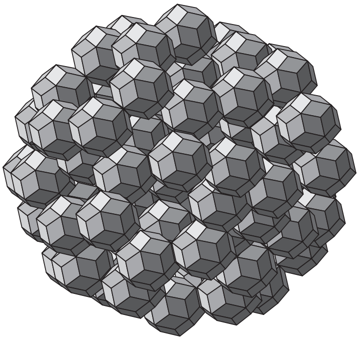
Э.Э. ЛОРД
А.Л. МАККЕЙ
С. РАНГАНАТАН

НОВАЯ ГЕОМЕТРИЯ ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Перевод с английского к.х.н. Л.П. Мезенцевой
под редакцией академика В.Я. Шевченко
и д.ф.-м.н. В.Е. Дмитриенко



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2010

УДК
ББК
Л 78

*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 08-03-02001*

Лорд Э.А., Маккей А.Л., Ранганатан С. **Новая геометрия для новых материалов.** /Пер. с англ. под ред. В.Я̃. Шевченко, В.Е. Дмитриенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — с. — ISBN 978-5-9221-1243-7.

Последние достижения в науке привели к созданию новых материалов с уникальными свойствами, главным образом вследвстие целенаправленных изменений структуры на атомном уровне. Для описания состояния и формы материи на этом уровне требуются разнообразные математические понятия.

Эта книга дает представление о геометрических идеях, которые развиваются и внедряются в науку о материалах с целью обеспечения визуализации и полного описания упорядочения атомов в трехмерном пространстве. Особое значение придается интуитивному пониманию принципов геометрии, представленных посредством многочисленных иллюстраций. Сложность математических выкладок сведена к минимуму, и для понимания требуются только начальные сведения о векторах и матрицах, что обеспечивает доступное введение в рассматриваемую область знаний.

Эта книга, содержащая еще и подробный список литературы, адресована тем, кто работает в области кристаллографии, физики твердого тела или науки о материалах: иследователям, инженерам, а также аспирантам и студентам старших курсов.

ISBN 978-5-9221-1243-7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ
к русскому изданию

Великие люди живут среди нас! Эту истину, изреченную Вольтером еще в 18 веке, осознаешь и в наше время, наблюдая жизнь и деяния Алана Маккея, одного из великих кристаллографов современности. В своей последней книге «Эклектика», в которой собраны избранные публикации начиная с 1960 г., он пишет: «Однажды один мой коллега представил меня как “хорошо известного эклектика”, и я принял это определение».

По тексту «Большого Энциклопедического словаря» (М., 1987), эклектика — это соединение разнородных, часто противоположных принципов, взглядов, теорий и т. п. Однако для того чтобы осуществить такое соединение, необходимо по меньшей мере знать эти различные мнения, принципы, взгляды, теории и т. п.

В.Я. Шевченко и А. Маккей у дома А. Маккея в Лондоне 6 сентября 2006 г.
(А. Маккею 80 лет)

Энциклопедические знания А. Маккея, свойственные английской школе натурфилософии, сочетаются у него с парадоксальностью ума, тоже не последней чертой представителей этой школы. Так что же совершил А. Маккей в науке о строении вещества?

В своем письме к С. Вольфраму (S. Wolfram. A new kind of science, 2002) от 22.12.02, которое он переслал мне 20 июля 2009 г., Маккей пишет: «Мой общий тезис заключается в том, что ненормальный успех кристаллографии увековечил мнение о том, что кристалл рассматривается как множество атомов в пространстве, в соответствии с той или иной пространственной группой. Использование дифракции рентгеновских лучей подчеркивает периодичность, так как это дает периодические пятна. Обычно говорят, что все является в большей или меньшей степени кристаллическим, потому что дает дифракционные отражения. Вещества со структурой, не дающей резких пятен, — это “плохие кристаллы”, не sui generis.

Я пытался изменить эту точку зрения, исследуя роль локального порядка в образовании регулярной структуры.

Если мы добавляем атомы к кластеру, то это обычно рано или поздно дает периодичность. Данное утверждение еще ждет строгого доказательства. На самом деле все структуры — биологические или неорганические — являются иерархическими. Кристаллы являются скорее аномалией, так как одно правило формирует их от единственного атома до молекулярной структуры (это правило трансляционной инвариантности). Существуют ли другие правила для других объектов? Для биологических объектов существует код ДНК (далеко не для всех). Каковы правила для неорганических веществ, кристаллических и некристаллических? Как найти эти правила и где они записаны? Ключевая идея заключается в том, что структура и информация тесно связаны друг с другом.

В связи с неорганической структурой можно задать тот же вопрос, что и в случае биологической. Принимая во внимание сравнимую сложность некоторых минералов и молекул белков, можно спросить: «Есть ли гены у паулингита?» Сегодня мы можем утверждать, что отрицательный ответ невозможен. Это само по себе является первым шагом в решении проблемы самоорганизации неорганических веществ.

Математический аппарат для обобщения этой идеи был разработан Делоне в 1930 г. и основывался на использовании разбиений Вороного, а не на концепции элементарной ячейки Федорова. Если локальное упорядочение охватывает несколько атомных радиусов, необходимо, чтобы весь объем был кристаллическим (и соответственно имел свою пространственную группу). Упорядочение на меньших расстояниях (в соответствующий икосаэдрический порядок) может привести к квазикристаллам. Я оказался неспособным развить идею о квазикристаллах, которая появилась у меня за несколько лет до того, как они были обнаружены экспериментально.

Опасность быть впереди своего времени сравнима с опасностью бежать впереди паровоза. Это была работа одиночки».

Таким образом, главный смысл реформ кристаллографии, предлагаемых А. Маккеем, заключается в развитии идеи о связи структуры и информации. В разное время А. Маккей давал этому разные названия — «обобщенная кристаллография», «структурная химия» и т. п.

Так или иначе эти идеи высказывались и ранее. Например, в 1967 г. Ф. Лавес показал, что в отсутствие других доминирующих факторов структура металлов обычно определяется несколькими геометрическими принципами, из которых важнейшим является стремление к наиболее плотному заполнению пространства и к высшей симметрии, а также к образованию наибольшего числа связей между атомами.

Главным принципом структурообразования для этих кристаллов является принцип плотного заполнения пространства.

У. Пирсон предложил способ записи структур интерметаллидов с помощью кодов, характеризующих упаковки атомных слоев.

А. Маккей осуществил дальнейшее развитие идеи описания структур неорганических кристаллов, опираясь прежде всего на ключевую концепцию «грамматики» неорганических и биологических структур. *«Буквами»* в этой грамматике являются атомы, а *«словами»* — мельчайшие кластеры связанных атомов (фундаментальные нанокластеры).

Идея возникновения сложных структур за счет самоорганизации отдельных компонентов вследствие их локального взаимодействия, а не влияния внешних факторов, лежит в основе действия «клеточных автоматов». Образование структур не носит произвольного характера и не может быть случайным.

Я хотел бы сделать в этом месте некоторое отступление. Когда мы с А. Маккеем обсуждали первый раз написанную им совместно с Э. Лордом и С. Ранганатаном книгу «Новая геометрия для новых материалов», я сгоряча сказал ему, что в ней нет ни новой геометрии, ни новых материалов, потому что рассмотрены структуры некоторых веществ, которые синтезированы довольно давно. Наиболее важным в книге является ее методология, стремление к изменению концептуальных основ обобщенной кристаллографии. Второе замечание заключалось в том, что очень мало сказано о свойствах нанопространства, наномира.

Наномир — это часть пространства, в котором из атомов путем самоорганизации формируется вещество, живое или неживое.

Фундаментальной характеристикой вещества является его структура. ***Структура*** (строение, расположение, порядок) — это совокупность устойчивых связей объекта, обеспечивающих его целостность и тождественность самому себе, т. е. сохранение основных свойств при различных внутренних и внешних изменениях.

Это определение вводит в мир структурной химии геометрию как мероопределение пространства. Нужно подчеркнуть, что и постановка задачи, и ее решение давно (сотни лет назад) представлены математиками, и это научное богатство использовано нами едва ли на десять процентов. Известна задача И. Кеплера о плотнейшей упаковке одинаковых шаров (1611 г.). Д. Гильберт в 1900 г. определил проблему (№ 18) о заполнении пространства конгруэнтными многогранниками. Он, в частности, писал: «Представляется желательным исследовать вопрос: существует ли также и в *n*-мерном евклидовом пространстве только конечное число существенно различных типов групп движений с фундаментальной областью. Фундаментальная область каждой группы движений вместе с конгруэнтными ей областями, определяемыми этой группой, дает, очевидно, заполнение пространства без пробелов. Возникает при этом вопрос: существуют ли, кроме того, такие многогранники, которые не являются фундаментальными областями группы движений и с помощью которых все же возможно заполнить все пространство без пробелов соответствующим укладыванием конгруэнтных экземпляров этих многогранников? Я укажу здесь на связанный с этим вопрос, важный для теории чисел, а возможно, полезный в будущем даже для физики и химии: как можно наиболее плотным образом расположить в пространстве бесконечное множество одинаковых тел заданной формы, например шаров заданного радиуса или правильных тетраэдров с данным ребром (или в предписанном положении), т.е. расположить так, чтобы отношение заполненной части пространства к незаполненной было по возможности наибольшим?

Арифметические знаки — это записанные геометрические фигуры, а *геометрические фигуры* — это нарисованные формулы, и никакой математик не мог бы обойтись без этих нарисованных формул, так же как и не мог бы отказаться при счете от заключения в скобки или их раскрытия или применения других аналитических знаков.

Применение геометрических фигур в качестве средства строгого доказательства предполагает точное знание и полное владение теми аксиомами, которые лежат в основе теории этих фигур, и поэтому для того, чтобы эти геометрические фигуры можно было включить в общую сокровищницу математических знаков, необходимо строгое аксиоматическое исследование их наглядного содержания.

...мы и в арифметике, совершенно так же, как и в геометрии, сначала пользуемся некоторым мимолетным, бессознательным, не вполне отчетливым комбинированием, опирающимся на доверие к некоторому арифметическому чутью, к действенности арифметических знаков, — без чего мы не могли бы продвигаться в арифметике, точно так же, как мы не можем продвигаться в геометрии, не опираясь на силы геометрического воображения».

Главная проблема связана с задачей упаковки шаров в евклидовом пространстве размерности 1, 2, 3, 4, 5, ... Если дано большое число равных шаров, как наиболее эффективно (или наиболее плотно) упаковать их вместе?

Близкая к этой задача — это проблема числа касаний, которая заключается в определении того, как много шаров могут быть упакованы, чтобы они все касались одного центрального шара того же размера.

Проблема покрытий связана с нахождением наиболее плотной упаковки шаров равного размера в n-мерном пространстве. Проблема квантизации — важная для аналогово-числовых преобразований (или сжатия информации) — заключается в исследовании размещения точек в пространстве таким образом, чтобы средний второй момент ячеек Вороного был наименьшим. Решение данных проблем приводит к формированию решеток из шаров. Решетки описываются квадратичными формами и, таким образом, мы, решая эти задачи, имеем дело с классификацией квадратичных форм.

Разумеется, все эти проблемы связаны с химией, так как кристаллографы исследуют трехмерное пространство, однако нам кажется, что указанные выше проблемы переведут кристаллографию в её n-мерный аналог. Недавние открытия квазикристаллов позволяют рассматривать их как объекты на 4-, 6- и 8-мерных решетках.

Пространство не является пассивным вместилищем, хотя так считал Б. Риман, сценой, на которой разыгрывается материальная деятельность. Свойства и качества пространства непрерывно изменяются. Числовая характеристика пространства, определяющая набор свойств и качеств, называется мерностью.

Математики обобщили понятие шара и задачу об упаковке шаров на многомерное пространство и рассматривают объекты, называемые n-мерными шарами, алгебраическое описание которых напоминает алгебраическое описание обычных шаров. Оказалось, что поиск плотной упаковки шаров в n-мерном пространстве математически эквивалентен разработке конечного множества закодированных цифрами сообщений, которые допускают их передачу без искажений при минимальных затратах энергии.

Если канал связи не имеет памяти, число шагов декодирования с увеличением длины n каждого слова возрастает не экспоненциально (2^n), а лишь как n^2. Используя иерархические принципы кодирования–декодирования, можно понизить вычислительную сложность до $\sim n$.

И кодирование, и декодирование осуществляются шаг за шагом по восходящим ступеням иерархии. На низшем уровне простые символы (алфавит) формируются в блоки (слова). Затем на втором уровне каждый из блоков (слов) рассматривается как новый символ, и эти новые символы вновь группируются в блоки (предложения). Размещая в n-мерном пространстве в определенном порядке некие точки, мы тем самым по их взаиморасположению определяем дальнейшие пути самоорганизации системы, используя чисто геометрические операции. ***Таким образом, смыкаются информатика и строение.*** Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата — в более сложные по иерархии структуры: вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

В формальном математическом аппарате геометрии заложено пространственное мероопределение и мера информации. Эти мероопределения составляют аксиоматическую базу обобщенной кристаллографии (по Маккею). Мероопределения пространства и информации должны по возможности соответствовать их определениям в других областях науки.

Существует математическая задача о редчайшем покрытии: как наиболее экономно расположить одинаковые шары в пространстве, чтобы каждая точка в пространстве оказалась внутри или на границе хотя бы одного из них.

Стратегия упаковки шаров в тетраэдральные комплексы до тех пор, пока это возможно (такую стратегию можно назвать «жадным» алгоритмом), приводит в конце концов к неудачному ходу. На определенном шаге процедуры возникает такая конфигурация шаров, которая уже неспособна поглотить очередной шар без увеличения просвета между ними. Таким образом, хотя «жадный» алгоритм и порождает оптимальную упаковку шаров в небольшой области, размеры которой не превосходят нескольких их диаметров, в конечном счете он приводит к менее плотной упаковке, чем гранецентрированная кубическая. При этом возникают ситуации, когда отношения различных частей многогранника становятся иррациональными.

Интерес к числам и их связи с объектами природы возник еще во времена глубокой древности.

Обнаружение того факта, что отношение диагонали единичного квадрата к его стороне является иррациональным числом, было одним из скандалов античной математики.

Отношение ребра куба к ребру вписанного икосаэдра также является иррациональным числом, называемым золотым числом τ: $\tau = (1+\sqrt{5})/2 = 1{,}618034...$ Оно играет в кристаллографии такую же роль, как число e в физике. В ряду Фибоначчи 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, 89, ..., где каждый член является суммой двух предыдущих, отношение двух последовательных членов сходится к τ.

Полагая, что мир — это числа, пифагорейцы утвердили тем самым тезис о неразрывной связи вещей и чисел. Особенно велик их вклад в теорию пропорций и развитие проблем структурности, симметрии и гармонии природы. Числа e, i, π, τ, ... входят в различных сочетаниях в основные уравнения физики и химии. Золотое число τ является фундаментальным для геометрии тел с симметрией пятого или десятого порядков, так как это длина диагонали правильного пятиугольника с единичной длиной ребра, а также радиус окружности, описанной около правильного десятиугольника с единичной длиной ребра. Поскольку большинство построений в структурной кристаллографии являются чисто геометрическими, то, разумеется, многие из вышеупомянутых чисел используются в этих построениях как фундаментальные отношения размеров многогранников. Тот факт, что все эти числа иррациональны, означает, что в евклидовом пространстве (E_3) мы наблюдаем проекции фундаментальных многогранников из пространств высшей размерности.

Один из естественных способов возникновения правильных многомерных конфигураций связан с иррациональностью длин в 3-мерных фигурах. Конкретный пример возникает, если обратиться к правильному икосаэдру.

Рассмотрим 12 вершин правильного икосаэдра с центром в нуле. Пусть это будут $\pm\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_6$. Если икосаэдр нормирован так, что $\boldsymbol{r}_i$ лежат на единичной сфере, то при $i \neq j$ скалярные произведения равны

$$(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) = \pm 1/\sqrt{5}\,.$$

Иррациональность $\sqrt{5}$ приводит к тому, что «решетка», порожденная векторами $\mathbf{r}_i$ (вершинами икосаэдра), не будет настоящей решеткой, т.е. множество точек вида

$$m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2 + ... + m_6\mathbf{r}_6\,,$$

где m_i — произвольные целые числа, не будет дискретной подгруппой в E_3, а будет там всюду плотной подгруппой, изоморфной Z^6. Оказывается, что это множество будет решеткой не над кольцом целых чисел Z, а над кольцом целых чисел в квадратичном поле $Q(\sqrt{5})$. Его также можно рассматривать как настоящую решетку в 6-мерном евклидовом пространстве E_6. Таким образом, правильный икосаэдр, который часто встречается в структурной химии, естественным образом приводит к 6-мерным евклидовым решеткам.

Еще более интересен случай правильного 4-мерного 120-вершинника. Точно так же некоторые скалярные произведения между некоторыми вершинами будут иррациональностями, связанными с «золотым» сечением, то есть снова с $\sqrt{5}$. Опять целочисленные комбинации вершин этой фигуры можно понимать как 8-мерную евклидову решетку. Оказывается, что эта 8-мерная решетка тесно связана со знаменитой решеткой $E8$ и с 8-мерной фундаментальной конфигурацией Коркина–Золотарева, дающей минимум энергии взаимодействия (см. таблицу).

Таким образом, наномир существует в пространствах высшей размерности и является сугубо рациональной системой.

Конечные множества X единичной сферы Ω часто называют сферическими кодами. Обычно рассматривают такие коды, у которых все взаимные расстояния между парами точек x_1,x_2 большие. Важный инвариант $\rho(x) = \min\limits_{x_1 \pm x_2}(\rho(x_1, x_2)^2)$ — минимальный квадрат расстояния, лежащий в основе римановой геометрии.

Код называется оптимальным, если он обладает максимальным ρ среди всех X с заданным числом точек. Таким образом, оптимальный код из M точек — это такая конфигурация из M точек единичной сферы Ω, у которой квадрат минимального расстояния между парой точек — наибольший из возможных. Правильный икосаэдр является единственным оптимальным сферическим кодом мощности 12.

Это означает прежде всего, что большинство многогранников, заполняющих пространство без щелей и перекрытий, находится в пространстве другой мерности.

Надо искать такое пространство, в котором все расстояния определяются рациональными числами.

Поиск плотнейших упаковок шаров в многомерных пространствах сильно упрощается, если сосредоточить внимание лишь на самых регулярных конфигурациях — так называемых решетчатых упаковках.

Таблица

Известные фундаментальные конфигурации и 600-ячеечник

(n — размерность евклидова пространства, N — полное число точек (шаров) в конфигурации, M — показатель степени полинома Эрмита)

n	N	M	Скалярное произведение	Геометрический образ
2	N	N−1	cos ($2\pi j/N$) для $1 \le j \le N$	N-угольник
n	n+1	2	$-1/n$	Симплекс
n	$2n$	3	−1,0	Политоп
3	12	5	$-1, \pm 1\sqrt{5}$	Икосаэдр
4	120	11	$-1, \pm 1/2, 0, (\pm 1 \pm \sqrt{5})/4$	600-ячеечник
8	240	7	−1, ±1/2, 0	Решетка $E8$
7	56	5	−1, ±1/3	Касания
6	27	4	−1/2, 1/4	Касания
5	16	3	−3/5, 1/5	Касания
24	196 560	11	−1, ±1/2, ±1/4, 0	Решетка Лича (упаковка)
23	4600	7	−1, ±1/3, 0	Касания
22	891	5	−1/2, −1/8, 1/4	Касания
23	552	5	−1, ±1/5	Сферические коды
22	275	4	−1/4, 1/6	Сферические коды
21	162	3	−2/7, 1/7	Сферические коды
22	100	3	−4/11, 1/11	Сферические коды
$q\,\frac{q^3+1}{q+1}$	$(q + 1)$ $(q^3 + 1)$	3	$-1/q, 1/q^2$	Графы

Особо плотная упаковка шаров, называемая $E8$, была открыта в последней трети XIX века русскими математиками А. Коркиным и Е. Золотаревым, а также английским юристом и математиком-любителем Т. Госсетом. Центры шаров в упаковке $E8$ лежат в точках, все координаты которых — только целые или полуцелые числа; при этом сумма координат каждой точки должна быть целым числом. Имеется 240 таких точек.

$E8$ — плотнейшая решетчатая упаковка в восьмимерном пространстве, а некоторые сечения $E8$, названные $E6$ и $E7$, являются плотнейшими решетчатыми упаковками в шести и семи измерениях. Число шаров, касающихся одного шара в $E8$, равно 240, число касаний в 24-мерном случае составляет 196 560 (в $E3$ — 12).

Решетка Лича оказала неоценимую помощь специалистам по теории групп в построении некоторых конечных простых групп. Эти группы являются «строительными блоками», из которых можно «собрать» любую группу, состоящую из конечного числа элементов. Простые группы играют в теории групп такую же роль, как простые числа в теории чисел или химические элементы — в химии.

Если при помощи решетки Лича можно строить плотные упаковки *«сверху—вниз»*, то соблазнительно узнать, нельзя ли построить решетку Лича *«снизу—вверх»*, то есть исходя из плотных упаковок в низших размерностях. Оказывается, такое построение возможно, его можно назвать «слоеной» упаковкой. Слоеные решетки приводят к плотнейшим возможным упаковкам вплоть до размерности 8.

На основе систем кристаллохимических радиусов атомы можно моделировать твердыми шарами, а молекулы — многогранниками более сложной формы и рассматривать упаковку таких шаров или многогранников. Формально-геометрическое рассмотрение — это исследование их формы и симметрии, а также их связи с пространственной симметрией кристалла.

Как же связана химическая формула вещества с его строением?

Во многих случаях атомы объединяются в некоторые устойчивые группировки, которые сохраняются как целое и в кристалле, и тогда эти группировки удобно и закономерно рассматривать как структурные единицы кристаллов.

Связана ли пространственная симметрия структуры, возникающей из данных структурных единиц, с точечной симметрией этих структурных единиц? Образуя кристалл, атомы или более сложные структурные единицы занимают определенные положения в элементарной ячейке, располагаясь по одной или нескольким правильным системам точек общего или частного положений. Известно множество примеров, когда такая связь имеет место.

Возникновение симметрийного подхода к анализу строения самых разнообразных объектов природы также ведет начало еще от геометрии и эстетики древних.

Симметрия — это инвариантность, самоpавенство объектов.

Почему симметрия выступает почти во всех конструкциях и закономерностях неживой и живой природы, прежде всего в наномире?

Исходным здесь может быть представление о конечном наборе фундаментальных конфигураций, из которых построены более крупные единицы на том или ином уровне организации материи (см. таблицу).

Однако одно равенство объектов само по себе еще не есть симметрия. Должно быть и равенство (в общем случае взаимодействия) в геометрии — равенство взаимного расположения равных частей.

Нужно отметить еще одно обстоятельство, которое связано с химической формулой вещества. Например, в кристаллах, имеющих простые формулы типа AX, AX_2 и т. п., все атомы могут разместиться по высокосимметричным позициям и структуры обычно имеют высокую симметрию. Если же сортов атомов много, то таких позиций попросту не хватает и симметрия структуры понижается. Поэтому обычно чем сложнее химическая формула неорганического соединения, тем ниже симметрия его кристаллической структуры.

Простейшее условие, вытекающее из трансляционной симметрии, — это наличие в элементарной ячейке общего числа атомов, равного или кратного числу атомов в химической формуле, или, как говорят, целого числа формульных единиц. Действительно, ячейка не может содержать части атомов формульной единицы, так как тогда она не была бы геометрической единицей повторяемости. Обычные значения числа формульных единиц в ячейке — 1, 2, 4, в кубических, тригональных и гексагональных структурах еще и 3, 6, ...

Удалось построить несколько важных простых групп, рассматривая множество всех жестких вращений и отражений решетки Лича, оставляющих неподвижным некоторый центральный шар и переставляющих окружающие его шары. Это множество операций называют группой асимметрии данной упаковки.

Группа симметрии Лича имеет порядок, то есть число элементов симметрии, около $8 \cdot 10^{18}$. Одна из последних конечных простых групп оказалась еще больше группы Конвея и была прозвана «монстром». Число элементов этой группы составляет порядка $8 \cdot 10^{53}$.

Из этого рассмотрения следует, что возможное число химических веществ весьма велико (практически бесконечно).

Таким образом, полно игрушек не на полу комнаты (известное выражение Р. Фейнмана), а в решетке корней $E8$. **Это кладовая природы.**

Рассмотрим некоторые практические вопросы формирования первичных структур.

Имеется много замечательных и важных конфигураций точек на сфере, например вершины икосаэдра или минимальные векторы $E8$, или решетка Лича. Если расположить на сфере некоторые одинаково заряженные частицы, они смогут сами распределиться на поверхности. Разумеется, они будут двигаться так, чтобы достичь минимума потенциальной энергии (будем считать, что кинетическая энергия упорядочения удалена из системы зарядов, то есть задача является статической). Не требуется в этом случае и учета времени как одной из пространственных координат, поскольку распределение точек всегда будет оставаться оптимальным. Понятие оптимальности восходит к теории вариационного исчисления. В 1744 г. П. Мопертюи выдвинул принцип наименьшего действия, согласно которому количество действия, «которое допускает произведенное изменение, является наименьшим возможным». Мы также будем рассматривать абсолютный минимум, хотя некоторые частицы могут застрять в локальном минимуме. Эта задача является фундаментальной проблемой экстремальной геометрии, если она решается в пространстве произвольной размерности и с произвольной потенциальной функцией.

Все точные конфигурации являются *M*-дизайнами, то есть являются не просто сферическим кодом, но и набором корней некоторого полинома (полинома Эрмита) степени *M*. В таблице представлены все возможные фундаментальные конфигурации и 600-ячеечник.

Всякая система точек, в которой функция сохраняет постоянное значение, образует непрерывное многообразие меньшего числа измерений, чем область определения этой функции. Эти многообразия при изменении значения функции непрерывно переходят одно в другое, поэтому можно считать, что из одного из них получаются все остальные (причем происходит это так, что каждая точка одного переходит в определенную точку другого многообразия), для которых определение положения требует указания бесконечного ряда или даже непрерывного множества числовых данных. Примером такого рода могут служить многообразия, образованные функциями в данной области, контурами геометрических фигур и т. п.

Например, исследуя атомную структуру различных комплексных сплавов переходных металлов, известных ныне как фазы Франка–Каспера, Франк и Каспер изучили возможность заполнения пространства регулярными тетраэдрами. Телесный угол регулярного тетраэдра составляет около 70,5°, так что пять тетраэдров могут иметь общее ребро, однако есть маленькая щель, которую можно закрыть, уменьшая длину общей грани, пока угол не станет равным 72°. Мы получим пентагональную бипирамиду с десятью треугольными гранями.

Подобно этому двенадцать регулярных тетраэдров могут иметь общую вершину, а щель между ними может быть закрыта небольшой деформацией. Мы получим регулярный икосаэдр.

Коксетер предложил расширение концепции правильных многогранников. Правильный многогранник обычно определяют как цикл вершин 1, 2, 3 ... и граней 12, 23, 34 и т. п., полученных из одной точки путем вращения.

Коксетер предложил заменить вращение более общей операцией изометрии (сохраняющей трансформацию). Винтовая трансформация генерирует винтовой многоугольник (многоугольную спираль) — бесконечную последовательность вершин и граней. Спираль Коксетера построена так, что каждые четыре ближайшие вершины образуют регулярный тетраэдр.

Одним из наиболее важных механизмов покрытия пространства многогранниками является стеллейшен.

Стеллейшен — это процесс создания новых многоугольников (в плоскости), новых многогранников в трехмерном пространстве или, в общем случае, новых политопов в *n*-мерном пространстве. Процесс состоит из расширения элементов, таких как грани или ребра (обычно симметрично), до тех пор пока они не встретятся. Новую фигуру называют **стеллейшен** исходной фигуры. В 1619 г. Кеплер построил из додекаэдра два других звездчатых многогранника (многогранники Кеплера–Пуансо).

Новые объемы пространства в новом многограннике называют ячейкой. В случае икосаэдра грани можно расширить последовательно и ячейки формируют вокруг исходного икосаэдра много слоев, которые называют оболочкой. Различные комбинации этих оболочек образуют различные стеллейшен, но не все возможные комбинации приемлемы. Вопрос: какие именно приемлемы?

Два теоретических приближения, вместе или по отдельности, используются для квазипериодического заполнения пространства. В концепции «укладки строительных блоков» используются два ромбоэдра, которые заполняются атомами, как в концепции «элементарной ячейки» для периодических структур. Было также предложено рассматривать квазипериодические укладки как проекции периодических решеток (например, кубических) из пространств высшей размерности.

Другое приближение, развиваемое нами, основано на концепции нанокластеров атомов (фундаментальных конфигураций), связанных тем или иным образом, для построения структур обычно икосаэдрической или декагональной симметрии.

Кластеры наиболее близки к реальной картине развития структуры от локального порядка до периодической структуры. В этом случае концепция элементарной ячейки не нужна. Действительно, оболочки атомов добавляются к внутренней конфигурации из 12 или 13 атомов икосаэдра. Мы можем отметить построенный таким образом 54-атомный икосаэдр Маккея или 44-атомный кластер Бергмана, или триаконтаэдр Полинга (рис. 1).

Кристиан Жано (C. Janot) обратил внимание на то, что объединяющиеся кластеры сами ведут себя как «большие» атомы.

Правильные тетраэдры могут быть упакованы в сферическом пространстве S_3, гиперсфере в евклидовом пространстве E_4, вершины будут составлять регулярный политоп {3, 3, 5}. Это значит, что различные кластеры, построенные в нашем трехмерном пространстве из слегка искаженных тетраэдров, существуют в этом политопе без деформаций. Политоп {3, 3, 5} имеет 120 вершин, 720 ребер, 1200 треугольных граней и 600 ребер тетрагональных ячеек. Пять тетраэдров вокруг каждого ребра и двенадцать вокруг каждой вершины образуют правильный икосаэдр.

В сферическом представлении политопа ребра, грани и ячейки лежат в S_3. Ребра тогда представляют собой части большого круга. Путь визуализации политопа следующий. Возьмем, для простоты, точку (1, 0, 0, 0) как центр и рассмотрим другие вершины, которые ее окружают. Первая ячейка — это икосаэдр, тогда как 20 вершин, лежащие над гранями первой ячейки, образуют додекаэдр. Третья ячейка — большой икосаэдр, получающаяся последовательность атомов такая же, как в кластере Бергмана. Вершины следующей ячейки все лежат на большой сфере S_3. Эта сфера содержит 30 вершин, образующих икосидодекаэдр (то есть архимедов многогранник, вершины которого лежат на средних точках ребер икосаэдра).

Поворот в E_4 вокруг фиксированной точки (или поворот S_3) наиболее просто и элегантно выражается в терминах кватернионов. Математический аппарат кватернионов включает в себя представления о левой и правой трансляции Клиффорда и левом и правом расслоении Хопфа.

Трехмерный аналог диагонального кластера получается проекцией 6-мерного гиперкуба; 64 вершины гиперкуба проецируются в 32 вершины ромбического триаконтаэдра и 32 внутренние вершины; 32 внутренние вершины являются вершинами пентагонального додекаэдра с икосаэдром внутри. **Стеллейшен** малого пентагонального додекаэдра дает 12 вершин 5-го порядка, **стеллейшен** малого икосаэдра дает 20 вершин 3-го порядка (рис. 2).

n	polyhedron
4	Tetrahedron
5	Pentahedron
6	Hexahedron
7	Heptahedron
8	Octahedron
9	Nonahedron
10	Decahedron
11	Undecahedron
12	Dodecahedron
14	Tetradecahedron
20	Icosahedron
24	Icositetrahedron
30	Triacontahedron
32	Icosidodecahedron
60	Hexecontahedron
90	Enneacontahedron

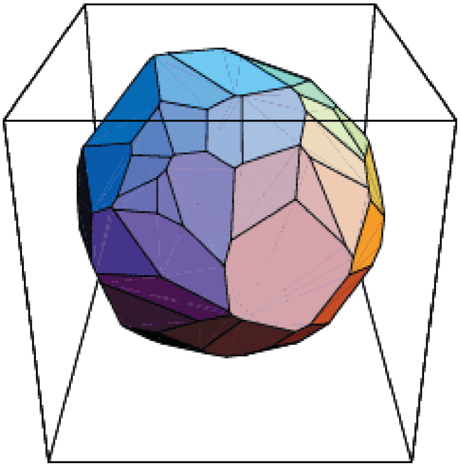


Рис. 1а. Образцы многогранников с различным числом граней

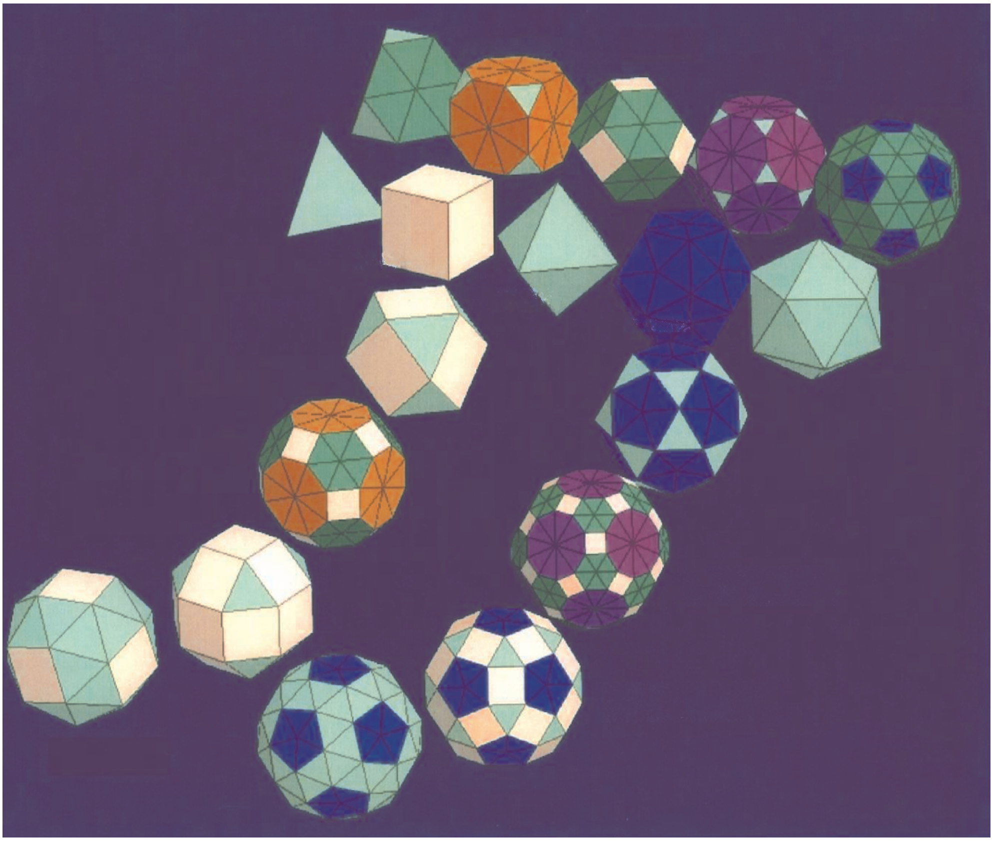


Рис 1б. Различные регулярные многогранники, построенные на основе пяти платоновых тел

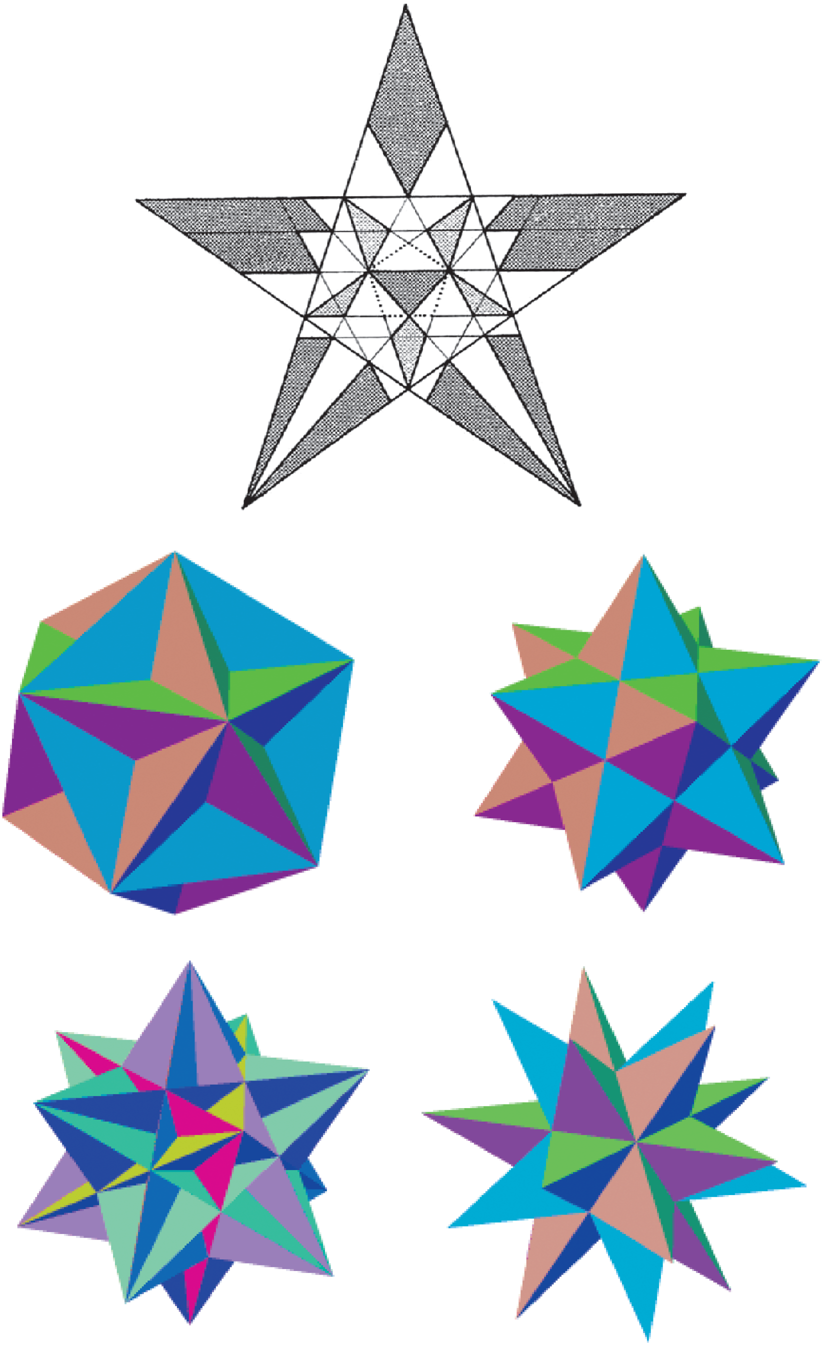


Рис. 2. Стеллейшен грани икосаэдра и построение новых многогранников

Удивительным свойством модели (в которой кластер Бергмана является базовой единицей) является то, что субструктура в форме икосаэдра Маккея также присутствует. Она расположена в центрах звездного многогранника, что свидетельствует об огромной роли **стеллейшен** в операциях заполнения пространства. Появление кластеров Бергмана и Маккея в одной и той же структуре было отмечено в модели перекрывающихся икосидодекаэдрических кластеров.

Попытки построить модели регулярных структур различных химических веществ привели к появлению большого числа структурных многогранников и кластеров — Frank, 1952; Bernal, 1959; Kasper, 1959; Mackay, 1977; Gaskell, 1978; Egami, 1984; Miracle, 2003; Ma 2006, кластеров: Bergman, Kuo и Tsai. Все они являются производными от фундаментальных конфигураций (таблица).

Совсем недавно обнаружен в интерметаллидах еще один кластер (Blatov, 2009). Развитые представления значительно расширяют поле деятельности классической кристаллографии, позволяя рассматривать не только новые объекты исследования, но и их количественные характеристики.

В заключение считаем необходимым привести сводку результатов, полученных за последнее десятилетие и не вошедших в книгу. Все они сконцентрированы в области нанометрических масштабов и оказались настолько необычными, что позволили говорить о существовании наномира, «пятом» состоянии вещества.

Структурная общность в наносостоянии биологических, органических и неорганических веществ снимает ограничения на взаимодействие между ними. Мы назвали это явление конвергенцией, что, в сущности, свидетельствует в пользу гипотезы о единой картине происхождения вещества, живого или неживого.

Важным этапом исследований явилось открытие в 1999 г. наночастиц-кентавров двуокиси циркония с когерентными границами между различными фрагментами (другого химического состава, структурной ориентации и т. п.). Это приводит к выводу о том, что понятие «фазы» в наносостоянии неприменимо. Ранее об аналогичных наблюдениях сообщал нобелевский лауреат П.-Ж. де Жен. Предложенные им биполярные частицы (янус-частицы) вольфрам—золото указывают на локальное взаимодействие атомов (и даже групп атомов) и формирование новых частиц. В своей нобелевской лекции И.Р. Пригожин указал, что даже на основе имеющихся теоретических представлений прямой переход от описания процессов (необратимых, разумеется) на макроскопическом уровне к описанию процессов на микроскопическом уровне невозможен. Открытие кентавров и янусов указывает на существование нового состояния вещества между макро- и микросостоянием. Ранее нами было показано (также впервые), что частицы в этом состоянии сохраняют квантовые свойства. Впоследствии А. Зелингер (A. Zeilinger) наблюдал дифракцию фуллеренов, а в университете Дельфта были исследованы кластеры серебра, которые вели себя как отдельные «суператомы». Все это, несомненно, свидетельствует о квантовых свойствах нанокластеров. Исследования особенностей наносостояния позволило сделать заключение о его структурном многообразии, так как формирование структуры ограничивается только геометрическими законами пространства, и как следствие этого наблюдается неравновесность, когерентность, фрагментарность, обобщенная симметрия и иерархия. Эти свойства определяют локальный характер формирования наночастиц, подтверждают концепцию «строительных блоков» — фундаментальных конфигураций, и, следовательно, необходимость использования пространства высших размерностей для описания различных наночастиц — двуокиси циркония, гигантского кластера Pd_{561}, икосаэдрических кеплератов Мюллера, алмазов, вирусов и т. п. Эти результаты позволили сформулировать геометрические принципы самоорганизации наночастиц и дать определение понятия «наномир». Кстати, это слово было предложено нами впервые в 1999 г.

Развивая идею А. Маккея о связи структуры и информации, мы оценили возможности использования клеточного автомата в комбинации с фундаментальными конфигурациями и показали плодотворность такого подхода к минералам типа паулингита (этот минерала выбран как объект исторического вопроса А. Маккея — «Где гены у паулингита?»). Огромный шаг вперед сделан в теоретических представлениях об образовании интерметаллидов — предмете исследований таких замечательных кристаллохимиков, как С. Самсон, Л. Полинг, Р. Хоффман, С. Андерссон. Кластер $NaCd_2$ содержит в элементарной ячейке более 1200 атомов. Визуализированы структуры более 1500 различных кластеров.

Полученные результаты дают основание определить наномир как часть пространства, где формируется химическое вещество.

Мы можем теперь указать главную задачу XXI века для химии. Если физики исследуют вопрос о том, как произошла Вселенная, биологи — как произошла жизнь, то химики должны определить, как произошло вещество (химическое). Место, где оно формируется, мы знаем — это наномир.

Работы А. Маккея и его соавторов Э. Лорда и С. Ранганатана, вошедшие в книгу «Новая геометрия для новых материалов», послужили базисом для этих представлений.

Издание книги на русском языке стало возможным благодаря поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Мы признательны авторам книги за помощь, оказанную нам при работе над русским изданием. Мы чрезвычайно благодарны В.С. Крапошину и А.Л. Талису, прочитавшим перевод и сделавшим очень ценные замечания.

В заключение отметим, что в конце книги мы добавили список работ, которые увидели свет совсем недавно и потому не вошли в английское издание.

В. Шевченко
июль 2010 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ ИЗДАТЕЛЯ

Последние достижения в науке привели к созданию новых материалов с уникальными свойствами, главным образом вследствие целенаправленных изменений структуры на атомном уровне. Для описания состояния и формы материи на этом уровне требуются разнообразные математические понятия. Эта книга дает представление о геометрических идеях, которые развиваются и внедряются в науку о материалах с целью обеспечения визуализации и полного описания упорядочения атомов в трехмерном (3D) пространстве. Особое значение придается интуитивному пониманию принципов геометрии, представленных посредством многочисленных иллюстраций. Сложность математических выкладок сведена к минимуму, и для понимания требуются только начальные сведения о векторах и матрицах, что обеспечивает доступное введение в рассматриваемую область знания. Эта книга, содержащая также подробный список литературы, адресована тем, кто работает в области кристаллографии, физики твердого тела или наук о материалах.

Доктор Эрик Э. Лорд — британский математик — с 1984 г. внештатный научный сотрудник (Visiting Scientist) отдела математики и отдела проектирования материалов Института наук Индии.

Профессор Алан Л. Маккей ушел в 1991 г. в отставку с поста профессора Школы кристаллографии Лондонского университета, однако продолжает заниматься активной научной деятельностью, является членом Королевского общества.

Профессор С. Ранганатан работает в отделе проектирования материалов Института наук Индии, почетный профессор. В настоящее время он член Национального института специальных исследований в Бангалоре. Профессор С. Ранганатан является автором более чем 250 статей в научных журналах.

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние несколько десятилетий беспрецедентные и весьма перспективные открытия были сделаны в науках о материалах — в физике твердого тела, кристаллографии, металлургии, нанотехнологии, микробиологии... Эти открытия позволили создавать новые материалы с необычными или ценными свойствами и привели к более глубокому пониманию того, как природа творит, как объединяются атомы, чтобы строить мир. Изучение на фундаментальном уровне разновидностей моделей и структур, которые могут возникнуть вследствие комбинирования единиц в трехмерном (3D) пространстве, выявляет метаструктуру основных принципов. Здесь мы в основном имеем дело с *языком*, языком образов и форм, языком геометрии 3D-пространства.

Разнообразие образов и моделей, которые возможны в 3D-пространстве, не зависит от масштаба. Так, например, молекула C_{60} была названа «Buckminsterfullerene», или в разговорном варианте «Bucky ball», потому что однородная сферическая организация ее 60 атомов соответствует геометрии икосаэдра, лежащего в основе конструкций геодезического купола Бакминстера Фуллера. Только масштаб является другим. Хотя большинство структур, выбранных нами для описания и иллюстрации основных принципов, взяты главным образом из литературы по наукам о материалах, и хотя наша работа в принципе адресована именно ученому-материаловеду, мы надеемся на то, что наш труд не будет обойден вниманием более широкой аудитории читателей.

В поисках путей понимания того, как сложные структуры возникают в природе, используются довольно экзотические геометрические идеи, помогающие нашему воображению. Например, большинство теоретических исследований квазикристаллов используют шестимерное пространство; работа Стивена Хайда показала, как неэвклидова геометрия может пролить свет на структуру сетей; реальные и гипотетические материалы, изученные Терронесом и его коллегами, привели к геометрии искривленных поверхностей, и т.д. Поскольку наука о материалах все больше становится математически ориентированной, математики в свою очередь получили стимул к новым исследованиям благодаря открытиям в науке о материалах. Возникает увлекательный диалог.

Эта область обширна и продолжает увеличиваться. Очевидно обзор, подобный этому, должен быть избирательным. Когда включается воображение, изучение структур становится особенно увлекательным. Поэтому мы сделали упор на интуитивное понимание 3D-форм и структур. Это базис, на котором строится любое подобное исследование. Мы попытались, соответственно, свести математические детали к минимуму. В тех местах, где математический метод или доказательства казались неизбежными, неискушенный читатель, как мы надеемся, отнесется к нам терпимо. Большое количество ссылок на использованные литературные источники будет, мы убеждены, полезным для любознательного читателя, который почувствует желание или необходимость исследовать далее некоторые, понятные лишь посвященным, аспекты нашей темы.

Мы имели целью ясно обозначить взаимосвязь между темами, рассматриваемыми в различных главах книги, с тем, чтобы подчеркнуть единство предмета нашего рассмотрения. Поэтому читатель будет иногда находить одни и те же структуры, возникающие в различном контексте и описываемые с различных точек зрения.

Написание этой книги было предпринято как часть проекта «Новая геометрия для новых материалов», финансируемого Организацией «Оборонные исследования и развитие» Министерства обороны Правительства Индии (проект DRDO/MMT/SRG/526). Мы искренне благодарны им за помощь и одобрение. С. Ранганатан признателен Homi Bhabha Fellowship Council за поддержку. Некоторые дополнительные материалы, относящиеся к данному проекту, можно найти на нашем сайте http://materials.iisc.ernet.in/~lord; почти все рисунки (не только те, что представлены в главе 9) были подготовлены с использованием замечательной компьютерной программы Кена Бракка (Ken Brakke) Surface Evolver. Мы признательны ему за обеспечение свободного доступа к загрузке Surface Evolver через Интернет.

Эрик Э. Лорд
Алан Л. Маккей
С. Ранганатан

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

1.1. Атомы

Фактически все бесконечное разнообразие наблюдаемых явлений — свойства материи, живой и неживой, ее поведение и превращения — это проявление различных путей, которыми ограниченное число структурных единиц — *атомов* — соединяются друг с другом для построения более сложных структур. Теперь это общеизвестно. Но на тот момент, когда эта идея была высказана Демокритом и Эпикуром в четвертом веке до Рождества Христова, это была некая удивительная гипотеза. Окончательное представление атомной гипотезы Демокрита, «*О природе вещей*», дано Лукрецием (60 г. до Рождества Христова) (перевод на английский Р.Е. Латама: Lucretius (1994)). Языком латинской эпической поэмы Лукреций описывает как целый ряд известных явлений может быть разумно объяснен при допущении, что «существуют только атомы и пустое пространство». Такая интуитивная проницательность и мистическое предчувствие современной физики являются тем более поразительными, если принять во внимание тот факт, что экспериментирование не представляло большого интереса для редакторов греческих философов — тогдашняя аргументация основывалась лишь на созерцательном наблюдении известных вещей. Впрочем, недавнее объяснение антикитерского механизма, механического прибора времен Лукреция, подобного планетарию для предсказания позиций небесных тел, который, возможно, мог использоваться для определения долготы, показывает, что экспериментальные традиции Архимеда имели продолжение.

Лукреций, критикуя теорию Анаксагора, описывает даже то, что мы могли бы теперь назвать «фракталами»: «говоря о *homoeomeria* (гомеомериях) вещей, Анаксагор имеет в виду, что кости образованы из мельчайших косточек ... золото состоит из зерен золота ... огонь из искр ...».

Что касается числа элементов, Лукреций мудро отказался углубляться в необоснованные метафизические размышления, говоря только, что число различных видов атомов конечно. Традиционно бытующая точка зрения, в противоположность Лукрецию, рассматривала только *четыре* элемента: землю, огонь, воздух и воду, которым, как предполагалось, символически соответствовали четыре правильных многогранника — куб, тетраэдр, октаэдр и икосаэдр (рис. 1.1). (Пятый правильный многогранник — додекаэдр — соответствовал таинственной «пятой сущности», понятию, определяющему этимологию *квинтэссенции*.)

Платон считал, что соответствия между этими четырьмя элементами и четырьмя правильными многогранниками не только символические. Он предположил, что эти многогранники отвечают реальным *формам* атомов. По традиции правильные многогранники называют «платоновыми телами». Даже самые странные идеи могут содержать рациональное зерно: правильные

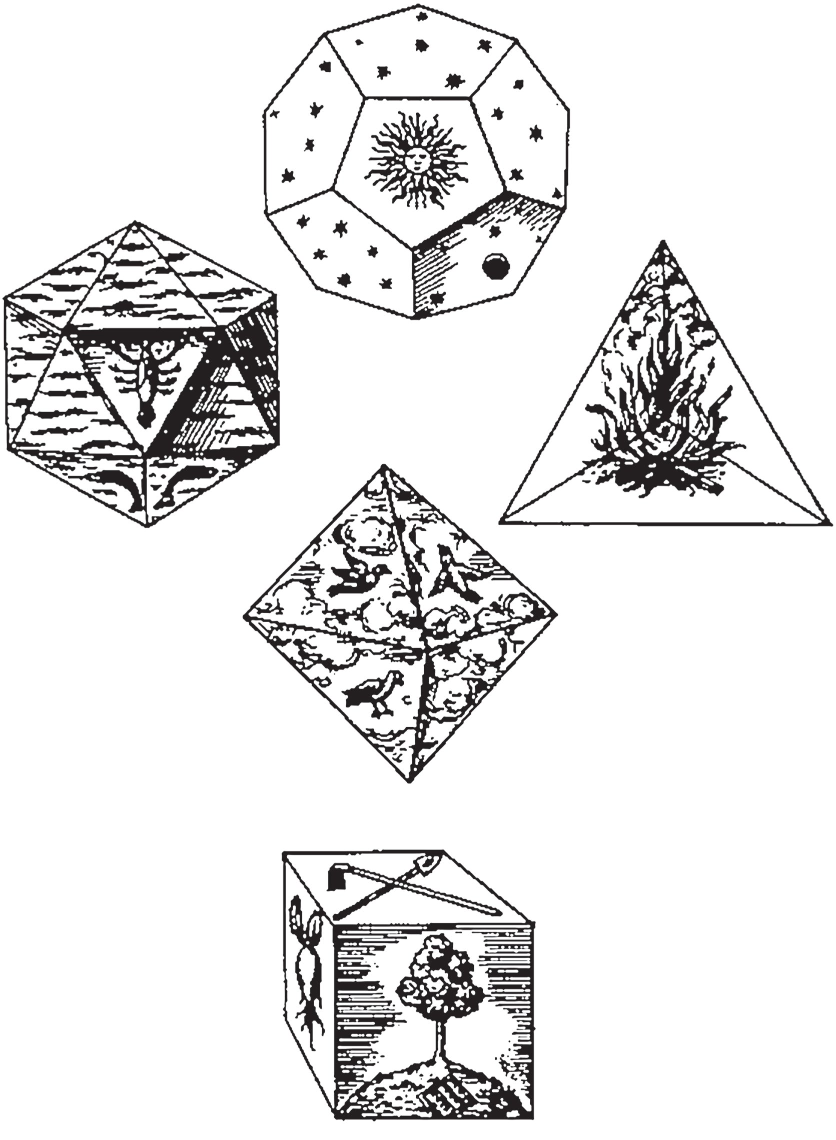


Рис. 1.1. Пять платоновых тел и четыре элемента; из «*Гармонии мира*» Кеплера (Kepler, 1619)

и полуправильные многогранники («5 платоновых и 13 архимедовых тел») действительно появляются в микроструктуре твердых веществ и жидкостей, но скорее в виде атомных *кластеров*, чем индивидуальных атомов. Платон в своем «*Тимее*» видит многогранники как таковые, построенные по принципу треугольников с углами 45-90-45 и 60-90-30, которые являются всего лишь фигурами, до сих пор присутствующими в школьной геометрии. Пять симметричных платоновых тел были уже известны за тысячелетие до него. Более 400 резных каменных шаров времен неолита были найдены в различ-

Рис. 1.2. Камни из Шотландии эпохи неолита, покрытые резьбой, соответствующей правильным многогранникам, музей Ашмолеан, Оксфорд. Их назначение неизвестно. Фото Грэхема Чаллифура для книги Критчлоу (Critchlow, 1979). Воспроизведено с любезного разрешения Грэхема Чаллифура и Кейт Критчлоу

ных частях Северной Шотландии. Университеты Абердина и Глазго обладают обширной коллекцией таких объектов. Особенно изящным набором из пяти предметов, показывающих пять конфигураций, обладает музей Ашмолеан в Оксфорде (рис. 1.2).

Как ни удивительно, представление о *четырех элементах* имело мощное влияние на научное мышление до последнего времени. Химический элемент кислород был открыт Джозефом Пристли в 1774 г. Антуан Лавуазье повторил эксперименты Джозефа Пристли и понял их значимость: воздух состоит из нескольких газов, а кислород является одним их них. Он предположил также, что вода тоже является соединением. Эти представления обозначили начало современной химии. Вот какова была реакция Антуана Боме (1728–1804), лектора Парижской академии наук: «Элементы или основные компоненты тел были установлены и признаны физиками всех столетий и всех национальностей. Нельзя принять, что элементы, известные в течение 2000 лет, должны быть включены теперь в категорию сложных веществ. Они служили основой открытий и теорий ... Мы должны отказать этим открытиям в доверии, если огонь, вода, воздух и земля не считаются более элементами».

Это лишь подтверждает тот факт, что люди, как и кристаллы, являются продуктом заведенного порядка. Пути решения проблем, если только они оказались успешными, имеют тенденцию закостеневать в традиции. История науки полна примеров того, как прочно укоренившиеся способы мышления мешают появлению новых подходов, которые, стоит им только появиться, открывают новые пространства для исследования.

1.2. Геометрия

Более двух тысячелетий математики считали само собой разумеющимся, что геометрия в том виде, каком она была систематизирована и представлена Евклидом, является единственно возможной, вплоть до открытия Больяи и Лобачевским в XIX веке «неевклидовой геометрии». Геометрия Больяи и Лобачевского — это геометрия гиперболической поверхности H_2, которая легко обобщается на *гиперболические пространства* H_n (подстрочный индекс означает число измерений рассматриваемого пространства). Гиперповерхности S_n гиперсфер в евклидовых пространствах E_{n+1} порождают другое семейство неевклидовых геометрий. Обычная сферическая тригонометрия, геометрия на