Магматическая и метаморфическая эволюция мантийного субстрата литосферы СЗ части Тихого океана. Дис. к.г.-м.н. М., 2014. 189 с.
3. Леснов Ф.П., Подлипский М.Ю. Геохимия акцессорных хромшпинелидов из пород Эргакского хромитоносного гипербазитового массива и условия его формирования, Зап. Саян // Докл. АН. 2008. Т. 422. № 5. С. 660-664.

4. Arai S. Characterization of spinel peridotites by olivine-spinel compositional relationships: review and interpretation // *Chem. Geol.* 1994. V. 113. P. 191-204.
5. Brunelli D., Seyer M., Ciprani A. et al. Discontinuous melt extraction and weak refertilization of mantle peridotites at the Vema lithospheric section, Mid-Atlantic ridge // *J. Petrol.* 2006. V. 47. P. 745-771.
6. Hellebrand E., Snow J.E., Hoppe P. et al. Garnet-field melting and late-stage refertilisation in 'residual' abyssal peridotites from the Central Indian Ridge // *J. Petrol.* 2002. V. 43. P. 2305-2338.
7. Hirose K., Kawamoto T. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1995. V. 133. P. 463-473.
8. Hoernle K., Abt D.L., Fischer K.M. et al. Arc-parallel flow in the mantle wedge beneath Costa Rica and Nicaragua // *Nature.* 2008. V. 451. P. 1094-1097.



ХИМИЯ, БИОЛОГИЯ

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧАХ ХИМИИ

Воробьёва В.И.¹, Чигиринец Е.Э.¹, Скиба М.И.², Трус И.Н.¹,
Оверченко Т.А.¹

¹ Киевский политехнический университет им. И. Сикорского, Киев, Украина

² Украинский химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина

На основе квантово-химических расчётов дана прогнозная оценка адсорбционной способности органических соединений растительного экстракта гребней винограда. С помощью программы HyperChem 7.00 рассчитаны электронные параметры: энергия высшей занятой вакантной орбитали (Е ВЗМО), энергия низшей вакантной молекулярной орбитали (Е НВМО), энергия щели ($\Delta\epsilon$). Установлено, что все исследуемые молекулы обладают способностью выступать донорами электронов при адсорбции на поверхности Fe, имеют низкое значение энергии щели и электроотрицательности, что указывает на высокую реакционную способность.

Для защиты от атмосферной коррозии применяются ингибиторы, в ряду которых особое место занимают летучие ингибиторы атмосферной коррозии стали (ЛИАК), способные защищать изделия сложной формы из различных металлов [1]. К настоящему времени в качестве ЛИАК исследовано и рекомендовано несколько тысяч соединений, но большинство их не соответствует экономическим и технологическим требованиям. Синтез и применения новых летучих ингибиторов коррозии остаются актуальными. На основе исследований перечня растительных материалов авторами установлено [2], что летучие экстрактивные соединения шрота рапса, шишек хмеля, травы полыни, скорлупы грецкого ореха обладают противокоррозионными свойствами. Растительное сырьё может быть успешно применено при разработке новых летучих ингибиторов коррозии как альтернатива ЛИАК на основе синтезированных органических соединений.

Одним из видов растительного сырья, имеющего промышленное значение, являются отходы переработки плодово-ягодных культур, а именно отходы переработки винограда. Исследование состава изопропанольного экстракта гребней винограда показало, что в нём содержится около 22 индивидуальных компонентов, среди которых доминируют альдегиды (бензойный 2.6 %, сиреневый 5.9 и коричный 5.8, 2-гексаналь 2.4, Е-цитраль 1.9) и терпеновые соединения. Среди основных компонентов отмечены линалоол, карвакрола, гераниола, нерол. Но остаются невыясненными основные действующие соединения экстрактивной части гребней винограда. Были изучены молекулярные структуры альдегидов: бензойного и коричневого, а также терпеновые соединения нерол и линалоол.

В большинстве случаев 1-ой стадией защиты ингибитором металла является его адсорбция на поверхности. Общеизвестно, что образование связи «ингибитор – металл» происходит за счёт перераспределения электронов занятой и свободной орбиталей металла и вещества. При этом защитную эффективность органических соединений можно оценить по электронным характеристикам структур (верхней занятой ВЗМО и нижней вакантной молекулярной орбитали НВМО, атомных зарядов, электронных плотностей), полученных на основании квантово-химических расчётов и получивших названия индексов реакционной способности [5]. Поэтому адсорбционную способность ингибитора можно прогнозировать из оценки реакционной способности органических молекул, полученной в результате квантово-химических расчётов электронной и энергетической характеристики системы. Цель работы – прогноз реакционной способности сиреневого, коричневого и бензойного альдегидов.

HyperChem – комплексный программный продукт для квантово-механического моделирования атомных структур. Он включает программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Силовые поля, используемые в HyperChem: MM+ на базе MM2, Amber, OPLS и BIO+ на базе CHARMM. Реализованы полуэмпирические методы: расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1, ZINDO/S. Представлены неэмпирические методы расчёта и методы функционала плотности. Пакет предназначен в первую очередь для решения вычислительных задач компьютерной химии и нанопизики.

Поэтому цель работы – квантово-химическая оценка реакционной способности основных компонентов растительного сырья. Реакционную способность органических соединений проводили на основе энергетических характеристик молекул, полученных с помощью квантово-химических расчётов методом молекулярной механики, MNDO на базе MM2, по программе HyperChem 8.0. Рассчитаны энергетические уровни НВМО и ВЗМО исследуемых молекул, потенциалы ионизации, величина энергетического зазора ($\Delta N = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$), а также заряды на гетероатомах исследуемых молекул, жёсткость реагента, задаваемая как $\eta = 0,5 (E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}})$. Также проведена оценка методом ЖМКО.

Е ВЗМО часто связывают со способностью молекулы отдавать электрон (быть донором), тогда как $E_{\text{НСМО}}$ указывает на способность молекулы принимать электрон. Поскольку взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму, высокие значения $E_{\text{ВЗМО}}$ указывают на повышенную склонность молекулы ингибитора к переносу электронов с негативно заряженных центров на вакантные d-орбитали металла (в нашем случае Fe). Поэтому более высокое значение $E_{\text{ВЗМО}}$ молекулы ингибитора говорят о его повышенной адсорбционной способности (за счёт влияния заряда через адсорбированный слой) и, как следствие, более высокой ингибирующей эф-

фективности. Результаты расчётов представлены в табл. 1. Для рассмотренных молекул $E_{\text{ВЗМО}}$ уменьшаются в ряду: бензойный альдегид > коричный альдегид > линалоол > нерол.

Таблица 1. Результаты расчётов квантово-химических характеристик молекул веществ, входящих в состав изопропанольного экстракта гребней винограда.

Молекула	$E_{\text{ВЗМО}}$ (eV)	$E_{\text{НВМО}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{Н-В}}$ (eV)	χ , (eV)	G , (eV)	σ , (eV)	ΔN
Бензойный альдегид	-10.22	-0.56	9.66	5.39	4.83	0.207	0.16
Коричный альдегид	-9.40	-1.00	8.4	5.20	4.2	0.238	0.21
Нерол	-8.23	-0.28	7.97	4.25	3.975	0.251	0.34
Линалоол	-9.69	0.15	9.84	4.77	4.92	0.203	0.22

В табл. 1 даны величины энергетического зазора молекул. Низкие значения $\Delta E = E(\text{НСМО}) - E(\text{ВЗМО})$ говорят об уменьшении электронной стабильности и повышении реакционной способности и ингибирующей эффективности, поскольку энергия для удаления электрона из последней занятой молекулярной орбитали низка. Энергетический зазор увеличивается в ряду: нерол < коричный альдегид < бензойный альдегид < линалоол. Наименее устойчивые молекулы являются более сильными ингибиторами. Степень переноса заряда ΔN_{Fe} наибольшая у нерола (табл. 1, рис. 1).

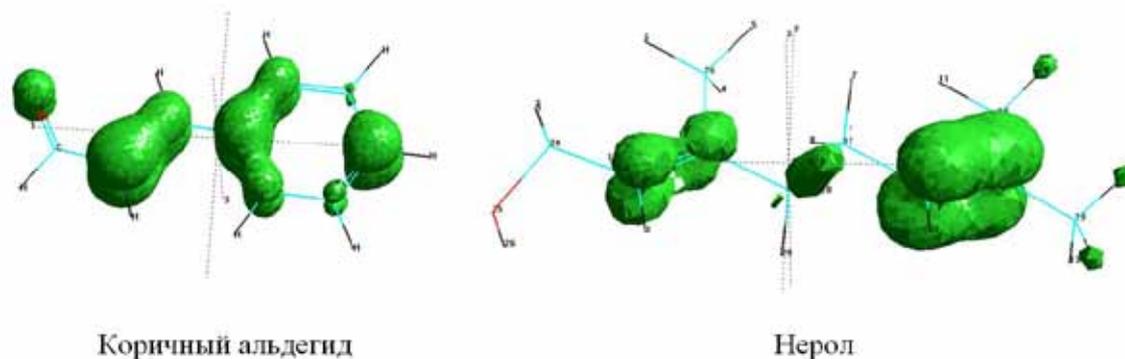


Рис. 1. Оптимизированная структура молекул ингибиторов 1-5. Плотность высшей занятой молекулярной орбитали (орбитальное значение плотности 0.005).

Анализ квантово-химических расчётов молекул веществ показал, что наибольший вклад в ингибирующую эффективность вносят коричный альдегид и нерол.

Список литературы

1. Chyhyrynets O.E., Vorobyova V.I. Anticorrosion properties of the extract of rapeseed oil cake as a volatile inhibitor of the atmospheric corrosion of steel // Mater. Sci. 2013. V. 49. N 3. P. 318-325.
2. Vorobyova V.I., Chyhyrynets O.E. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel // British J. Sci., Ed. & Cult. 2014. N 2. P. 43-49.

РЕПРЕЗЕНТАТИВНОСТЬ ВЫБОРКИ ПРИ ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОЯДЕРНОГО ТЕСТА НА ЛИМФОЦИТАХ ПЕРИФЕРИЧЕСКОЙ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Пожарская В.В., Петрашова Д.А.

Кольский НЦ РАН, Апатиты, vika_pozharskaja@mail.ru

В статье рассмотрена репрезентативность выборки при проведении микроядерного теста на лимфоцитах периферической крови человека. Установлен минимальный объем выборки для объективной интерпретации результатов.

Репрезентативность – соответствие характеристик выборки характеристикам популяции или генеральной совокупности в целом. Она определяет, насколько можно обобщать результаты исследования с привлечением выборки на генеральную совокупность, из которой она была собрана. Один из путей повышения репрезентативности – увеличение объема выборки. Но на практике это не всегда возможно. Кроме того, очень непросто осуществить случайный выбор. Цитогенетические методы трудоемки, требуют большого объема дорогостоящих реактивов. Возникают трудности при заборе биоматериала (транспортировка образцов, получение согласия на исследование и др.), что вызывает сложности в повышении репрезентативности с помощью увеличения выборки. Так возникает необходимость оценки репрезентативности различных выборок.

Материалы и методы

Материалом для исследования были результаты микроядерного теста на лимфоцитах периферической крови жителей Мурманской обл. В 2013-2016 гг. обследованы жители Апатитов, Кировска, Мурманска, Североморска, Мончегорска, Ревды, Краснощелья и др., работающие в различных предприятиях и учреждениях, а также учащиеся. Всего более 600 человек от 2 до 73 лет – около 30 % генеральной совокупности [2, 6-8]. Полученные данные вносились в специально разработанную реляционную многопользовательскую базу данных [5]. Микроядерный тест проводили на ФГА-стимулированных лимфоцитах крови человека в соответствии с методикой [12, 13, 16]. Долю двуядерных клеток с микроядрами оценивали относительно 1000 двуядерных клеток, цитокинез которых остановлен цитохалазином В (ЦХВ), т.е. в клетках, проходивших первый митоз между 48 и 72 час. после стимуляции ФГА. Оценка частоты встречаемости клеток с генетическими и цитологическими нарушениями [15] проводили на основе анализа не менее 1000 клеток на каждом препарате. Их анализ проводили с помощью микроскопа AXIOSTAR PLUS (Karl Zeiss, Германия) (об. × 15, ок. 40, 100), оснащенного видеокамерой. Статистическая обработка результатов проведена с использованием пакета Statistica 6.0.

Результаты и обсуждение

Среднее число бинуклеарных лимфоцитов у жителей Мурманской обл. составляет 983.7 ± 0.8 (16.3 ± 0.8 двуядерных лимфоцитов с микроядром) на 1000 двуядерных клеток. Для выявления изменения скорости пролиферации в зависимости от возраста, исследуемые были разделены на 7 возрастных групп с шагом в 10 лет (табл. 1). Максимальные значения частоты встречаемости клеток с микроядром характерны для детей в возрасте до 10 лет (23.1 ± 1.2 на 1000 двуядерных лимфоцитов). Возможно, это связано с более быстрым делением клеток в данном возрасте. Во всех группах отмечено большое варьирование числа двуядерных лимфоцитов с микроядром.

Таблица 1. Распределение клеток с микроядром в зависимости от возраст.

Возраст	Число двуядерных лимфоцитов без МЯ на 1000 клеток		Число двуядерных лимфоцитов с МЯ на 1000 клеток	
	$M \pm m$	Min – max	$M \pm m$	Min – max
1-10 лет	976.9 ± 1.2	970-982	23.1 ± 1.2	18-30
11-20 лет	984.4 ± 1.8	972-991	15.6 ± 1.8	9-28
21-30 лет	987.8 ± 1.4	964-995	12.2 ± 1.4	5-36
31-40 лет	981.6 ± 2.4	962-995	18.4 ± 2.4	5-38
41-50 лет	984.6 ± 1.5	974-992	15.4 ± 1.5	8-26
51-60 лет	983.9 ± 1.7	962-994	16.1 ± 1.7	6-38
61-70 лет	982.9 ± 2.3	976-987	17.1 ± 2.3	13-24

Для выявления изменения среднего числа лимфоцитов с микроядрами у представителей разных возрастных групп произведена оценка этого показателя при увеличении выборки. Для анализа случайным образом выбраны по 20 образцов для каждой возрастной группы. Установлено, что при увеличении выборки вне зависимости от возрастной группы стандартная ошибка уменьшается. При этом средние значения числа бинуклеарных лимфоцитов с микроядром при увеличении числа человек свыше 15 меняются незначительно (табл. 2) и примерно равны средним значениям для данной возрастной группы (табл. 1). Но ошибка важна при определении достоверности различий между выборками.

Анализ изменения числа двуядерных лимфоцитов с микроядром в зависимости от возраста показал, что при цитогенетических исследованиях с помощью микроядерного теста на лимфоцитах периферической крови, необходимо исследовать кровь группы лиц не менее чем из 20 человек одного возраста, проживающих и работающих в сходных условиях. Лишь при таком числе обследованных достигаются средние значения, характерные для группы. Согласно [5], выборки менее 50 чел. составляют 68 % от проанализированных случаев, 50-100 чел. – 22 %, более 100 чел. – лишь 10 %.

Таблица 2. Распределение клеток с микроядром в зависимости от возраста и числа обследованных.

Возраст	n	Число двуядерных лимфоцитов без МЯ на 1000 клеток (М)	Число двуядерных лимфоцитов с МЯ на 1000 клеток (М)	Стандартная ошибка (m)
1-10 лет	5	977.6	22.4	1.8
	10	976.1	23.9	1.3
	15	975.8	24.2	1.1
	20	976.1	23.9	1.1
11-20 лет	5	976.9	23.1	2.3
	10	976.4	23.6	2.2
	15	978.3	21.7	1.8
	20	979.7	20.3	1.7
21-30 лет	5	989.5	10.5	2.1
	10	986.7	13.3	2.8
	15	987.3	12.7	1.9
	20	988.1	11.9	1.5
31-40 лет	5	982.6	17.4	5.3
	10	983.4	16.6	3.6
	15	982.4	17.6	2.7
	20	982.2	17.8	2.2
41-50 лет	5	986.2	13.8	2.1
	10	984.9	15.1	1.6
	15	984.8	15.2	1.4
51-60 лет	5	976.8	23.2	4.3
	10	981.0	19.0	2.7
	15	983.8	16.2	2.2
	20	983.9	16.1	1.7
	25	983.3	16.7	1.6

Заключение

При накоплении большого объема данных, полученных в результате микроядерного теста на лимфоцитах периферической крови лиц разного возраста, проживающих и работающих в различных условиях, появляется возможность проецировать данные на разные возрастные группы населения без привязки к району проживания и роду деятельности. Анализ изменения числа двуядерных лимфоцитов с микроядром в зависимости от возраста показывает, что при цитогенетических исследованиях аномалий деления ядра на лимфоцитах периферической крови надо исследовать кровь группы лиц из не менее чем 20 чел., проживающих и работающих в сходных условиях. Накопление данных, содержащих результаты МЯТ различных групп (более 20 чел. в каждой) по возрасту, полу, месту проживания, роду деятельности позволяет получить средние показатели, характерные для среднестатистического человека, проживающего в данном регионе (области). Проецирование результатов на другие области (регионы) не объективно, т.к. число двуядерных лимфоцитов

с микроядром значительно варьирует в зависимости от места проживания в пределах одной страны [1, 3, 4, 9] и в разных странах [10, 11].

Список литературы

1. Ахмадуллина Ю.Р., Аклеев А.В. Оценка уровня лимфоцитов периферической крови с микроядрами у потомков первого поколения хронически облученных отцов // Вестник ЧелГУ. 2013. № 2. С. 97-98.
2. Белишева Н.К., Мартынова А.А., Пряничников С.В. и др. Функциональное состояние организма различных возрастных групп населения с. Краснощелья как индикатор здоровья в комплексной оценке качества жизни // Вестник КНЦ РАН. 2014. № 2. С. 19-33.
3. Ингель Ф.И. Перспективы использования микроядерного теста на лимфоцитах человека, культивируемых в условиях цитокинетического блока. Ч. 1. Пролиферация клеток // Экол. генетика. 2006. № 3. С. 38-54.
4. Колубаева С. Н. Хромосомные aberrации, микроядра и апоптоз в лимфоцитах при радиационных воздействиях и других патологических состояниях. Автореф. дис. уч. ст. д.б.н. Обнинск, 2010. 34 с.
5. Петрашова Д.А., Бурцев А.В. Разработка базы данных по цитогенетическим показателям на примере исследований, проводимых в Мурманской обл. // Вестник КНЦ РАН. 2016. № 2. С. 124-136.
6. Петрашова Д.А., Пожарская В.В. О проблеме анализа многофакторного воздействия в цитогенетических исследованиях на примере микроядерного теста в клетках буккального эпителия человека // Тр. XII Всерос. (с межд. уч.) научн. школы «Математические исследования в естественных науках». Апатиты, 26-27 окт. 2015 г. Апатиты: Изд-во К & М, 2015. С. 189-197.
7. Петрашова Д.А., Пожарская В.В., Завадская Т.С. и др. Цитогенетические эффекты воздействия природных источников ионизирующего излучения на работников горно-рудного производства Мурманской обл. // Вестник Урал. мед. акад. науки. 2014. № 1. С. 40-42.
8. Пожарская В.В., Петрашова Д.А. Цитогенетические нарушения в лимфоцитах периферической крови у горнорабочих Мурманской обл. в возрасте до 30 лет // Вестник науки и образования. 2016. № 10. С. 15-19.
9. Серебряный А.М., Аклеев А.В., Алещенко А.В. и др. Распределение индивидуумов по спонтанной частоте лимфоцитов с микроядрами. Особенности и следствия // Цитология. 2011. Т. 53. № 1. С. 5-9.
10. Bonassi S., El-Zein R., Bolognesi C. *et al.* Micronuclei frequency in peripheral blood lymphocytes and cancer risk: evidence from human studies // *Mutagenesis*. 2011. V. 26. N 1. P. 93-100.
11. Bonassi S., Znaor A., Ceppi M. *et al.* An increased micronucleus frequency in peripheral blood lymphocytes predicts the risk of cancer in humans // *Carcinogenesis*. 2007. V. 28. N 3. P. 625-631.
12. Fenech M., Bonassi S., Turner J. *et al.* Human micro nucleus project. Intra- and inter-laboratory variation in the scoring of micronuclei and nucleoplasmic

- bridges in binucleated human lymphocytes. Results of an international slide-scoring exercise by the HUMN project // *Mut. Res.* 2003. V. 534. N 1-2. P. 45-64.
13. Fenech M., Morley A. Solutions to the kinetic problem in the micronucleus assay // *Cytobios.* 1985. V. 43. N 172-173. P. 233-246.
14. Nersesyan A.K., Ilin A.I. The micronucleus assay in exfoliated human cells: a mini-review of papers from the CIS // *Cytology and Genetics.* 2007. V. 41. N 2. P. 56-66.
15. Tolbert P.E., Shy C.M., Allen J.W. Micronuclei and other nuclear anomalies in buccal smears: methods development // *Mut. Res.* 1992. V. 271. P. 69-77.
16. Yager J.W., Sorsa M., Selvin S. Micronuclei in cytokinesis-blocked lymphocytes as an index of occupational exposure to alkylating cytostatic drugs // *IARC Sci. Publ.* 1988. V. 89. P. 213-216.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Трус И.Н.¹, Гомеля Н.Д.¹, Василенко И.А.², Воробьева В.И.¹

¹ Киевский политехнический институт им. И. Сикорского, Киев, Украина
inna.trus.m@gmail.com

² Украинский государственный химико-технологический университет,
Днепропетровск, Украина

В работе приведены результаты использования математических моделей гетерогенных процессов, разработана программа в среде Delphi 7 для расчета кинетических параметров электрохимической переработки растворов серной кислоты при использовании двухкамерного электролизера, разделенного на две части анионной мембраной МА-41. На основе рассчитанных констант, предэкспоненциального множителя и энергии активации получено уравнение Аррениуса.

Проблема резкого повышения минерализации приобретает все большее значение. Ситуация в Украине осложняется сбросом большого объема шахтных и промышленных сточных вод. Для умягчения и обессоливания воды широко используются локальные и промышленные установки ионообменного и баромембранного обессоливания воды. При этом образуются огромные объемы регенерационных растворов, проблема переработки которых остается нерешенной. Поэтому проблемы умягчения, обессоливания воды и переработки засоленных элюатов являются актуальными. Универсальны методы электролиза и электродиализа. В литературе описаны опыты по получению растворов кислоты и щелочи при переработке растворов солей в электролизерах с ионообменными мембранами [1]. Удовлетворительные результаты получены при достижении концентраций кислот и щелочи на уровне 5-10 %. Целью работы – изучение повторного электролиза разбавленных растворов серной кислоты для их концентрирования и исследование кинетических закономерностей процесса, что позволит расширить возможности использования полученной серной кислоты.

Для электролиза использован двухкамерный электролизер с анионной мембраной МА-41. Катод – пластина из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, анод – свинцовая пластина. В катодной области поддерживали кислотность около 1 г-экв/дм³, в анодной области осуществлялось ее концентрирование при переходе сульфат-анионов в данную область через анионообменную мембрану. При электрохимическом концентрировании серной кислоты установлено, что в течение 28 час. электролиза удалось повысить концентрацию кислоты до 37 % при плотности тока 9.09 А/дм². Результаты эксперимента обработаны с помощью авторской программы в среде Delphi 7 со стандартными элементами

управления. Программа имеет графический интерфейс, вывод результатов осуществляется в виде массива данных и графиков. Это позволило выбрать оптимальную математическую модель и определить кинетические параметры процесса. Для определения порядка реакции электрохимического концентрирования серной кислоты рассчитаны коэффициенты корреляции [2]. Установлено, что эта реакция отвечает 1-му порядку, о чем говорит максимальное значение коэффициента корреляции.

Таблица 1. Коэффициенты корреляции.

j, А/дм ²	Порядок реакции			
	n = 0 (C = f(τ))	n = 1 (ln(C) = f(τ))	n = 2 (1/C = f(τ))	n = 3 (1/C ² = f(τ))
9.09	0.856	0.93	0.725	0.521

Константы скорости процесса определялись как тангенсы углов наклона прямых в координатах $f(C) - t$. Константа скорости процесса при $T = 20$ °С составила 0.0000199 с^{-1} . Рассчитанная энергия активации концентрирования кислоты 13.02 кДж/моль . Предэкспоненциальный множитель выражен из уравнения Аррениуса [3]: $K = 0.2514 \text{ мин}^{-1}$. На основе рассчитанных констант и экспоненциального множителя получено уравнение Аррениуса для электрохимического концентрирования серной кислоты:

$$K = 0.2514 \exp(-13024/RT)$$

С помощью программы расчета изменения концентрации вещества в растворе рассчитана кинетическая кривая процесса и время полного концентрирования кислоты.

Список литературы

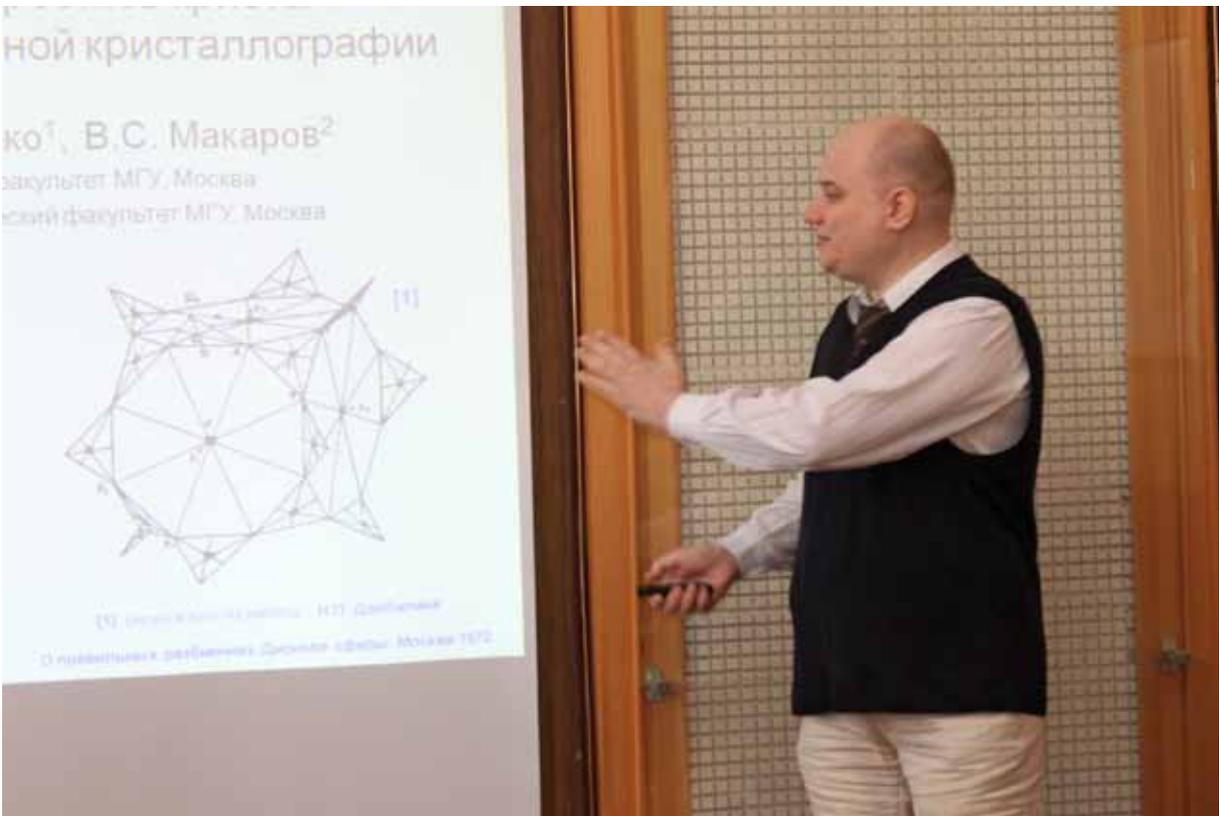
1. Писарска Б., Дилевски Р. Анализ условий получения H_2SO_4 и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1311-1316.
2. Carr R.W. Modeling of chemical reactions. Amsterdam, London, New-York: Elsevier, 2007. 316 p.
3. Rosenqvist T. Principles of extractive metallurgy. Trondheim: Tapir Acad. Press, 2004. 527 p.

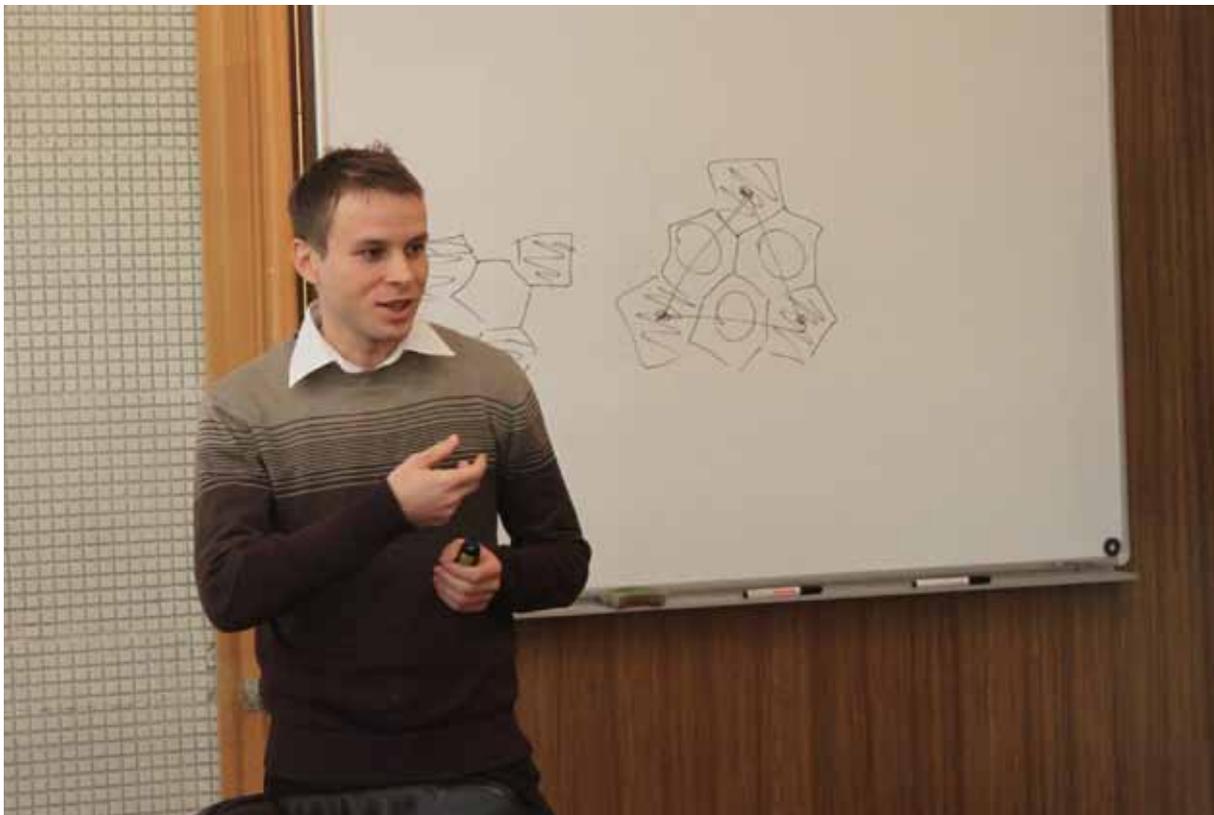


2016

ФОТОРЕПОРТАЖ













Видеоконференция

Остановить показ

$\Rightarrow (3,3,7,3,3)_{25}$

Секции

Контакты | Беседа | Занятия | Вид | Инструменты | Помощь

Вид





о нас пишут...

Пресса

о нас пишут...



о нас пишут...

о нас пишут...

о нас пишут...

Кировский РАБОЧИЙ

Издаётся с 22 декабря 1930 года № 44 (12127) 3 ноября 2016 г. Цена 15 рублей

Математики в естественных науках

Апатиты. В Геологическом институте КНЦ РАН при информационной поддержке Кольского отделения и Комиссии по истории Российского минералогического общества прошла XIII Всероссийская (с международным участием) научная школа «Математические исследования в естественных науках».

Школа была основана нынешним директором Геологического института доктором геолого-минералогических наук, профессором Юрием Войтеховским в 2005 году для его студентов и аспирантов, творчески применяющих математические методы в естественных науках. Изначально она называлась «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии», согласно спектру интересов самого инициатора школы. Но потом к геологам пожелали присоединиться представители других естественнонаучных дисциплин, в первую очередь биологи, поэтому название и тематика конференции были расширены.

В этот раз на конференции прозвучали 9 докладов, ещё 8 авторов прислали свои статьи для публикации. Очно и заочно в XIII научной школе участвовали учёные из разных городов России, а также Украины и Молдовы. Таким образом, заявленный всероссийский (с международным участием) статус школы был соблюден.

По традиции, пленарные доклады сделали корифеи-математики в естественных науках. Хозяин кон-

ференции Юрий Войтеховский в «Кристаллографических этюдах» рассказал о двух новых направлениях в классической кристаллографии, показав, что даже в очень старых науках есть тёмные углы, которые надо освещать. Второй темой пленарных докладов стали фуллерены. Д. Степенщиков из Геологического института КНЦ РАН и Н. Ероховец из МГУ и Математического института РАН, ранее не знакомые с трудами друг друга, обнаружили, что занимаются одной проблемой, у каждого нашлось чему поучиться.

Остальные участники были объединены в секцию «Геология, геофизика, медицина и биология». Показательно, что апатитские учёные коснулись проблемы корректности статистической обработки исходных данных. Ведь достаточно немного изменить методику их математической обработки, и получится не тот тренд, не та тенденция и другой прогноз. Так, постоянный участник конференции В. Дёмин из Полярного геофизического института в своём докладе рассмотрел вопрос, насколько представления о потеплении или похолодании климата доказываются имеющимися данными, а насколько – политизированы. В. Пожарская и Д. Петрашова

из НИЦ МБП КЦН РАН обратили внимание на то, что в зависимости от тех или иных методов обработки анализа крови можно получить разные выводы о вреде или безвредности производства для здоровья человека.

Оба доклада показывают, как тесно наука связана с жизнью, прогнозом, будущим...

– Конференция на этот раз была немногочисленной, но нас это совершенно не смущает, – резюмировал Юрий Войтеховский.

– Нетрадиционные применения математики в науках о земле не могут быть массовыми, строгое мышление в описательных науках – редкость. Классические геологи и биологи – скорее филологи, чем математики, и в этих словах обиды нет. Поэтому наша задача – собирать на школе тех, кто в естественных науках ощущает себя математиками.

По итогам школы будет выпущен сборник, в который войдет не менее двух десятков статей.

Светлана АЛТУХОВА

21 Октября 2016 года, 11:35

В Апатитах прошла научная школа «Математические исследования в естественных науках»



АПАТИТЫ/ 21 октября/ БИ-ПОРТ - В Геологическом институте КНЦ РАН 17-18 октября прошла XIII Всероссийская (с международным участием) научная школа «Математические исследования в естественных науках».

Эта научная школа была основана нынешним директором Геологического института доктором геолого-минералогических наук профессором Юрием Войтеховским в 2005 году для его студентов и аспирантов, творчески применяющих математические методы в естественных науках. Потом к геологам присоединились представители других естественнонаучных дисциплин, в первую очередь биологи.

В этот раз на конференции прозвучали девять докладов, еще восемь авторов прислали свои статьи для публикации. В научной школе приняли участие ученые из Апатитов, Москвы, Благовещенска, Владимира, Томска, Мирного, а также Кишинёва (Молдова), Киева и Днепропетровска (Украина).

Войтеховский рассказал о двух новых направлениях в классической кристаллографии. Тему продолжил кристаллограф Я. Кучериненко. Его соавтором был кристаллограф В. Макаров, который сделал доклад по скайпу, подготовленный вместе с сыном П. Макаровым и кристаллографом из Ки-

шинёва Ф. Дамианом. Второй темой стали фуллерены. Д. Степенщиков из Геологического института КНЦ РАН и Н. Ероховец из МГУ и Математического института РАН обнаружили, что занимаются одной проблемой.

Остальные участники были объединены в секцию «Геология, геофизика, медицина и биология». Апатитские ученые коснулись проблемы корректности статистической обработки исходных данных. В. Дёмин из Полярного геофизического института рассмотрел вопрос, насколько представления об изменении климата доказываются имеющимися данными, а насколько – политизированы. В. Пожарская и Д. Петрашова из НИЦ МБП КЦН РАН обратили внимание, что в зависимости от разных методов обработки анализа крови можно получить разные выводы о влиянии производства для здоровья человека.

«Конференция на этот раз была немногочисленной, но нас это совершенно не смущает. Нетрадиционные применения математики в науках о Земле не могут быть массовыми, строгое мышление в описательных науках – редкость. Классические геологи и биологи – скорее филологи, чем математики, и в этих словах обиды нет. Поэтому наша задача – собирать на школе тех, кто в естественных науках ощущает себя математиками», – резюмировал Войтеховский.

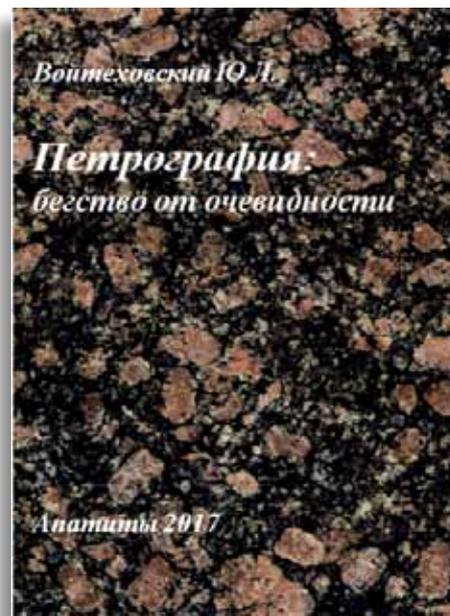
По итогам школы будет выпущен сборник, в который войдет порядка 20 статей.

Анонс

Готовится к изданию книга: Войтеховский Ю.Л. Петрография: бегство от очевидности. Апатиты: Изд-во К & М, 2017. Для определения тиража прошу присылать заявки на имя автора по адресу: 184209, г. Апатиты Мурманской обл., ул. Ферсмана, д. 14, Геологический институт КНЦ РАН.

Почему теория идеального кристалла из невидимых атомов создана более века назад, а теория кристаллической горной породы из видимых минеральных зёрен не создана до сих пор? Автор даёт на этот вопрос свой ответ и предлагает разрешение ситуации, условно названное «бегством от очевидности». Методологически приоритет отдан структурному подходу перед генетическим, каузальным, эволюционным и любым другим. В структурном описании горной породы приоритет отдан дедукции. Эмпирическая индукция, нужная для определения системных элементов и отношений, требует лишь одного типичного представителя. Формальная теория строится на категории «петрографического пространства». Последовательно показано, что оно есть пространство топологическое (по меньшей мере с двумя топологиями – тривиальной и дискретной), толерантное (на уровне минеральных зёрен и их ассоциатов), измеримое (с различными мерами), метрическое (с различными неевклидовыми метриками), коррелированное (частично упорядоченное). В последнем пункте заложено представление о горной породе как пространственно распределённой стационарной случайной функции и использована теория индикаторного кригинга. В определении петрографической структуры акцент смещён с модального состава горной породы на статистику отношений межзернового контактирования. Петрографическая структура определена как каноническая форма матрицы вероятностей различных межзерновых контактов. В рамках развиваемой теории дан ответ на вопрос о числе петрографических структур n -минеральной горной породы. Средствами матричной алгебры описаны количественные (в пределах типа) и качественные (между типами, в т.ч. с исчезновением и новообразованием минералов) преобразования петрографических структур.

Книга полезна тем, кто, как и автор, ищет ответ на мировоззренческий вопрос: какую математическую идею заложила природа в петрографический – бесспорно самостоятельный – уровень организации минерального вещества. Она бесполезна и даже вредна петрографам, ещё не задавшим себе этот вопрос.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	3
МАТЕМАТИКА, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Войтеховский Ю.Л. Упорядочение выпуклых полиэдров и алгоритм Е.С. Федорова	5
Войтеховский Ю.Л. Упорядочение выпуклых полиэдров: новые результаты	15
Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Задача Ж.Б.Л. Роме-де-Лиля об усечениях кристаллических полиэдров	20
Ероховец Н.Ю. Конструкция фуллеренов	31
Кучанов С.И., Талис А.Л., Степенщиков Д.Г. Комбинаторно различные подмножества: граней в $(12+f)$ -вершинных объединениях тетраэдров и ребер в фуллеренах особого класса C_{60+6F^2} $F = 0, 2, 3 \dots$ Структурные приложения	39
Кучериненко Я.В., Макаров В.С. Теория двойников и сростков кристаллов как раздел четырехмерной кристаллографии	52
Макаров В.С., Макаров П.В., Дамиан Ф.Л. О полуправильных многогранниках пространства Лобачевского	64
Степенщиков Д.Г. Двойные связи на фуллеренах: первые результаты	76
Страшненко Г.И. Равновесная форма кристаллов средних и низших категорий симметрии при бесконечно малых пересыщениях	85
Страшненко Г.И. Лабораторный метод определения морфометрической функции сложно огранных кристаллов	97
Талис А.Л. Симметричные закономерности сборки α -спиралей в глобулярные α -белки и суперспирали	99
Талис А.Л. Спирали из тетраблоков и конструкции алгебраической геометрии, определяющие модели со структурными параметрами спиралей А, В, Z-ДНК и других биополимеров	110
Шутов А.В., Коломейкина Е.В. О числе P_2 -разбиений плоскости на полимино заданной площади	115
Шутов А.В., Малеев А.В. Кластеры и координационные окружения в модельных графах	120

ГЕОЛОГИЯ, ГЕОФИЗИКА

Gorbatsevich F.F. Peculiarities of reflection and refraction of compression waves at the interface.	130
Дёмин В.И. Изменение термического режима на территории Мурманской области	138
Иванов А.С. Методика вычисления минеральных парастерезисов в кимберлитах	147
Лебедев А.Л. Массообмен загипсованных трещиновато-пористых пород с подземными водами	152
Пушкин А.А., Римкевич В.С., Чурушова О.В. Определение зон реакций на примере гидрофторирования нефелинов Кольского полуострова.	159
Юричев А.Н. Оценка степени плавления мантийного источника при формировании реститовых ультрамафитов.	166

ХИМИЯ, БИОЛОГИЯ

Воробьёва В.И., Чигиринец Е.Э., Скиба М.И., Трус И.Н., Оверченко Т.А. Квантово-механические расчеты в вычислительных задачах химии	170
Пожарская В.В., Петрашова Д.А. Репрезентативность выборки при цитогенетических исследованиях с использованием микроядерного теста на лимфоцитах периферической крови человека . . .	173
Трус И.Н., Гомеля Н.Д., Василенко И.А., Воробьева В.И. Определение кинетики электрохимического концентрирования кислоты методами математического моделирования	178
ФОТОРЕПОРТАЖ	180
ПРЕССА	188
АНОНС	193

*Труды XIII Всероссийской
(с международным участием) научной школы
“Математические исследования
в естественных науках”*

Апатиты, 17-18 октября 2016 г.

Отпечатано в ЗАО “К & М”

*184209 г. Апатиты Мурманской обл.
ул. Ферсмана, д. 17 а
тел./факс: (81555) 77329*

Тираж 100 экз.

