

**VI Всероссийская (с международным участием)
научная школа**

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУКАХ**

памяти д.ф.-м.н. Р.В. Галиулина (1940-2010)

г. Апатиты, 24-27 октября 2010 г.



*Геологический институт КНЦ РАН
Кольское отделение РМО*

*Труды VI Всероссийской
(с международным участием) научной школы,
посвящённой памяти д.ф.-м.н. Р.В. Галиulina.
“Математические исследования
в естественных науках”*

Апатиты, 24-27 октября 2010 г.



Апатиты, 2010

УДК 548.12 + 549.21 + 552.122
ISSN 2074-2487

Математические исследования в естественных науках. Труды VI Всероссийской (с международным участием) научной школы, посвящённой памяти д.ф.-м.н. Р.В. Галиулина. Апатиты, Геологический институт КНЦ РАН, Кольское отделение РМО, 24-27 октября 2010 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во К & М, 2010. – 228 с.

Сборник содержит материалы ежегодной Всероссийской (с международным участием) научной школы «Математические исследования в естественных науках», проводимой Геологическим институтом КНЦ РАН и Кольским отделением РМО и традиционно объединяющей специалистов, творчески применяющих математические методы в естественных науках. VI школа была посвящена памяти известного российского минералога и кристаллографа д.ф.-м.н. Р.В. Галиулина (1940-2010). Издание представляет интерес для геологов широкого профиля, биологов и студентов соответствующих специальностей.

Научное издание: рекомендовано к печати Ученым советом Геологического института КНЦ РАН и Советом Кольского отделения РМО
Грант РФФИ 10-05-06806-моб_г и Комиссия РАН по работе с молодёжью.

Электронная версия: <http://geoksc.apatity.ru/print/files/6m.pdf>

Научный редактор: проф., д.г.-м.н. **Ю.Л. Войтеховский**
Литературный редактор: **Т.А. Багринцева**
Компьютерный дизайн: **Н.А. Мансурова, А.А. Тележкин, Л.Д. Чистякова**

Художественное оформление **А.И. Марковой**
Фоторепортаж: **Тележкин А.А., Хитров С.А., Tesima E.**

© Маркова А.И., 2010
© Коллектив авторов, 2010
© Российское минералогическое общество, Кольское отделение, 2010
© Учреждение Российской академии наук Геологический институт Кольского научного центра РАН, 2010

Содержание

Предисловие редактора	5
---------------------------------	---

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КРИСТАЛЛОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ

Войтеховский Ю.Л. 10 теорем о фуллеренах	12
Гаврюшкин П.Н., Томас В.Г. К вопросу соотношения скорости роста грани и регенерационной поверхности	19
Дзябченко А.В. Метод перечисления сверхструктур с отнесением к типу решетки Браве и федоровской группе симметрии	36
Коваленко Д.В., Воронова А.А. Операция расширения и критерии постоянства точечных систем	52
Раменская М.Е. Две кристаллографические задачи для геометров	59
Степенищikov Д.Г. О гигантских фуллеренах: симметрия, трансформация, визуализация	64
Талис А.Л. Плотные геликоидальные упаковки шаров и закономерности строения тетраэдрических и тетракоординированных упорядоченных структур	75
Шутов А.В., Войтеховский Ю.Л. Об икосаэдрических фуллеренах-изомерах	90
Шутов А.В., Малеев А.В. Симметрии подобия квазипериодических структур	96
Тэсима Е., Мацумото Т. Непрерывная деформация трех сферических упакованных структур: простая, объёмноцентрированная кубическая и гранецентрированная кубическая решетка	103
Teshima Y., Matsumoto T. Continuous deformation extending over three sphere packing structures: simple, body-centred and face-centred cubic lattice	105
Тэсима Е., Фуджийоши М., Икегами Ю., Канеко Т., Мацуока А., Накано Ц., Огава Т., Ооучи С., Танака А., Ватанабе Я., Ямазава К. Создание точных трехмерных моделей из мира математики и других наук	107
Teshima Y., Fujiyoshi M., Ikegami Yu., Kaneko T., Matsuoka A., Nakano Ts., Ogawa T., Oouchi S., Tanaka A., Watanabe Ya., Yamazawa K. Creating exact 3d models of mathematics and sciences	110

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПЕТРОГРАФИИ И ПЕТРОЛОГИИ

Диман Е.Н. Определение энтальпии фазовых переходов химических элементов по температурам их фазовых превращений	113
---	-----

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В БИОЛОГИИ

Груздева И.Н. Использование 3D геометрических моделей в обучении лепке из глины детей с ограниченными возможностями по здоровью	127
Тимофеева М.Г., Степенщиков Д.Г. Симметрия пелагических рыб на примере тунца обыкновенного (<i>Thunnus thunnus</i>)	132

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ, БАЗЫ ДАННЫХ

Амосова О.Е. Компьютерное моделирование седиментационного процесса на вычислительном кластере как основа оценки структурных и фильтрационно-емкостных свойств сыпучих смесей	142
Бельская Л.В., Солоненко А.П., Голованова О.А. Математическое моделирование процесса образования гидроксилпатита в присутствии аминокислот	150
Бельская Л.В., Голованова О.А. Математическая обработка результатов анализа слюны человека в условиях камнеобразования в полости рта.	158
Дёмин В.И. К определению периодов для оценок климатических изменений и расчета климатических норм	171
Деянов Р.З. Поиск глобального минимума потенциала атомного кластера.	175
Кувшинова Л.А., Кувшинова К.А., Куприянова И.И., Скоробогатова Н.В., Клименцова Н.И. Концепция территориально распределенной информационной системы каменного материала: вопросы структурирования первичной текстовой информации.	179
Мартынов Е.В. Методы поиска трендов на совокупности частично упорядоченных множеств	182
Сидоренко В.В., Притыкин Д.А., Синев А.Н. Математическое моделирование иерархии неоднородностей в комплексах осадконакопления речного генезиса	194
Синев А.Н., Притыкин Д.А., Сидоренко В.В. Математическое моделирование формирования песчаных тел при меандрировании речного русла.	198
Суворов А.Ю. Метод формирования критериев на основе структурной аналогии для оценки альтернатив в системах принятия решений.	202
Широкова З.В. Формирование единого информационного пространства распределенных минерально-сырьевых ресурсов с помощью агентной одноранговой модели	206
ХРОНИКА	208
ФОТОРЕПОРТАЖ	212

Предисловие редактора

VI Всероссийская (с международным участием) научная школа «Математические исследования в естественных науках» состоялась в Геологическом институте КНЦ РАН с 24 по 27 октября 2010 г. Финансовая помощь мероприятию оказана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 10-05-06806-моб_г) и Комиссией РАН по работе с молодёжью. Информационная и организационная поддержка школе оказана Кольским отделением РМО и Комиссией РМО по истории минералогии. Научная шко-



ла прошла в рамках мероприятий, посвящённых 80-летию Кольского НЦ РАН, но была посвящена памяти видного отечественного кристаллографа и минералога д.ф.-м.н. Р.В. Галиулина (1940-2010). В течение 25 и 26 октября на четырёх секциях было представлено 30 устных и стендовых докладов. В целом в работе научной школы участвовали сотрудники

Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), Института геологии КомиНЦ УрО РАН (г. Сыктывкар), Физико-химического института РАН (г. Москва), ИГАБМ СО РАН (г. Якутск), Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья (г. Москва), Института элементоорганических соединений РАН (г. Москва), Института прикладной математики РАН (г. Москва), Московского физико-технического института, Московского государственного университета, Омского государственного университета, Владимирского государственного гуманитарного университета, Национального института передовых промышленных наук и технологий (Цукуба, Япония), Технического университета г. Лаппеенранта (Финляндия), а также сотрудники Кольского НЦ РАН: Геологического института, Полярного геофизического института, Института информатики и математического моделирования. На конференции присутствовали многочисленные студенты старших курсов Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета (геологи) и

Кольского филиала Петрозаводского государственного университета (биологи, экологи, прикладные математики). Всё это с полным основанием характеризует состоявшуюся научную школу как Всероссийскую. Более

того, интерес участников из Японии и Финляндии показывает, что научная школа Геологического института КНЦ РАН уверенно выходит на международный уровень. Программа школы состояла из четырёх секций.

Секция 1. Математические исследования в кристаллографии и минералогии. Ю.Л. Войтеховский, Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. «10 теорем о фуллеренах». П.Н. Гаврюшкин, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск. «К вопросу о соотношении скорости роста грани и регенерационной поверхности». А.В. Дзябченко, Физико-химический институт РАН, Москва. «Метод перечисления сверхструктур кристаллов». О.Н. Дмитроченко, Технический университет г. Лаппеенранта, Финляндия. «Об упорядоченном перечислении выпуклых, невыпуклых и не-односвязных полиэдров». И.К. Житков, Владимирский государственный гуманитарный университет, Владимир. «Разбиения Вороного-Дирихле и спектры многогранников послойного роста». Я.В. Кучериненко, А.В. Дзябченко, Московский государственный университет, Москва. «Правильные структуры в пространстве ориентаций молекул и кристаллов». М.Е. Раменская, Московский государственный университет, Москва. «Две кристаллографические задачи для геометров». Д.Г. Степенщиков, Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. «О гигантских фуллеренах». А.В. Шутов, Владимирский государственный гуманитарный университет, Владимир. «Симметрии подобия квазипериодических структур». E. Tesima, Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Цукуба, Япония. «Continuous deformation extending over three sphere packing structures: simple cubic lattice, body-centred cubic lattice and face-centred cubic lattice». E. Tesima, Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Цукуба, Япония. «Creating real 3D models of mathematics». Стендовые доклады: А.А. Воронова, Д.В. Коваленко, Новгородский государственный университет, Великий Новгород. «Операция расширения и критерии постоянства точечных систем». Я.В. Кучериненко, Московский государственный университет, Москва. «Выпуклые оболочки как кристаллографическое понятие». Я.В. Кучериненко, Московский государственный университет, Москва. «Формула Грамма и проблема изоэдральных разбиений пространства».

Секция 2. Математические исследования в петрографии и петрологии. Ю.Л. Войтеховский, Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. «Кристаллическая горная порода как пространство». Е.Н. Диман, ИГАБМ СО РАН, Якутск. «Оценка энтальпии и энтропии фазовых переходов химических элементов и простых соединений по их температурам плавления». Е.Н. Диман, ИГАБМ СО РАН, Якутск. «Определение энтальпии и энтропии фазового перехода расплав-твёрдое силикатов и алюмосиликатов и других природных минералов». Стендовые доклады: Я.В. Кучериненко, П.В. Проценко, В.А. Мурашов, Московский государственный университет, Москва.

«Ориентации зёрен в поликристаллах: геометрический аппарат их приведения и сравнения».

Секция 3. Математические исследования в биологии. И.Н. Груздева, Отдел по культуре и делам молодёжи при Администрации г. Апатиты. «Использование 3D геометрических моделей в обучении детей с ограниченными возможностями по здоровью». М.Г. Тимофеева, Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты. «Симметрия в биологии на примере тунца обыкновенного (*Thunnus Thynnus*)». В.А. Никаноров, Институт элементоорганических соединений РАН, Москва. «Математика пред-сознания».

Секция 4. Математическое моделирование природных систем и процессов, базы данных. Л.А. Кувшинова, К.А. Кувшинова, И.И. Куприянова, Н.В. Скоробогатова, Н.И. Клименцова, Всероссийский институт минерального сырья, Москва. «Концепция территориально распределенной информационной системы каменного материала: вопросы структурирования первичной текстовой информации». В.В. Сидоренко, Институт прикладной математики РАН, Москва. «Математическое моделирование иерархии неоднородностей в комплексах осадконакопления речного генезиса». А.Н. Синев, Московский физико-технический институт, Москва. «Математическое моделирование формирования песчаных тел при меандрировании речного русла». В.И.



Дёмин, Полярный геофизический институт КНЦ РАН, Апатиты. «К методике расчёта оптимальных периодов климатических норм». Стендовые доклады: О.Е. Амосова, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар. «Компьютерное моделирование седиментационного процесса на вычислительном кластере как основа оценки структурных и фильтрационно-ёмкостных свойств и сыпучих смесей». Л.В. Бельская, Омский государственный университет, Омск. «Математическое моделирование процесса образования гидроксилата в присутствии аминокислот». Л.В. Бельская, Омский государственный университет, Омск. «Математическая обработка результатов анализа слюны человека в условиях камнеобразования в полости рта». А.Ю. Суво-

ров, Институт информатики и математического моделирования КНЦ РАН, Апатиты. «Метод формирования критериев на основе структурной аналогии для оценки альтернатив в системах принятия решений». З.В. Широкова, Институт информатики и математического моделирования КНЦ РАН, Апатиты. «Формирование единого информационного пространства распределённых минерально-сырьевых ресурсов с помощью агентной одноранговой модели».

В течение всей конференции работала выставка «3D models of mathematics and sciences for tactile observation», подготовленная Ёшинори Тэсима из Национального института передовых промышленных наук и технологий, Цукуба, Япония. Она вызвала огромный интерес участников как необычной техникой исполнения моделей (3D принтинг из полимерных материалов), так и широким спектром их применений (наглядные пособия в школах, университетах, научных лабораториях, центрах адаптации и реабилитации лиц с ограничениями по физическим возможностям). После докладов состоялась продолжительная и активная общая дискуссия, на которой были обсуждены спорные вопросы состоявшихся докладов и возможные темы для обсуждения на будущих школах.

Анализ исследований, проводимых в России по научному направлению «Математические исследования в естественных науках» (в т.ч. по материалам докладов, представленных на шести школах, состоявшихся в Апатитах в 2005-2010 гг.), позволяет сделать следующие выводы. С одной стороны, математика как универсальный инструмент описания явлений и процессов широко используется в естественных науках: физике, химии, биологии. Но есть весьма описательные науки (геология, минералогия, петрография), в которых внедрение математики идёт крайне медленно во всём мире. Ежегодная математическая школа в Апатитах ориентирована на развитие именно этих дисциплин и в этом смысле вполне самостоятельна и уникальна. С другой стороны, даже весьма развитые в математическом отношении науки содержат разделы, требующие эвристических подходов, нередко обнаруживаемых в смежных науках. Так, строение биологических тканей описывается на кристаллографическом языке разбиений пространства, форма и структура биологических объектов – на языке групп симметрии, кристалломорфология реальных минеральных индивидов существенно обогащается методами комбинаторной теории выпуклых полиэдров. Таким образом, ещё одна проблема математизации естественных наук во всём мире – поиск универсальных, междисциплинарных, пограничных подходов. Именно это составляет акцент математической школы в Апатитах.

По материалам представленных докладов, сегодня в России наиболее активно развиваются методы компьютерного моделирования (дизайн кристаллических и квазикристаллических структур, оценка условий и механизмов кристаллизации расплавов, формирование осадочных геологических формаций и т.д.) и организации обширных баз данных. С точки зрения ми-

ровой науки, наиболее перспективной задачей сегодняшнего дня в рамках данного направления представляется математический дизайн кристаллических и квазикристаллических (фуллерены) структур, поскольку это ведёт к прогнозированию материалов с уникальными свойствами. Вероятно, именно этим вызван интерес к проведенной школе со стороны д-ра Ёшинори Тэсима (Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Цукуба, Япония). В перспективе интересными могут оказаться многие из обсуждавшихся идей. Например, в области минералогии: фёдоровский алгоритм как символическая алгебра, способы однозначного описания полиэдрических форм; подходы к систематике асимметричных форм, в частности – комбинаторно асимметричных полиэдров. В области моделирования геологических объектов и процессов: приложения матероновской геостатистики к описанию пространства горной породы, использование устойчивых статистик как параметров порядка природных систем и др.

Степень влияния российских учёных традиционно велика там, где требуется эвристичный подход к решению задач. Так, в области комбинаторной теории выпуклых полиэдров и математической кристалломорфологии лучшим остаётся алгоритм акад. Е.С. Фёдорова, предложенный в 1891 г. В течение длительного времени в его компьютерном применении лидировали западные страны (Голландия, Швейцария). Удачная оптимизация алгоритма позволила Геологическому институту КНИЦ РАН вернуть в Россию приоритет в перечислении и характеристике выпуклых полиэдров точечными группами симметрии. В области компьютерного перечисления и характеристики точечными группами симметрии фуллеренов, прогноза потенциально стабильных форм или форм с заданными свойствами апатитская школа занимает одно из лидирующих мест в мире. То же можно сказать о применениях кристаллографических идей и методов в биологии. Аналогично, лет 30 назад в российской геологии активно разрабатывалось математическое описание горной породы (А.Ф. Белоусов, А.Б. Вистелиус, Ю.А. Косыгин, Ф.А. Усманов и др.). В зарубежной науке эта проблема даже не поставлена, по-видимому, из-за её фундаментального, а не прикладного характера. В настоящее время она активно развивается математической школой в г. Апатиты.

Обеспеченность данного научного направления кадрами можно считать удовлетворительной в том смысле, что высокопрофессиональная работа на стыке математики и естественных наук всегда требовала уникального сочетания исследовательских качеств (желательно – двух образований). Обеспеченность научного направления оборудованием зависит от конкретных условий и меняется от дисциплины к дисциплине (геология, биология...), от института к институту. Определённо можно отметить лишь то, что в исследовательских лабораториях РАН нужна постоянная модернизация компьютерной техники, необходимой для решения вычислительных задач. Ряд докладов, представленных на VI Всероссийскую (с международным участи-

ем) научную школу «Математические исследования в естественных науках» 24-27 октября 2010 г., выполнен в рамках проектов, поддержанных РФФИ. В целом имеет место соответствие тематики проведенной школы, перечня упомянутых выше актуальных проблем и проектов, поддержанных РФФИ по данному направлению фундаментальных исследований.

Решение конференции:

1. Считать VI Всероссийскую (с международным участием) научную школу «Математические исследования в естественных науках» проведенной на высоком научном и организационном уровне.

2. Выразить благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 10-05-06806-моб_г) и Комиссии РАН по работе с молодежью за поддержку научной школы.

3. Выразить благодарность д-ру Ёшинори Тэсима (Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, Цукуба, Япония) за участие в работе научной школы с докладом и организацию выставки моделей кристаллических структур и алгебраических поверхностей.

4. Издать Труды VI Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках» в виде сборника полнотекстовых статей.

5. Опубликовать информацию о научной школе на сайтах Геологического института КНЦ РАН и Российского минералогического общества, а также в газетах «Мурманский вестник» (Мурманск), «Хибинский вестник» (Кировск) и «Дважды Два» (Апатиты).

6. Провести VII Всероссийскую научную школу «Математические исследования в естественных науках» в г. Апатиты в октябре 2011 г., посвятив её новейшим тенденциям в изучении минерального и биологического вещества.

**Директор Геологического института КНЦ РАН
Председатель Кольского отделения РМО
Проф., д.г.-м.н.**

Ю.Л. Войтеховский

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КРИСТАЛЛОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ



10 ТЕОРЕМ О ФУЛЛЕРЕНАХ

Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Фуллерены – самые интригующие объекты мира наноразмерных минеральных и биологических структур. Но до сих пор нет последовательного изложения разрозненных сведений о комбинаторной геометрии фуллеренов. Под фуллеренами далее понимаются не только “нобелевские” полиэдрические молекулы C_{60} и C_{70} , но всякий 3D выпуклый простой полиэдр, на котором разрешены только 5- и 6-угольные грани. Следует сразу оговориться, что простота полиэдра – важная часть определения. Возможны и непростые выпуклые полиэдры, на которых разрешен только 5- и 6-угольные грани (рис. 1). Между прочим, один из них технически реализован в спускаемой капсуле космического аппарата и экспонируется на площади им. Ю.А. Гагарина в Москве (рис. 2).

«Подводную часть айсберга» при доказательстве теорем о фуллеренах составляют соотношение Эйлера $f + v = e + 2$ для любых – простых и непростых – выпуклых полиэдров и следующее из него равенство $\sum (6-k) f_k = 12$ для простых полиэдров, где f_k – число k -угольных граней. Для фуллеренов оно сводится к соотношению $f_5 = 12$ без ограничений на f_6 . Большинство теорем о фуллеренах доказывается указанием процедуры, приводящей к построению проекции Шлегеля. Здесь подразумевается другая фундаментальная теорема о том, что проекция может быть «расправлена» в 3-мерный полиэдр с реализацией его максимальной симметрии. Имея в виду эти оговорки, приведём далее корпус известных теорем о фуллеренах.

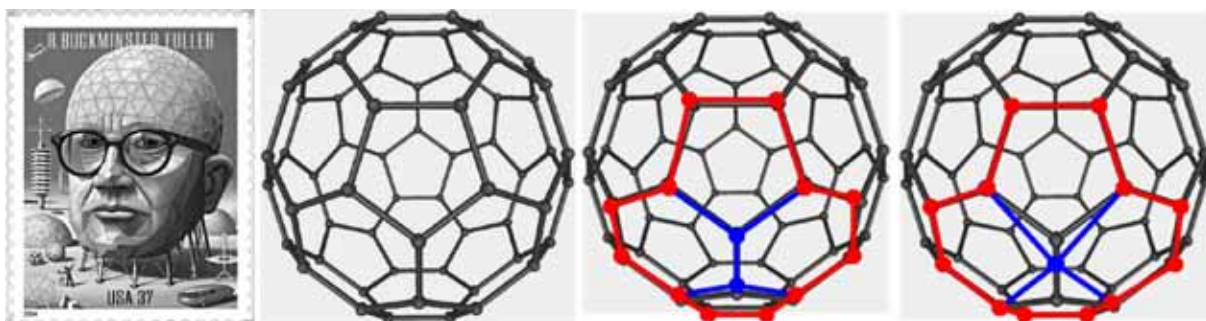


Рис. 1. Слева: почтовая марка США, посвящённая Р.Б. Фуллеру. Справа: пример непростого выпуклого полиэдра, на котором есть только 5- и 6-угольные грани, получаемого трансформацией фрагмента фуллерена C_{60} .

О чётности числа вершин v фуллерена C_v . Элементарно получается из простоты фуллерена как выпуклого полиэдра пересчётом числа рёбер через число вершин ($3v = 2e$).

О числе 5-угольных граней фуллерена ($f_5 = 12$). Следует из соотношения Эйлера-Эберхардта, в котором f_6 не участвует, а все остальные $f_i = 0$.



Рис. 2. Техническая реализация непростого выпуклого полиэдра, на котором есть только 5- и 6-угольные грани, в спускаемой капсуле космического аппарата. Площадь им. Ю.А. Гагарина в Москве. Фото автора.

Теорема о существовании фуллерена C_v для $v = 20$ и любого чётного $v \geq 24$. Доказана в [5] и – независимо – в [11]. C_{20} – это додекаэдр, простейший из фуллеренов. Невозможность фуллерена C_{22} доказывается в [11] невозможностью построения его проекции Шлегеля. В [5, р. 745] этот вопрос считается очевидным: «Polyhedra P_1 and Q_1 obviously do not exist». (Здесь C_{22} обозначен как P_1 .) Между тем, весьма досадно то обстоятельство, что невозможность фуллерена C_{22} не удаётся доказать алгебраически, исходя из известных комбинаторно-геометрических соотношений. Существование бесконечной серии фуллеренов с C_{24} в обоих случаях доказывается конструктивно – предъявлением «полусферических» фрагментов различной конструкции, композиция которых вместе с различным числом поясов, состоящих из гексагонов, обеспечивает существование фуллерена C_v с нужным $v \geq 24$ (рис. 3). В [5] приведены 4 «полусферических» фрагмента, в [11] – 5, что составляет их полное число (рис. 3). Встраивание в структуру поясов гексагонов порождает серию фуллеренов с собственным названием «тубулены», производство которых на основе углерода весьма важно для электроники.

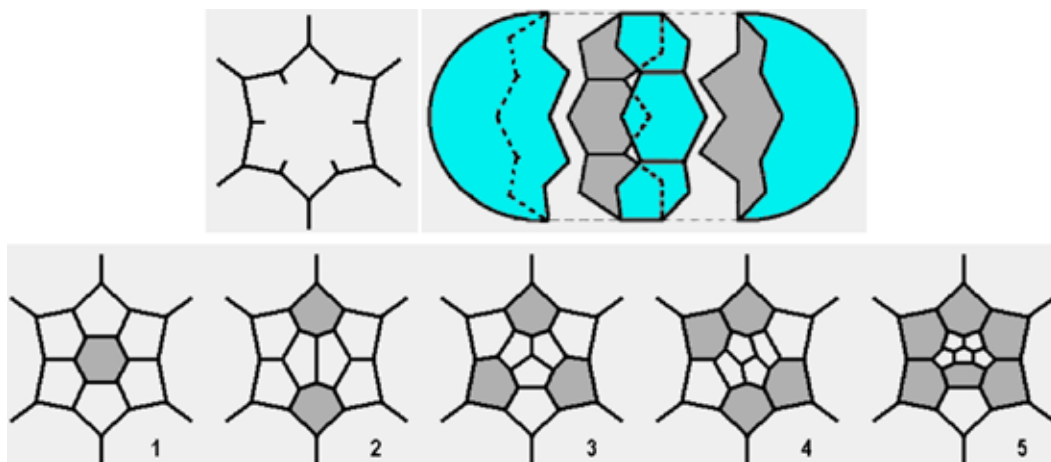


Рис. 3. К доказательству теоремы о существовании фуллерена C_v для $v = 20$ и любого чётного $v \geq 24$.

Теорема о существовании простейших фуллеренов C_v без триад пентагонов, контактирующих в общей вершине, для $v = 50$. Доказана в [7] конструктивным способом с построением двух таких фуллеренов C_{50} ($-10m^2$, 23). Компьютерные перечисления показали, что число таких форм быстро растёт с v (рис. 4), для диапазона $C_{50} - C_{70}$ все они найдены и охарактеризованы точечными группами симметрии в [9]. Но отсутствует доказательство того, что такие фуллерены возможны для любого чётного $v > 50$. Её физической подоплёкой служит то, что в организации таких фуллеренов (по сравнению с фуллеренами с триадами контактирующих пентагонов) совершается важный скачок на пути к их потенциальной стабильности. Есть факты, говорящие о том, что они могут быть стабильными, в особенности при наличии допирующих атомов.

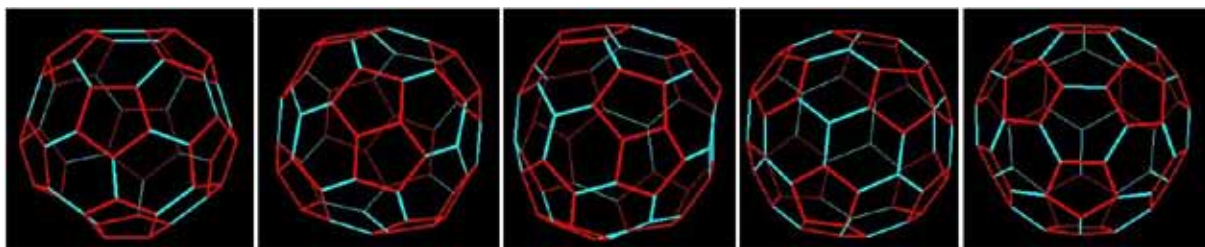
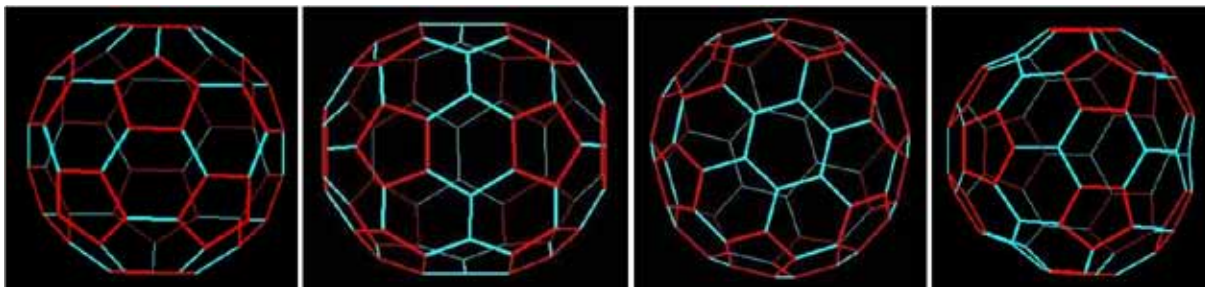


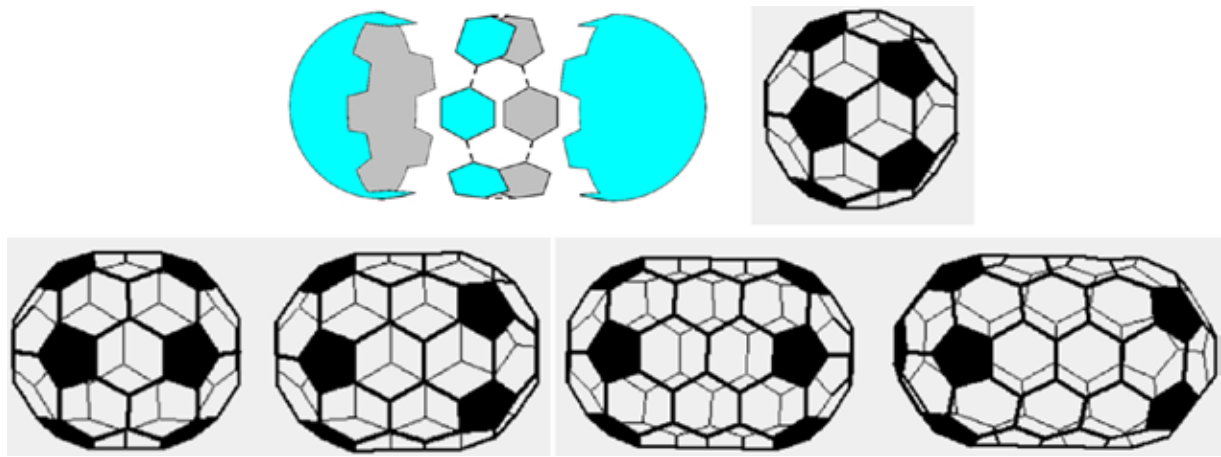
Рис. 4. Простейшие фуллерены, без триад пентагонов, контактирующих в общей вершине: C_{50} ($-10m^2$), C_{52} (23), C_{54} (32), C_{56} ($-3m$), C_{58} ($3m$).

Теорема о существовании фуллерена C_v без контактирующих пентагонов для $v = 60$ и любого чётного $v \geq 70$. Доказана в [6, 10] конструктивным способом, по аналогии с доказательством теоремы о существовании фуллерена. Но в [6] использованы 4 «полусферических» фрагмента, тогда как в [10] – все 18, заполняющих тот же контур и порождающих гораздо большее разнообразие бесконечных серий фуллеренов без контактирующих пентагонов (рис. 5). Физическая подоплёка теоремы состоит в том, что наиболее стабильны именно фуллерены без контактирующих пентагонов. Эта теорема указывает важные ограничения на число вершин (атомов) таких фуллеренов.

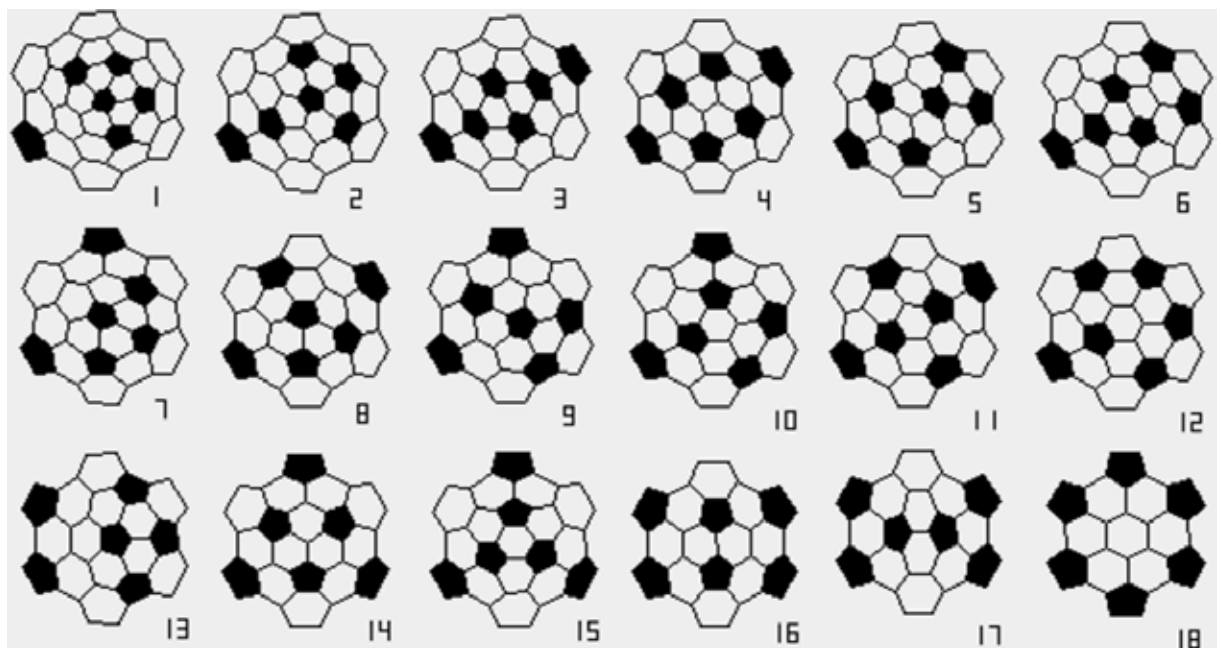
Теорема о существовании икосаэдрических фуллеренов C_v при $v = 20(h^2 + hk + k^2)$, где $0 < h \geq k \geq 0$ – целые числа. Доказана в [4]. Важность теоремы состоит в том, что она указывает необходимое и достаточное условие для числа вершин икосаэдрических (самых симметричных и потому по-



Простейшие фуллерены без контактирующих пентагонов: C_{60} ($-3-5m$), C_{70} ($-10m^2$), C_{72} ($-12m^2$), C_{74} ($-6m^2$).



Серия фуллеренов, порождаемая C_{60} ($-3-5m$): C_{70} ($-10m^2$), C_{80} ($-5m$), C_{90} ($-10m^2$), C_{100} ($-5m$).



Полный перечень «крышек», порождающих бесконечные серии фуллеренов без контактирующих пентагонов путём «вшиивания» между ними поясов гексагонов (см. выше).

Рис. 5. К доказательству теоремы о существовании фуллерена C_v без контактирующих пентагонов для $v = 60$ и любого чётного $v \geq 70$.

тенциально наиболее стабильных) фуллеренов. Достаточность реализуется через конструктивную схему построения фуллерена с заданным v . Можно показать, что фуллерены $(h, 0)$ и (h, h) имеют симметрию $-3-5m$, фуллерены (h, k) при $h \neq k$ – симметрию 235 . Биологическая подоплёка теоремы состоит в существовании обширного класса икосаэдрических вирусов, радиоларий и простейших водорослей, для которых теорема указывает строгие принципы классификации структур [2] (рис. 6).

Теорема о фуллеренах-генераторах. Доказана в [3]. Показано, что в множестве икосаэдрических фуллеренов существуют бесконечные серии

двух типов. (*) Порождается переходом к дуальному полиэдру и усечением его по всем вершинам: $(h, k) \rightarrow (h+2k, h-k)$. Число вершин фуллера увеличивается при этом в 3 раза. (**) Порождается «преобразованием подобия» $(h, k) \rightarrow (th, tk)$, где t – любой натуральный множитель. Число вершин фуллера увеличивается при этом в t^2 раз. Двукратное применение процедуры (*) равносильно процедуре (**) с $t = 3$. Генераторами названы фуллерены, не

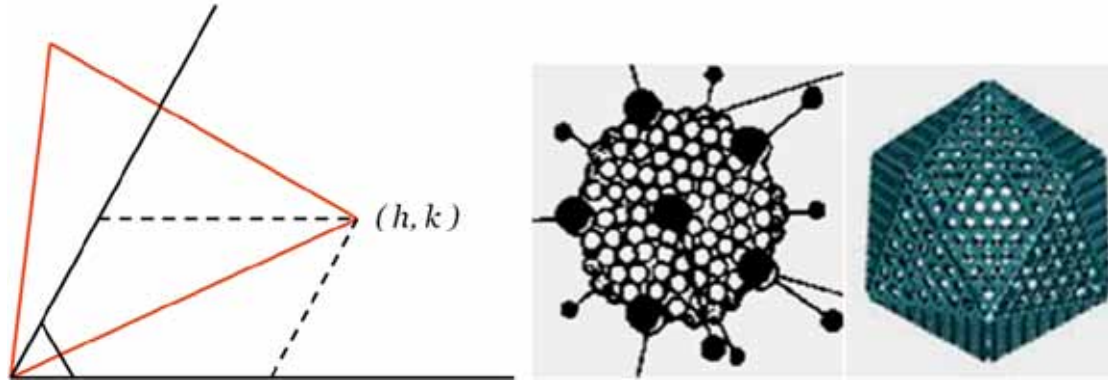


Рис. 6. К доказательству теоремы о существовании икосаэдрических фуллеренов C_v при $v = 20(h^2 + hk + k^2)$, где $0 < h \geq k \geq 0$ – целые числа.

получаемые процедурами (*) и (**) из более простых. Показано, что генераторами являются те и только те фуллерены (h, k) , для которых $h \not\equiv k \pmod{3}$. Описание многообразия икосаэдрических форм на уровне генераторов проще, чем на уровне индивидуальных форм. Эта теорема углубляет предыдущую и также имеет отношение к описанию многообразий икосаэдрических вирусов и радиоларий (Circogonia icosahedra, Circogonia dodecahedra и др.).

Теорема об икосаэдрических фуллеренах-изомерах. Анализ икосаэдрических фуллеренов обнаруживает изомеры, простейшие из них: $(7, 0)$ и $(5, 3)$ с 980 вершинами, $(9, 1)$ и $(6, 5)$ с 1820 вершинами. Компьютерными перечислениями найдены простейшие серии до 10 изомеров. В атомном представлении они столь огромны, что имеют лишь теоретический интерес. То есть, в ближайшей области спектра пара чисел (h, k) фиксирует даже комбинаторный тип фуллера. Но теоретически интересен вопрос о простейших тройках, четвёрках ... n -ках икосаэдрических фуллеренов-изомеров. Теоретико-числовая задача состоит в отыскании последовательности натуральных N , допускающих заданное число n различных представлений в виде неполного квадрата $h^2 + hk + k^2$. В общем виде она не решена. Легко показать, что в серии икосаэдрических изомеров лишь один фуллерен может иметь симметрию $-3-5m$. Действительно, икосаэдрические $(-3-5m)$ фуллерены представлены лишь сериями вида $(h, 0)$ и (h, h) с числами вершин h^2 и $3h^2$, соответственно. Очевидно, серии не пересекаются. Но в каждой серии пара (h, k) определяет комбинаторный тип фуллера однозначно, чем и заканчивается доказательство.

Теорема о замкнутом контуре. Доказана в [10] в виде леммы, предваряющей доказательство теоремы о существовании фуллера C_v без контактирующих пентагонов. Теорема показывает, что число пентагонов внутри любого замкнутого контура на поверхности фуллера строго определено самим

контуром: $f_5 = 6 + e_{in} - e_{out}$, где e_{in} и e_{out} – числа ребер, примыкающих к контуру изнутри и снаружи, соответственно. Пример (рис. 7): $e_{in} = e_{out} = 6 \Rightarrow f_5 = 6$ при любом заполнении контура 5- и 6-угольными гранями (рис. 3, внизу). Она даёт возможность алгоритмического поиска пентагонов на как угодно большой поверхности фуллерена.

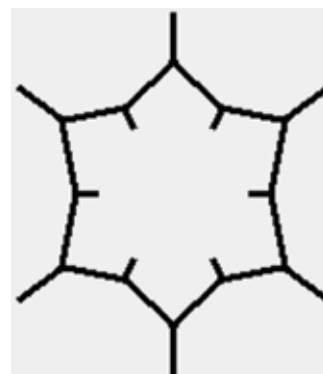


Рис. 7. К доказательству теоремы о замкнутом контуре.

Теорема о среднем радиусе фуллерена C_v . Доказана в [8]. Под средним радиусом фуллерена понимается радиус эквивалентной сферы. Он ограничен радиусами сфер, вписанных в фуллерен и описанных около него. Показано, что средний радиус фуллерена пропорционален длине ребра гексагона, а коэффициент пропорциональности $\phi(v)$ табулирован для $v = 60 \div 100$. Размер фуллерена чрезвычайно важен ввиду его способности включать атомы и кластеры с образованием эндоэдральных структур (рис. 8, 9), чрезвычайно важных в различных технических применениях и распространённых в минеральной природе.

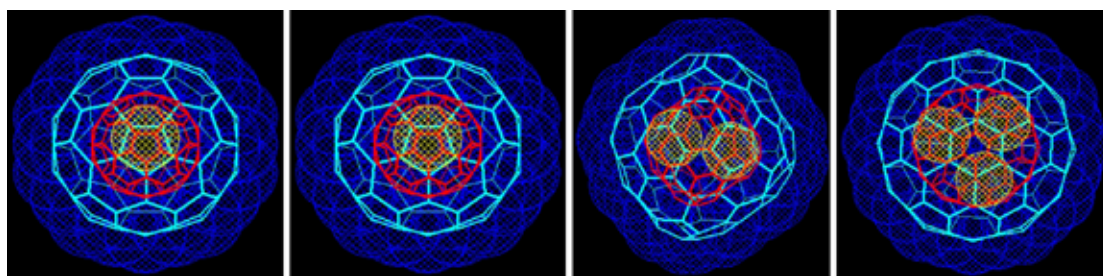
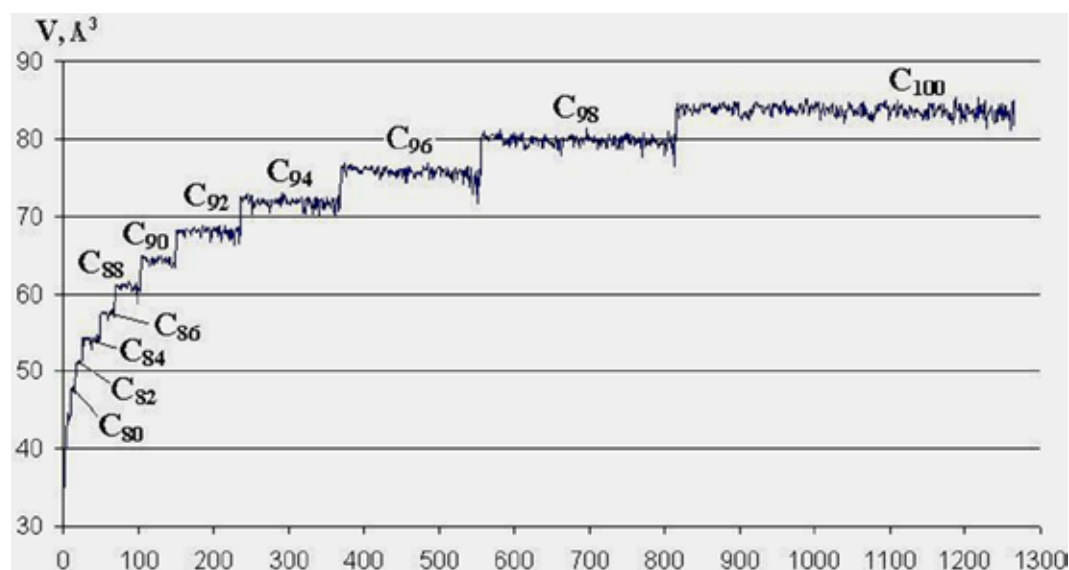


Рис. 8. Фуллерены, допированные атомами золота: C_{80} (-3-5m), C_{80} (-5m), C_{96} (-12m2), C_{96} (-12m2). Компьютерные модели.



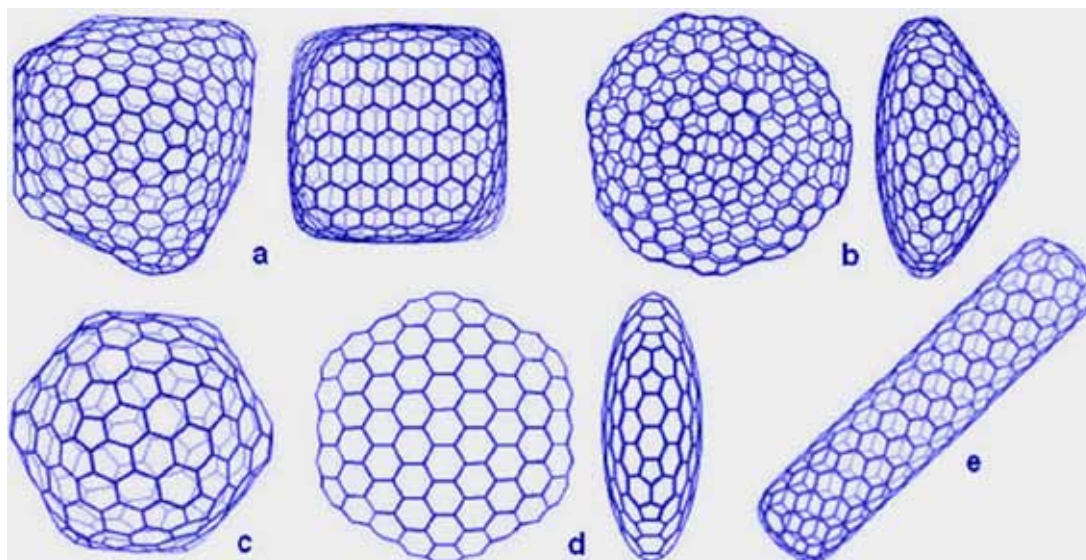


Рис. 10. Гиперфуллерены.

В заключение отметим, что геометрия фуллеренов даже при относительно малом числе вершин не исчерпана. А на повестке дня – геометрия гиперфуллеренов (рис. 10), модели которых поставляют нам минеральная и живая природа, а также запросы науки и техники.

Список литературы

1. Войтеховский Ю.Л. Развитие алгоритма Е.С. Фёдорова о комбинаторных типах многогранников и приложение к структурам фуллеренов // Зап. ВМО. 2001. № 4. С. 24-31.
2. Войтеховский Ю.Л. Фуллерены как пример биоминеральной гомологии // Докл. АН. 2003. Т. 393. № 5. С. 664-668.
3. Войтеховский Ю.Л., Ярыгин О.Н. Теоретико-числовой подход к исследованию икосаэдрических фуллеренов // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Сыктывкар: Геопринт, 2002. С. 30-32.
4. Caspar D.L.D., Klug A. Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. 1962. V 27. P 1.
5. Grünbaum B., Motzkin T.S. The number of hexagons and the simplicity of geodesics on certain polyhedra // Can. J. Math. 1963. V 15. P 744-751.
6. Klein D.J., Liu X. Theorems for carbon cages // J. Math. Chem. 1992. N 11. P 199-205.
7. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. V 110. P 1113-1127.
8. Voytekhovsky Y.L. A formula to estimate the size of a fullerene // Acta Cryst. 2003. A59. P 193-194.
9. Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the spectrum of fullerenes // Acta Cryst. 2002. A58. P 295-298.
10. Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. A theorem on the fullerenes with no adjacent pentagons // Acta Cryst. 2004. A60. P 278-280.
11. Voytekhovsky Y.L., Stepenshchikov D.G. On the Motzkin- Grünbaum theorem // Acta Cryst. 2005. A61. P 584-585.

К ВОПРОСУ СООТНОШЕНИЯ СКОРОСТИ РОСТА ГРАНИ И РЕГЕНЕРАЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Гаврюшкин П.Н.^{1,2}, Томас В.Г.²

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

p.gavryushkin@gmail.com

Аннотация.

На основе кинематического рассмотрения регенерации кристаллов определены возможные варианты соотношения скорости роста грани и скорости роста регенерационной поверхности, слабо отклонённой от неё по ориентировке. Рассмотрен случай, когда скорость роста регенерационной поверхности уменьшается со временем, скорость роста грани сохраняется постоянной. Наиболее общий случай следующий: сначала грань растёт медленнее регенерационной поверхности, затем в какой-то момент времени их скорости роста выравниваются, далее скорость роста грани становится выше скорости роста регенерационной поверхности. Исключением являются грани стационарной огранки кристалла и наиболее быстрорастущие грани. Справедливость модельных построений проверена на кристаллах алюмокалиевых квасцов. Полученные результаты ставят под сомнение широко распространенную точку зрения, согласно которой всегда растёт медленнее окружающей её регенерационной поверхности.

Summary.

All cases of ratio of face's growth rate to growth rate of regeneration surface, slightly deviated from the face, was examined on the basis of kinematical consideration of crystal regeneration. The case, when the growth rate of the regeneration surface decreases with a time and the face's growth rate is a constant, was considered. In the most common case, the face firstly growth more slowly, then the regeneration surface, but then their growth rates become equal and later the growth rate of the face is greater then growth rate of the regeneration surface. Only the faces of stationary form of the crystal and the most fast growing faces are exception of this case. This modeling results was checked experimentally on the alum crystals. This results don't confirm the widespread point of view that all faces grow slower then regeneration surfaces.

Введение.

Согласно общепринятой точке зрения, считается, что грани растут по послойному механизму, регенерационные поверхности - по нормальному [13, 7]. Из этого утверждения обычно заключается, что всякая грань должна

расти медленнее регенерационной поверхности¹ [7, 9]. Рассмотрим, какие это может иметь морфологические следствия при регенерации кристаллов. На положительном кристалле площадь всякой грани, окружённой регенерационной поверхностью должна увеличиваться. При регенерации отрицательного кристалла, картина должна быть обратной: грани исчезают сразу после своего появления, либо вообще не проявляются. Изученные нами экспериментальные данные не подтверждают такого поведения граней при регенерации. Цилиндрическое отверстие, представляющее собой отрицательный кристалл, при регенерации ограняется быстро растущими гранями, обычно отсутствующими на полиэдрах [12, 14, 10, 11]. На регенерирующих шарах, представляющих собой положительные кристаллы, фиксируются грани, исчезающие вскоре после своего появления [1]; сложные индексы Миллера этих граней позволяют сделать предположение об их высоких скоростях роста. К аналогичному результату можно прийти и при внимательном рассмотрении обще известных результатов М.П. Шаскольской, по определению равновесной формы [15]: грань быстро растущей простой формы $\{120\}$ [8] выклинивается раньше окружающей её регенерационной поверхности. Обобщая, можно заключить, что имеющиеся результаты позволяют усомниться в справедливости утверждения, что все грани растут медленнее окружающей регенерационной поверхности [13]. Правильнее было бы на основе имеющихся результатов сделать предположение, что грани, обладающие низкими скоростями роста, растут медленнее регенерационной поверхности, грани же обладающие высокими скоростями роста – растут быстрее окружающей регенерационной поверхности и в их отношении наблюдается обратная картина. Первые при регенерации положительного кристалла разрастаются, при регенерации отрицательного – выклиниваются, вторые ведут себя обратным образом.

Однако, где провести границу по скорости роста между медленно и быстро растущими гранями и зависит ли поведение грани (разрастание, выклинивание) от каких либо других факторов? Возможны ли какие-либо ещё варианты поведения грани, например сохранение площади постоянной? Чем объяснить переход от разрастания грани к выклиниванию и возможен ли обратный переход? Ответы на эти вопросы есть цель настоящей работы, более лаконично она может быть сформулирована, как определение всех возможных вариантов соотношения скорости роста грани и окружающей её регенерационной поверхности.

¹ Говоря здесь о сравнении скоростей роста граней и регенерационных поверхностей, мы подразумеваем регенерационные поверхности, слабо отклонённые от граней по ориентировке, т.е. такие регенерационные поверхности, которые на шаре окружают выход нормали к данной грани, мы их будем называть окружающими. На диаграмме скоростей роста точки, соответствующие таким регенерационным поверхностям, находятся в непосредственной близости от точки, соответствующей данной грани.

Реализация указанной цели осуществлялась нами в два этапа: 1) теоретическое определение возможных вариантов искомого соотношения на основе кинематического рассмотрения, основы которого были заложены в нашей предыдущей работе [5], 2) проверка справедливости полученных результатов на кристаллах алюмокалиевых квасцов. Выбор алюмокалиевых квасцов в качестве объекта исследований обусловлен тем, что именно на этих веществах неоднократно фиксировался случай выклинивания грани регенерационной поверхностью [1,15], который представляет наибольший интерес. Также условия выращивания алюмокалиевых квасцов позволяют изучать поведение граней непосредственно в ходе эксперимента, что является очень важным для наших исследований.

используемые термины (рис. 1)

- *Субиндивид* – единичный выпуклый участок регенерационной поверхности.
- *Фронт роста регенерационной поверхности* – огибающая, проходящая через вершины субиндивидов.
- *Микрогрань* – грань субиндивида регенерационной поверхности.
- *Макрогрань* – грань кристалла.

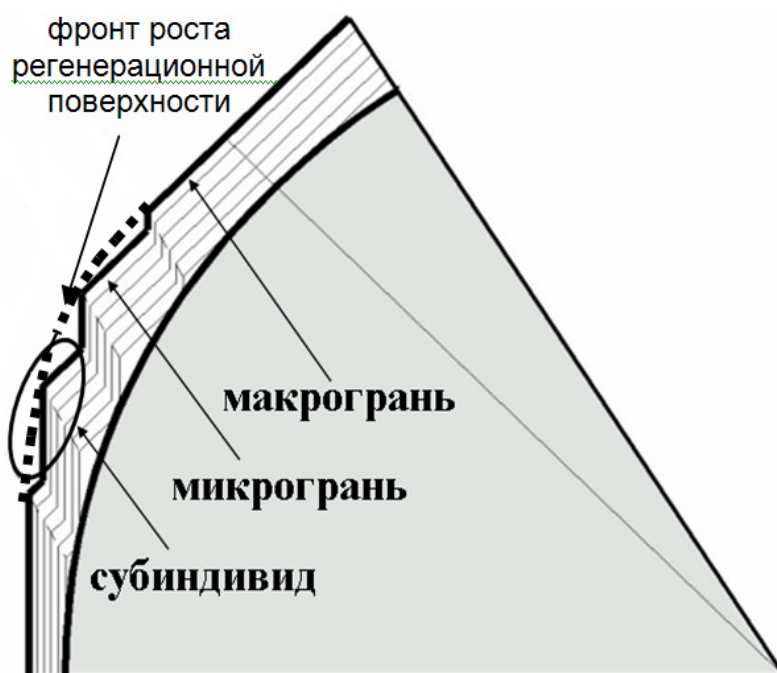


Рис.1. К иллюстрации используемых терминов.

Методика эксперимента.

Проверка результатов моделирования осуществлялась на кристаллах алюмокалиевых квасцов (симметрия $R\bar{a}3$). Исходным веществом являлся дважды перекристаллизованный реактив $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ марки «ч».

Поддержание температуры термостата осуществлялось регулятором ПРО-ТЕРМ.100; датчиком температуры служила хром-алюмелевая термопара. Колебания температуры при стационарном режиме не превосходило 0.1°C .

Перед помещением в раствор затравка предварительно прогревалась над слоем раствора в течении 30 минут. Пересыщение достигалось двумя способами: 1) по методу снижения температуры (скорость снижения температуры $0.1^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$, стартовая температура 35°C , максимальное пересыщение, достигаемое в растворе за один шаг, $\sim 0.3\%$), 2) по методу испарения растворителя (над раствором на фильтровальной бумаге помещался слой реактива КОН для ускорения испарения). Метод испарения растворителя использовался в экспериментах по измерению протяжённости грани в процессе роста, все остальные данные были получены в экспериментах по методу снижения температуры. Переход к методу испарения растворителя обусловлен необходимостью поддержания постоянного пересыщения в ростовой среде при определении зависимости какой-либо величины от времени. Метод снижения температуры, в силу наличия минимального шага снижения температуры (0.1°C), такой возможности не даёт.

Затравками служили монокристаллические шары диаметром $20\div 25$ мм, и сегменты шара, имеющего диаметр 90 мм. Шары использовались для получения фотографий общего плана, сегменты - для определения зависимости протяжённости макрोगрани от времени. Сегменты были ориентированы таким образом, чтобы в центре находилась грань, исследуемой простой формы, окружённая регенерационной поверхностью. Использование сегментов шара вместо самого шара, обусловлено техническими трудностями проведения экспериментов с шарами диаметром более 70 мм.

В ходе экспериментов по определению зависимости протяжённости грани от времени затравка через каждые 2 часа извлекалась из раствора для измерения протяжённости макрोगрани и толщины выросшего на неё слоя (для определения скорости роста); продолжительность эксперимента составляла 16 часов. Для установления степени, в которой извлечение затравки влияет на общий ход регенерации, все эксперименты были продублированы с интервалом извлечения 8 часов.

Измерение протяжённости грани осуществлялось на микроскопе Olympus BX-51, с использованием объективов 50х, 25х, 10х, 2х; фотографирование шара – на цифровой зеркальной фотокамере Nikon D40, с объективом SIGMA, 17-70 mm (Macro); гониометрические измерения – на двукружном оптическом гониометре ZRG-3 по стандартной методике [4].

Результаты эксперимента.

Общая картина поведения макротрей на регенерирующем шаре.

При помещении шарообразной затравки в пересыщенный раствор, через некоторое время на её поверхности в виде плоских округлых участков

появляются макрोगрани; друг от друга макрोगрани отделены регенерационной поверхностью, имеющей ступенчатый характер. На рис. 2-3 представлены последовательные стадии регенерации шарообразной затравки; каждая стадия соответствует снижению температуры на 0.1°C , для раствора насыщенного при 35°C .

По данным гониометрии на стадии 1 в виде плоских округлых участков на поверхности шара фиксируются макрोगрани простых форм $\{111\}$, $\{011\}$, $\{001\}$, $\{112\}$, $\{221\}$ и $\{021\}$; экспериментальная информация о скоростях роста этих граней отражена на рис. 8. Освещая регенерированный на стадии 1 шар алюмокалиевых квасцов под определенным углом, можно увидеть, что вдоль диагональной зоны между плоскими округлыми участками макрोगраней проходит узкая блестящая полоска (рис. 2). Гониометрические наблюдения показывают, что рефлекс от этой полоски, представляют собой совокупность переходящих друг в друга световых пятен, центры кото-

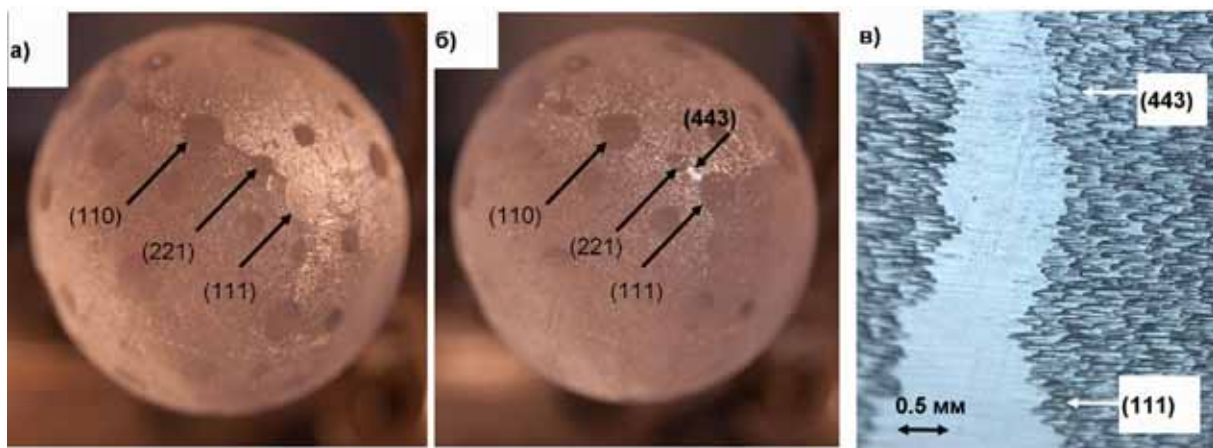


Рис. 2. Стадия 1 регенерации шаро-образной затравки: пояс макрोगраней вдоль зоны $[110]$ а) общий вид, б) макрोगрань (443) в положении отблеска, в) макрोगрань (443) при 50х увеличении.

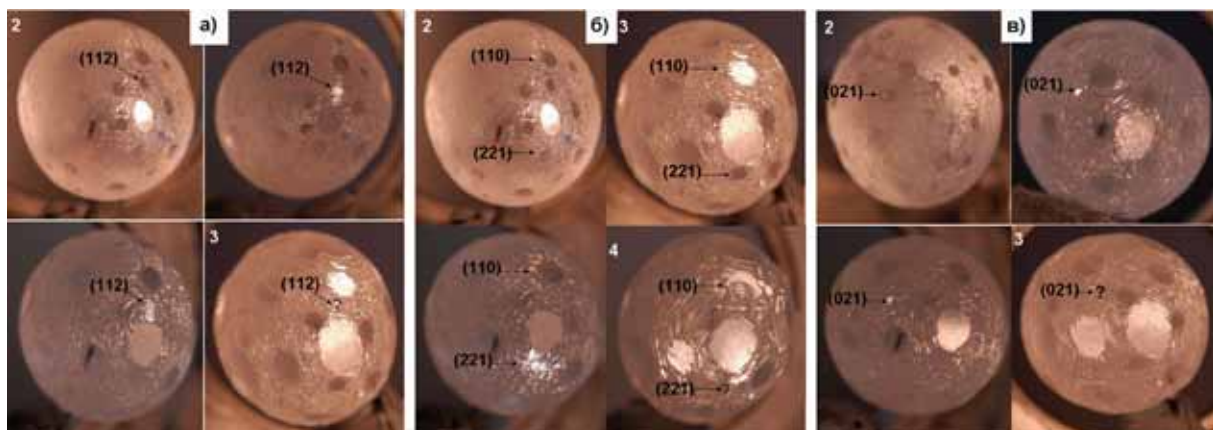


Рис. 3. Выклинивание макрोगрани (112)–(а), (221)–(б), (021)–(в) регенерационной поверхностью на шаре. Цифра в правом верхнем углу фотографий - номер стадии регенерации, которой соответствует данная фотография, если цифра не указана – промежуточный момент между стадиями.

рых с погрешностью $\pm 1^\circ$ отвечают отблескам от граней $\{114\}$, $\{113\}$, $\{223\}$, $\{334\}$, $\{443\}$, $\{332\}$, $\{331\}$ и $\{441\}$. Относительно скоростей роста этих граней можно сказать, лишь что они являются наиболее быстро растущими гранями зоны $[110]$, т.к. выклиниваются раньше других граней этой зоны. По-видимому, скорости их роста превышают и скорость роста $\{012\}$, но это утверждение требует специальной проверки.

Также на регенерационной поверхности первой стадии были зафиксированы линейные структуры, имеющие кристаллографическую ориентировку, морфологически они напоминают рёбра (рис. 4). Наиболее отчётливо эти структуры проявлены в самые начальные моменты роста, позже, в следствии увеличения размеров субиндивидов они становятся не так очевидны. Плоскости, проходящие через их середины, касательно к поверхности шара имеют символы Миллера $\{657\}$, $\{756\}$.

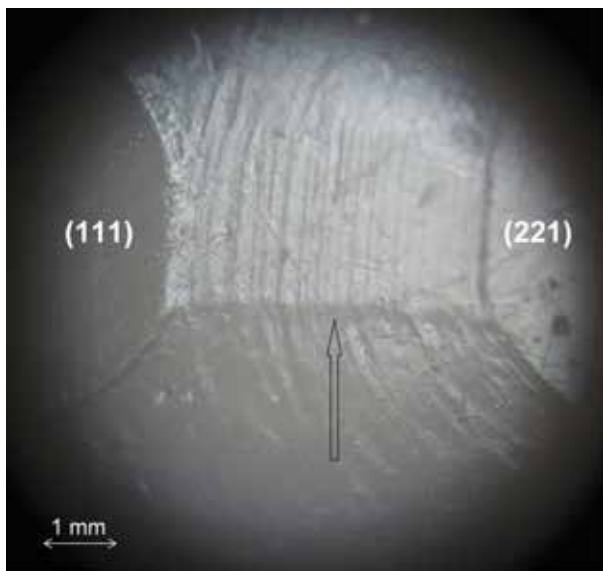


Рис. 4. Линейная структура в виде ребра на регенерационной поверхности шарообразной затравки (показана стрелкой), находящейся на начальном этапе регенерации.

В процессе регенерации происходят следующие изменения размеров макрораней: площадь $\{111\}$ непрерывно увеличивается, площадь $\{001\}$ – увеличивается до определенного размера и далее сохраняется постоянной; площади макрораней остальных простых форм, достигнув определенной величины, начинают уменьшаться вплоть до полного исчезновения. В первую очередь (к моменту окончания стадии 2) исчезают все макрораней, слагающие упомянутую выше блестящую полосу (за исключением граней $\{443\}$, объяснение этому явлению приводится в [5], проходящую по диагональной зоне. Затем начинают исчезать грани простых форм $\{021\}$, $\{221\}$, $\{112\}$.

На рис. 3 отслежено постепенное исчезновение макрораней (112) , (221) и (021) . Обратим внимание на то, что сокращение площади макрораней происходит не за счёт взаимодействия с соседними макроранями, а за счёт взаимодействия с регенерационной поверхностью, окружающей данную макрорань. Особенно отчётливо это видно на примере макрораней (021) (рис.3.в), которая достигнув определённого размера начинает уменьшаться, затем замещается комплексом субиндивидов, в огранке которых (021) играет заметную роль (сплошной фронт плоского участка разбивается на мелкие блестящие полигоны) и, наконец, полностью исчезает с поверхности регенерирующего шара.

Выклинивание макрोगрани регенерационной поверхностью наблюдается не только в отношении редко встречающихся на полиэдрических кристаллах макрोगраней $\{021\}$, $\{221\}$ и $\{112\}$, но и в отношении более распространённых макрोगраней $\{110\}$. На стадии 4 (рис. 3 б) плоский фронт роста макрोगрани уже (110) нарушен – на него со стороны (111) начинает «наползать» регенерационная поверхность. Полного выклинивания макрोगрани (110) регенерационной поверхностью не происходит, т.к. разрастающаяся макрोगрань (111) поглощает регенерационную поверхность раньше, чем регенерационная поверхность выклинит макрोगрань (110) . Окончательное выклинивание макрोगрани (110) происходит уже на полиэдрическом кристалле за счёт её взаимодействия с макрोगранью (111) .

Обобщая экспериментальные данные, можно заключить, что случай, когда на регенерирующем шаре алюмокалиевых квасцов грань разрастается до некоторых размеров, а затем начинает выклиниваться, следует рассматривать, как наиболее распространённый. Исключение составляют грани, слагающие стационарную огранку $\{111\}$ и $\{001\}$.

Изменение огранки субиндивидов регенерационной поверхности в процессе роста подробно обсуждалась в наших работах [5, 6]. Здесь сообщим лишь общий вывод: на кристаллах алюмокалиевых квасцов изменение набора микрोगраней регенерационной поверхности в общих чертах соответствует изменению набора макрोगраней шара, т.е. направлено в сторону исчезновения быстрорастущих граней; в результате такой эволюции огранка субиндивидов приходит к некоторой стационарной форме.

Изменение протяжённости макрोगраней на регенерирующем шаре.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость протяжённости граней различных простых форм от времени, она количественным образом

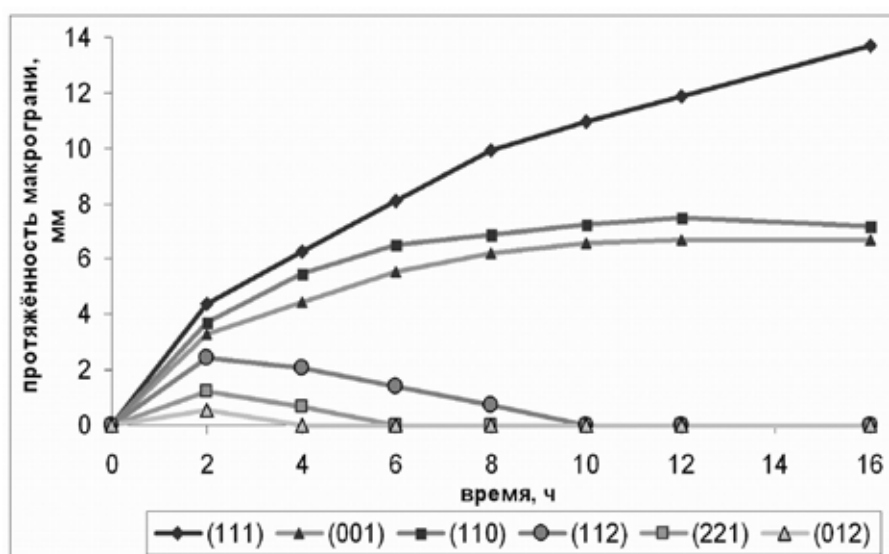


Рис. 5. Изменение протяжённости граней алюмокалиевых квасцов на регенерирующем шаре.

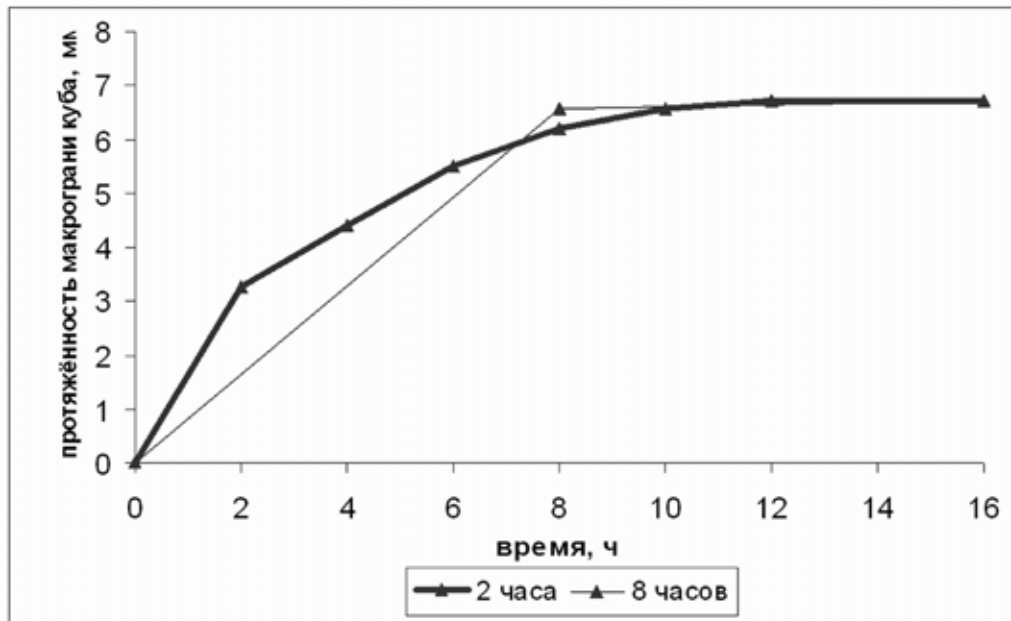


Рис. 6. Изменение протяжённости макрограниц куба на регенерирующем шаре, при интервалах извлечения затравки из раствора 2ч и 8ч.

описывают качественную картину поведения макрограней, рассмотренную выше. На рис. 6 приведено сравнение таких зависимостей для грани куба, при интервалах извлечения затравки из раствора 2ч и 8ч (графики для граней других простых форм подобны). Видно, что в пределах погрешности точки обеих зависимостей совпадают, следовательно, можно считать, что извлечение затравки из раствора не оказало существенного влияния на зависимость протяжённости макрограниц от времени.

Кинематическая модель.

Статистическое рассмотрение.

Сначала, рассмотрим регенерационную поверхность при фиксированной огранке, без учёта её изменения, которое было зафиксировано в эксперименте. За основу моделирования примем следующее положение: *скорости роста микрограней равны скоростям роста соответствующих (параллельных) им макрограней*. Будем считать, что между двумя соседними макрогранями *A* и *B* регенерационная поверхность огранена микрогранями тех же простых форм (*A* и *B*) [3]. Базируясь на этих положениях, путём кинематического моделирования нами было показано [5], что скорость продвижения фронта регенерационной поверхности определяется выражением:

$$V = (V_A \sin(\alpha - \beta) + V_B \sin \beta) / \sin \alpha \quad (1)$$

V_A, V_B — скорости роста граней *A* и *B*, α — угол между нормальными к граням *A* и *B*, β — угол между гранью *A* и фронтом регенерационной поверхности.

Формула (1) даёт возможность строить диаграммы скоростей роста по известным скоростям роста граней и углам между ними. Её анализ пока-

зывает, что на диаграмме скоростей роста граням могут соответствовать: 1) острые минимумы, 2) пологие максимумы, 3) острые максимумы. Соотношение скоростей роста и углов между гранями, при которых происходит переход от одного случая к другому (в отношении грани А) следующее: $V_A/V_B = 1/\cos\alpha$ – пологий максимум, $V_A/V_B < 1/\cos\alpha$ – острый минимум, $V_A/V_B > 1/\cos\alpha$ – острый максимум. Соответствие этого условия критерию Боргстрема для выклинивания грани на полиэдре [2] позволяет сделать вывод: *если на диаграмме скоростей роста грани соответствует острый минимум, то в процессе роста она должна разрастаться, если острый максимум – выклиниваться, если пологий максимум – сохранять постоянные размеры.*

Рассмотрим общий случай, когда грань (А) имеет соседние грани, принадлежащие различным простым формам (В и С). Для системы граней В-А-С определим характер поведения грани А, в зависимости от скоростей роста граней и углов между ними. Введём следующие обозначения: V_A , V_B , V_C – нормальные скорости роста граней А, В, С (соответственно), α_1 – угол между нормальными к граням А и В, α_2 – угол между нормальными к граням А и С, $\Delta L_{A(B)}$ – изменение протяжённости грани А за счёт её взаимодействия с гранью В, $\Delta L_{A(C)}$ – изменение протяжённости грани А за счёт её взаимодействия с гранью С. $\Delta L_{A(B)} < 0$ означает выклинивания грани А гранью В, $\Delta L_{A(B)} > 0$ – разрастание грани А за счёт грани В. Чтобы определить характер поведения грани А, необходимо сравнить с нулём суммарное изменение её протяжённости с обеих сторон $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)}$. При отрицательном значении $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)}$, площадь грани А уменьшается, при положительном – увеличивается, в случае равенства нулю – сохраняется постоянной.

В табл. 1 представлены все возможные варианты диаграмм скоростей роста и соответствующие им поведение грани А. Всего таких случаев шесть, один из которых, №4, может быть разделён ещё на три. Этот случай заслуживает отдельного комментария, т.к. является наиболее сложным, остальные же могут быть рассмотрены по аналогии с системой из двух граней А-В. Принципиальное отличие случая № 4 от остальных заключается в том, что при $\Delta L_{A(B)} > 0$, $\Delta L_{A(C)} < 0$, в зависимости от значения $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)}$ возможны различные варианты поведения грани А: а) $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} > 0$ – увеличение площади, б) $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} = 0$ – постоянство площади, в) $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} < 0$ – уменьшение площади. При $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} = 0$, грань А на диаграмме скоростей роста, как особая точка, не проявлена, т.к. при таком соотношении $\Delta L_{A(B)}$ и $\Delta L_{A(C)}$ тангенсы углов наклона диаграммы скоростей роста по разные стороны от точки А совпадают (табл. 1).

Динамическое рассмотрение.

Выше нами было рассмотрено соотношение скорости роста макрограни и регенерационной поверхности при фиксированной огранке субиндивидов. В экспериментах же фиксируется выклинивание быстрорастущих гра-

Таблица 1.

Возможные варианты поведения грани А на полиэдрическом кристалле в двумерном приближении. На диаграммах скоростей роста по оси абсцисс – угол между нормалью к грани В и фронтом регенерационной поверхности (градусы), по оси ординат – относительная скорость роста.

№	$\frac{\Delta L_{A(B)}}{\Delta L_{A(C)}}$	поведение грани А на	диаграмма скоростей
1	$\Delta L_{A(B)} > 0$ $\Delta L_{A(C)} > 0$		
2	$\Delta L_{A(B)} > 0$ $\Delta L_{A(C)} = 0$		
3	$\Delta L_{A(B)} = 0$ $\Delta L_{A(C)} = 0$		
4	$\Delta L_{A(B)} > 0$ $\Delta L_{A(C)} < 0$ $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} > 0$		

ней до принятия субиндивидами стационарной огранки. Аналогичным образом должна изменяться и скорость роста: уменьшаться до тех пор, пока не примет некоторого стационарного значения [6]. Изменение скорости роста регенерационной поверхности означает, что вид диаграммы скоростей роста

№	$\frac{\Delta L_{A(B)}}{\Delta L_{A(C)}}$	поведение грани А на кристалле	диаграмма скоростей роста
4б	$\Delta L_{A(B)} > 0$ $\Delta L_{A(C)} < 0$ $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} = 0$		 $V_B : V_A : V_C = 1 : 1 : 0.71$
4в	$\Delta L_{A(B)} > 0$ $\Delta L_{A(C)} < 0$ $\Delta L_{A(B)} + \Delta L_{A(C)} < 0$		 $V_B : V_A : V_C = 1 : 1 : 0.43$
5	$\Delta L_{A(B)} = 0$ $\Delta L_{A(C)} < 0$		 $V_B : V_A : V_C = 1 : 1.56 : 1$
6	$\Delta L_{A(B)} < 0$ $\Delta L_{A(C)} < 0$		 $V_B : V_A : V_C = 1 : 2 : 1$

- контуры кристалла в начальный и конечный момент времени
 границы зон роста
 границы секторов роста

также должен изменяться со временем. Рассмотрим возможные варианты изменения вида диаграммы скоростей роста.

Обозначим V_A – скорость роста грани А, будем считать её постоянной, $Vr(t)$ – скорость роста регенерационной поверхности, V_{max} – максимальное значение $Vr(t)$, V_{min} – стационарное значение $Vr(t)$ (оно будет наименьшим),

τ – момент времени, в который $Vr(t)=V_A$, $\tau_{ст}$ момент времени выхода скорости роста регенерационной поверхности на стационарную величину – (рис. 7). Разберём случай, когда $V_{min} < V_A < V_{max}$. До тех пор пока t меньше τ скорость роста грани А ниже скорости роста регенерационной поверхности, на диаграмме грани А соответствует острый минимум, грань А разрастается. В момент времени τ скорость роста грани А становится равна скорости роста регенерационной поверхности, происходит переход от острого минимума к пологому максимуму диаграммы скоростей роста. Далее, когда t становится больше τ скорость роста грани А оказывается выше скорости роста регенерационной поверхности, на диаграмме скоростей роста пологий максимум переходит в острый, площадь грани А начинает уменьшаться. Таким образом момент времени τ – это момент перехода от острого минимума диаграммы скоростей роста через пологий максимум к острому максимуму, переход от разрастания к выклиниванию.

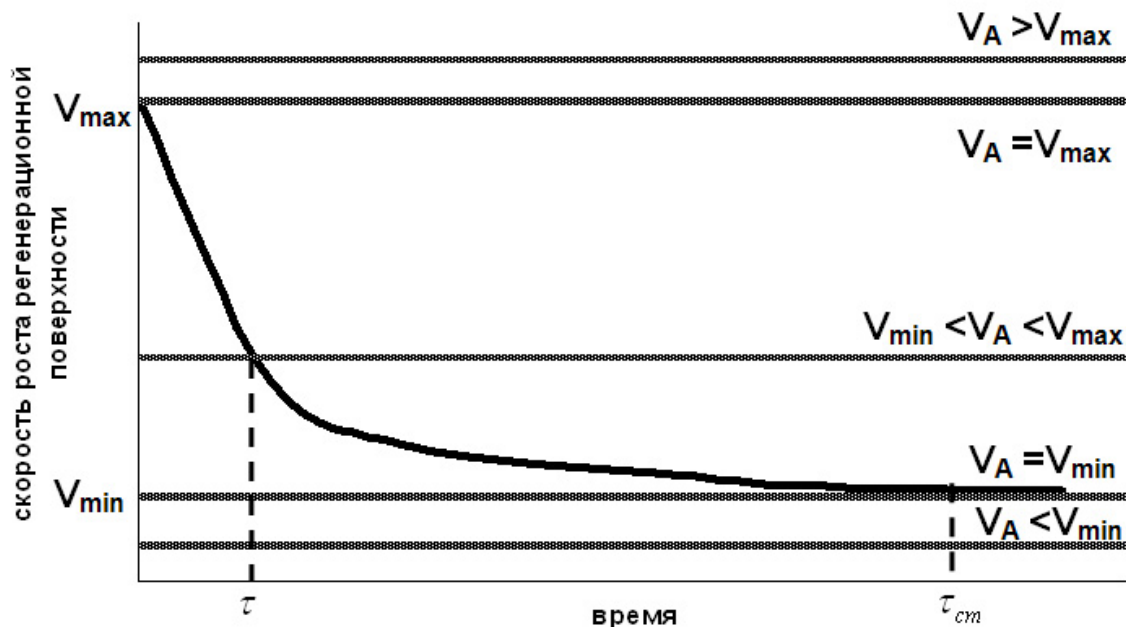


Рис.7. Общий вид графика зависимости скорости роста регенерационной поверхности от времени и возможные варианты соотношения скорости роста грани и регенерационной поверхности.

Ниже представлены все возможные варианты изменения вида диаграммы скоростей роста (рис. 7):

1) $V_A > V_{max}$. Острый максимум на протяжении всего процесса. Площадь грани увеличиться не может, на регенерирующем шаре в виде плоскости такая грань не проявится, ей будет соответствовать линия или точка в зависимости от симметрии её позиции.

2) $V_A = V_{max}$; $\tau \rightarrow 0$. Моментальный переход от пологого максимума к острому максимуму. Очень близок к случаю 1, морфологическое следствие должно быть аналогичным.

3) $V_{min} < V_A < V_{max}$; $\tau < \tau_{ст}$. Переход от острого минимума к острому максимуму. Увеличение площади грани до некоторого размера и дальнейшее уменьшение, приводящее к полному выклиниванию.

4) $V_A = V_{min}$; $\tau = \tau_{ст}$. Переход от острого минимума к пологому максимуму. Увеличение площади грани до некоторого размера и дальнейшее постоянство площади.

5) $V_A < V_{min}$; $\tau > \tau_{ст}$. Острый минимум на протяжении всего процесса. Непрерывное увеличение площади грани; к этому случаю относятся грани, слагающие стационарную огранку кристалла.

Общий вид зависимости скорости роста регенерационной поверхности от времени построен для фиксированной ориентировки. В экспериментах по регенерации шаров ориентировка регенерационной поверхности, граничащей с макрогранью, постоянно изменяется, т.к. изменяется положение края макрограни. В наших экспериментах между первым и последним шагом ориентировка регенерационной поверхности изменяется для октаэдра на 5.7° , для куба на 2.1° , для ромбододекаэдра на 1.6° , для остальных граней это изменение ещё менее существенно. С учётом погрешности изготовления затравки и проводимых измерений такое отклонение не может оказать существенного влияния на общий вид графика.

Представленные выше 5 вариантов относятся к симметричному случаю или к рассмотрению, когда с обеих сторон от грани А расположены грани одной простой формы; например, грань $\{001\}$ зоны $[110]$ алюмокалиевых квасцов. На основе этих вариантов не составит труда рассмотреть несимметричный случай, когда грань А имеет соседние грани, принадлежащие различным простым формам В и С; например, грань $\{111\}$ зоны $[110]$ алюмокалиевых квасцов. Новые варианты в этом случае получаются путём простого комбинирования пяти основных, поэтому не будем их подробно рассматривать и ограничимся простым перечислением: 1) $V_A > V_{max}(B)$, 2) $V_A = V_{max}(B)$, 3) $V_A < V_{max}(B)$, $V_A > V_{max}(C)$, 4) $V_A = V_{max}(C)$, 5) $V_A < V_{max}(C)$, $V_A > V_{min}(B)$, 6) $V_A = V_{min}(B)$, 7) $V_A < V_{min}(B)$, $V_A > V_{min}(C)$, 8) $V_A = V_{min}(C)$, 9) $V_A < V_{min}(C)$.

Экспериментальное определение зависимости скорости роста регенерационной поверхности, окружающей данную грань, от времени, путём измерения толщины выросшего слоя, оказывается либо весьма трудоёмким, либо даёт экспериментальные результаты низкой точности. На наш взгляд целесообразнее определять скорость роста регенерационной зависимости на основании зависимости протяжённости макрограни от времени. Перейти от зависимости протяжённости грани от времени к зависимости скорости роста регенерационной поверхности от времени можно на основе несложных геометрических построений.

Допустим, имеется экспериментальная информация о зависимости протяжённости грани от времени с некоторым шагом времени Δt . Сначала, определим скорость роста регенерационной поверхности на первом

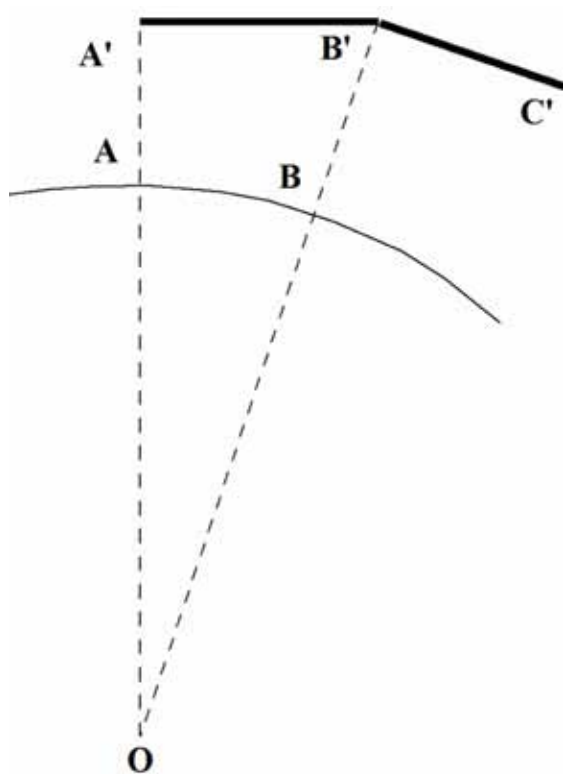


Рис. 8. К определению зависимости скорости роста регенерационной поверхности от времени. О- центр шарообразной затравки, А- точка выхода нормали к грани на поверхность шара, А'В', В'С' – положение грани и фронта регенерационной поверхности (соответственно) к концу первого шага.

шаге. Будем считать, что фронт роста регенерационной поверхности параллелен касательной к окружности в точке В (рис. 8). По теореме Пифагора: $(OA+AA')^2 + A'B'^2 = (OB+BB')^2$, $(R + V_A \Delta t)^2 + L_{A(1)}^2 = (R + Vr(1) \Delta t)^2$, $Vr(1) = (((R + V_A \Delta t)^2 + L_{A(1)}^2)^{1/2} - R) / \Delta t$, где $Vr(1)$ – скорость роста регенерационной поверхности на первом шаге, V_A – скорость роста грани А, $L_{A(1)}$ – протяжённость грани А к концу первого шага, Δt – продолжительность шага времени, R – радиус шарообразной затравки.

Определение скорости роста для шага n , аналогично определению скорости роста для первого шага. Для этого, повернём рисунок так, чтобы прямая, соединяющая центр с точкой, соответствующей границе грань-регенерационная поверхность, была вертикальна. Теперь увеличим радиус исходной окружности-затравки на столько, чтобы она касалась грани А, новый радиус будет равен $R + Vr(1) + \dots + Vr(n-1)$. Получим картинку аналогичную той, по которой мы определяли

скорость роста регенерационной поверхности на первом шаге, только с большим радиусом окружности. Таким образом, чтобы получить формулу для шага n , необходимо в формуле для первого шага изменить радиус окружности на $R + Vr(1) + \dots + Vr(n-1)$, вместо $L_{A(1)}$ взять $L_{A(n)} - L_{A(n-1)}$. $Vr(1) = ((R + (Vr(1) + \dots + Vr(n-1)) \Delta t + V_A \Delta t)^2 + (L_{A(n)} - L_{A(n-1)})^2)^{1/2} - R / \Delta t + Vr(1) + \dots + Vr(n-1)$.

Сравнение модельных и экспериментальных результатов.

Рассмотрим, какие из модельных случаев реализуются на кристаллах алюмокалиевых квасцов. Для этого обратимся к графикам зависимости протяжённости грани от времени (рис. 7) и скорости роста регенерационной поверхности от времени (рис. 9)

Ниже приведено описание поведения макрораней и представлено его объяснение на основе результатов кинематического моделирования. Цифры в начале каждого абзаца показывают к какому из случаев, разобранных при динамическом моделировании регенерационной поверхности, соответствуют перечисленные грани.

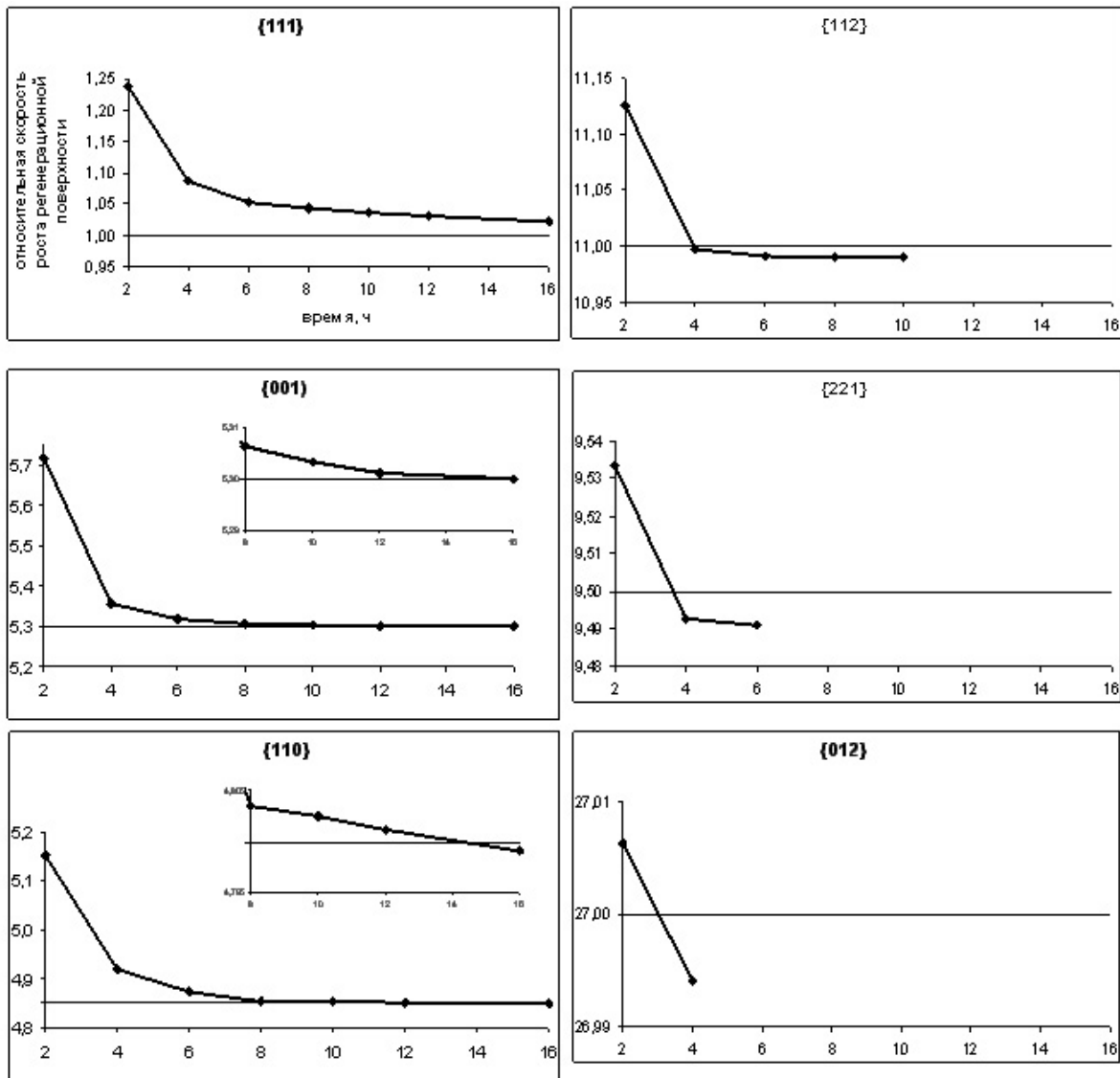


Рис. 9. Изменение скорости роста регенерационной поверхности, окружающей данную макрогрань. На всех графиках, по оси абсцисс – время (ч), по оси ординат – относительная скорость роста регенерационной поверхности (за единицу принята скорость роста грани октаэдра).

1, 2) $\{657\}$, $\{756\}$. На поверхности шара в виде плоских участков не проявляются, образуют линейные структуры – «рёбра». Острый максимум диаграммы скоростей роста на протяжении всего процесса. Так как морфологическое проявление случаев 1 и 2 очень близко, затруднительно сказать к какому из них относятся данные грани

3) а) $\{114\}$, $\{113\}$, $\{223\}$, $\{334\}$, $\{443\}$, $\{332\}$, $\{331\}$ и $\{441\}$.

б) $\{012\}$, $\{221\}$, $\{112\}$, $\{110\}$

Непродолжительное разрастание, сменяющееся выклиниванием², переход от острого минимума к острому максимуму. «т» для граней группы (а)

² Поведение грани $\{443\}$ несколько отличается от остальных, объяснение этому приводится в [5].

существенно меньше, чем «т» граней группы (б). По этой причине грани группы (а) были пропущены большинством исследователей при проведении гониометрии. В группе (б) грани приведены в таком порядке, что от $\{012\}$ к $\{110\}$ происходит увеличение времени τ . Таким образом имеем постепенный переход от третьего случая к четвёртому, т.е. стремление τ к $\tau_{\text{ст}}$

4) $\{100\}$. Разрастание до некоторых размеров и дальнейшее постоянство площади; переход от острого минимума к пологому максимуму.

5) $\{111\}$. Постоянное увеличение площади, острый минимум на протяжении всего процесса. Грани стационарной формы (по М.П. Шаскольской грани $\{111\}$ являются также и равновесными гранями алюмокалиевых квасцов [15]).

Выводы.

На базе теоретического рассмотрения определены возможные варианты соотношения скорости роста грани и скорости роста слабо отклонённой от неё регенерационной поверхности, установлены соответствующие им варианты поведения граней на регенерирующем шаре. Полученные теоретические результаты количественно согласуются с экспериментальными данными по скоростям тангенциального разрастания (выклинивания) граней алюмокалиевых квасцов.

Установлено, что на кристаллах алюмокалиевых квасцов обычным является разрастание грани до некоторого размера и дальнейшее уменьшение её площади до полного выклинивания. Экспериментально доказано, что наиболее быстро растущие грани выклиниваются не разрастающимися соседними гранями, а регенерационной поверхностью. Причиной перехода грани от разрастания к выклиниванию является постепенное снижение скорости роста регенерационной поверхности, обусловленное выклиниванием быстрорастущих граней из огранки субиндивидов. Грань тангенциально разрастается до тех пор, пока скорость ее роста ниже скорости роста окружающей регенерационной поверхности. После того, как скорость роста регенерационной поверхности станет ниже скорости роста грани, грань начнёт выклиниваться. Этот вывод ставит под сомнение широко распространенную точку зрения, согласно которой грань всегда растет медленнее окружающей её регенерационной поверхности.

Исключением из описанной картины являются грани, формирующие стационарную огранку кристалла (для случая алюмокалиевых квасцов, это грани $\{111\}$ и, возможно, $\{001\}$) и наиболее быстрорастущие грани (на кристаллах алюмокалиевых квасцов, по-видимому, это грани $\{657\}$, $\{756\}$).

Благодарности.

Авторы считают своим долгом поблагодарить В.И. Косякова (ИНХ СО РАН, Новосибирск), Ю.Н. Пальянова, С.З. Смирнова, Д.А. Фурсенко, А.Ф. Хохрякова (все – ИГиМ СО РАН, Новосибирск) за участие в плодотворном обсуждении работы. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании, любезно предоставленном ООО Тайрус (Новосибирск). Частичная финансовая поддержка оказана грантами «Университеты России» УР 09-01-024 и УР 09-01-218 и РФФИ 09-05-01-153.

Список литературы

1. Артемьев Д.Н. Метод кристаллизации шаров. Петроград, 1914. 309с.
2. Бакли Г. Рост кристаллов. М., Наука, 1954. 407с.
3. Балашёва М.Н., Шафрановский И.И. // Записки ВМО, вып.1, ч.LXX, 1948. С. 97-102.
4. Буллах А.Г. Графика кристаллов (измерение, вычисление и вычерчивание). М.: «Недра», 1971. 101 с.
5. Гаврюшкин П.Н., Томас В.Г. // Кристаллография, 2009. Т. 54. № 2. С. 359-367.
6. Гаврюшкин П.Н., Томас В.Г. // Тез. II междун. конф. «Кристаллогенезис и минералогия», 2007. С. 10-12.
7. Демьянец Л.Н., Иванов-Шиц А.К. // Поверхность, 2009. № 11. С. 50-56.
8. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. М., 1954. 411 с.
9. Козлова О.Г. Рост кристаллов. Изд-во Моск. ун-та, 1967. 237 с.
10. Лебедев А.С., Асхабов А.М. // Записки ВМО, вып. 5, ч. CXIII, 1984. С. 618-628.
11. Томас В.Г. // Тез. XI конф. по росту кристаллов, 2000. С. 618.
12. Ушаковский В.Т., Кашкуров К.Ф., Симонов А.В. // Кристаллография, вып.3, 1968. С. 559-560.
13. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М.: Наука, 1961. 164 с.
14. Штернберг А.А. // Сб. «Рост кристаллов». М.: «Наука», 1972. Т. 9. С. 34-40.
15. Шубников А.В. Образование кристаллов. М.-Л., 1947, 72 с.

МЕТОД ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ СВЕРХСТРУКТУР С ОТНЕСЕНИЕМ К ТИПУ РЕШЕТКИ БРАВЕ И ФЕДОРОВСКОЙ ГРУППЕ СИММЕТРИИ

Дзябченко А.В.

Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва

Аннотация.

Предложен алгоритм систематического перечисления сверхструктур кристаллов, включающий (а) конструирование сверхрешеток с помощью целочисленных матриц нормальной формы Эрмита; (б) генерацию сверхструктур путем маркировки узлов основной решетки с отбором неповторяющихся решений; (в) приведение примитивной ячейки сверхрешетки к ячейке Ниггли; (г) отнесение сверхрешетки к типу решетки Браве и преобразование к базису осей этой решетки; (д) вычисление группы симметрии сверхструктур с применением программы сравнения структур CRYCOM. Представлены таблицы геометрических и пространственно-групповых характеристик сверхрешеток, производных от структур с ГЦК, ОЦК и ГПУ типом решетки.

Многие особенности поведения твердых растворов и металлических сплавов могут быть интерпретированы на основе представлений о сверхструктурном упорядочении [1]. Сверхструктуры – это класс производных структур [2], узлы решетки которых являются подмножеством решетки основной структуры. В терминах симметрии, сверхструктура возникает из-за частичной потери трансляционной симметрии в решетке основной структуры при замене части атомов атомами другого сорта. Так, многие структуры интерметаллических соединений могут рассматриваться как сверхструктуры на базе ГЦК решетки. Они содержат разноразмерные атомы в позициях, отвечающих узлам основной решетки, хотя узлами сверхструктурной решетки, вообще говоря, не являются. Сверхструктуры могут возникать также в однокомпонентных системах в результате искажений решетки, вызванных фазовым переходом второго рода. В молекулярных кристаллах суперпериодизация может быть связана не только с трансляционными смещениями молекулы, но и вращениями молекулы как целого или отдельных ее заместителей или фрагментов. Примером является низкотемпературная ($T_c \sim 50$ К) фаза бифенила, в которой наблюдается суперпериодизация (несоизмерная периоду основной решетки), обусловленная модуляцией угла разворота фенильных колец вдоль одного из кристаллографических направлений.

Состав и физико-химические свойства сверхструктурных состояний сплавов, а также условия их образования, могут быть поняты и спрогнозированы на основе теории и модельного расчета. Методология моделирова-

ния термодинамически стабильных состояний сплавов включает три последовательных этапа. Первый этап – геометрический – заключается в генерации сверхструктур, производных от заданной базовой структуры. В сплавах типа замещения геометрия базовой структуры соответствует структуре чистого основного компонента. Второй этап – это симметричный анализ, целью которого является характеристика сверхструктур, найденных на предыдущем этапе, с точки зрения федоровской группы симметрии. Наконец, третий этап – энергетический, на котором формальные геометрические сверхструктуры получают оценку с точки зрения энергетики. Путем расчета минимума свободной энергии определяются оптимальные геометрические параметры сверхструктур, а также их физические свойства в интервалах заданных температур и давлений (плотность, модули упругости, уравнение состояния и т.д.).

Алгоритм конструирования сверхструктур заключается, во-первых, в генерации уникальных (геометрически различных) сверхрешеток¹ [3-6]. Эта задача решается путем перебора целочисленных матриц $S = \{s_{ij}\}$, преобразующих базисные векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ и $\mathbf{c}$ исходной решетки в базисные векторы сверхрешетки $\mathbf{a}_s$, $\mathbf{b}_s$, $\mathbf{c}_s$.

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_s &= s_{11} \mathbf{a} + s_{12} \mathbf{b} + s_{13} \mathbf{c} \\ \mathbf{b}_s &= s_{21} \mathbf{a} + s_{22} \mathbf{b} + s_{23} \mathbf{c} \\ \mathbf{c}_s &= s_{31} \mathbf{a} + s_{32} \mathbf{b} + s_{33} \mathbf{c}\end{aligned}\quad (1)$$

Детерминант матрицы S – индекс сверхрешетки (n) – есть отношению объема параллелепипеда повторяемости сверхрешетки к объему ячейки основной решетки. Любая матрица S с индексом $|n| \geq 1$ посредством операций сложения, перестановки и изменения знака всех элементов строки может быть преобразована к одной и только одной матрице H верхнего треугольного вида, матричные элементы которой h_{ij} удовлетворяют условиям [3]

$$0 \leq h_{ij} < h_{jj}, \text{ при } i < j \quad (2)$$

(в теории целочисленных матриц называемых нормальной формой Эрмита, НФЭ). Приведение к НФЭ может быть выражено соотношением

$$H = R S, \quad (3)$$

где R – целочисленная унимодулярная ($|\det(R)|=1$) матрица. Преобразование R сохраняет производную решетку инвариантной, отображая ее на себя и изменяя лишь выбор осей сверхячейки. Таким образом, условие матрицы (2) является необходимым и достаточным условием перечисления всех уникальных сверхрешеток индекса $n = \det(H)$, производных от основной решетки.

¹ С математической и теоретико-групповой точки зрения кристаллическая решетка сверхструктуры является подрешеткой основной решетки, поскольку множество узлов первой является подмножеством узлов второй. Однако в физической и, отчасти, кристаллографической литературе для обозначения сверхструктурной решетки часто пользуются термином сверхрешетка, что на наш взгляд, имеет свои резоны, тем более, что метрической характеристикой сверхструктуры является не под-, а супер (или *сверх-*) ячейка. Следуя этой логике, а также авторам непосредственно предшествующих работ [6, 7], мы используем приставку «сверх» и в применении к производным решеткам.

ки [3]. И наоборот, для некоторой сверхрешетки, базисные векторы которой получены с применением формы (2), соотношение

$$S = R^{-1}H, \quad (3')$$

непосредственно вытекающее из (3), позволяет преобразовать канонический базис H к произвольному базису S при сохранении сверхрешетки как таковой. Последнее используется для приведения сверхячейки к ячейке Ниггли (о чем пойдет речь ниже), а также при сравнении сверхструктур.

Если базис осей основной решетки обладает симметрией, то есть существуют операции вращения базиса Q , совместимые с метрикой основной решетки (как, например, перестановки осей $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ в кубической ячейке), то множество сверхрешеток, порожденное НФЭ индекса n , будет содержать повторения. Их можно исключить еще на этапе перечисления НФЭ. Для этого с каждой матрицей H вычисляются все произведения

$$P = HQ, \quad (4)$$

эти произведения приводятся к НФЭ, которые сравниваются с матрицами H регулярной последовательности.

Следующим шагом является генерация сверхструктур путем распределения всеми возможными способами k сортов атомов по n позициям, отвечающих узлам основной ячейки [4-6]. Сложность этой задачи состоит в исключении повторных маркировок с учетом смещений начала координат и симметрии вращений репера базисных векторов сверхрешетки. Решение, вообще говоря, дается с помощью программы CRYCOM [7, 8], реализующей общий метод численного сравнения кристаллических структур, заданных константами решетки и координатами всех атомов в элементарной ячейке. Между тем существует более простое решение, не требующее геометрических вычислений [5,6], состоящее в преобразовании матрицы сверхрешетки к нормальной форме Смита (НФС). Указанная форма является диагональной матрицей целых чисел D , диагональные элементы которой d_{ii} ($d_{11}d_{22}d_{33} = n$) подчиняются условиям:

$$\begin{aligned} d_{11} &\leq d_{22} \leq d_{33}, \\ d_{11} &\text{ является делителем нацело для } d_{22} \text{ и } d_{33}, \text{ а} \\ d_{22} &\text{ — делителем для } d_{33}. \end{aligned}$$

Любая матрица S типа (1) может быть преобразована к НФС посредством умножения слева и справа на целочисленные унимодулярные матрицы W и L :

$$D = WSL. \quad (5)$$

Умножение справа (эквивалентное алгебраическому сложению, перестановке и обращению знака столбцов) представляет собой вращение базисных осей основной решетки, совместимое с ее метрикой, результатом которого, в частности, может являться изменение последовательности перечисления узлов базовой решетки. Для большинства индексов n НФС представлены в единственном числе (табл. 1) и имеют тривиальный вид, где d_{11} и d_{22} равны единице. Это означает, что в случае тривиальной НФС все трансляционно

неэквивалентные позиции основной решетки в сверхячейке можно расположить линейно вдоль одного из направлений сверхрешетки, так что всякое смещение начала координат будет эквивалентно циклической перестановке меток атомов [5, 6]. Для нетривиальных НФС ($n = 4, 8, 9, 12, 16$ и т.д., этот ряд нетрудно продолжить) смещения начала координат эквивалентны циклическим перестановкам в пределах замкнутых подгрупп узлов основной решетки, на которые разбивается все множество n узлов. В этом случае проблема уже не сводится к учету только циклических перестановок атомов, но также требуется принимать в расчет тождественность маркировок при вращении осей в двух, а для $n = 8$ и 16 – и всех трех измерениях.

Общее число сверхструктур быстро растет с увеличением индекса сверхрешетки (табл. 1). Как и для всякой кристаллической структуры, важнейшими характеристиками производной структуры являются тип ее решетки Браве и федоровская группа симметрии. Задача вычисления операций пространственной группы, исходя из констант решетки и полного списка координат всех атомов элементарной ячейки, также может решаться с помощью программы CRYCOM [8]. Однако в данном случае этот путь представляется, опять же, не вполне оптимальным из-за многочисленности сверхструктур. Тогда как существенная информация о группе симметрии, а именно тип и константы решетки Браве, могут быть получены еще на этапе генерации сверхрешетки.

Для этого необходимо сначала осуществить процедуру приведения примитивной суперячейки к ячейке Ниггли [9]. Среди множества способов выбора базисных векторов примитивной ячейки, существует *одна и только одна* ячейка, называемая ячейкой Ниггли, для элементов метрической матрицы которой

$$G = \begin{pmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & cc\cos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bcc\cos\alpha \\ acc\cos\beta & cc\cos\alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

выполняются определенные соотношения равенства или неравенства. Среди них различают *главные* условия ячейки Ниггли, обеспечивающие выбор трех кратчайших некопланарных трансляций решетки в качестве базисных векторов так называемой *ячейки Бюргера*, и *специальные* условия, решающие проблему выбора ячейки Ниггли в тех случаях, когда ячейка Бюргера не является единственной [9]. Простейший метод поиска ячейки Ниггли заключается в переборе всевозможных комбинаций базисных векторов решетки согласно (1), где $S = R$, но это крайне неэффективный путь. В литературе опубликован ряд алгоритмов и готовых программ, осуществляющих приведение к ячейке Ниггли для любой наперед заданной ячейки всего за несколько итераций [11-13]. Анализ метрической матрицы ячейки Ниггли данной сверхрешетки на основе правил Де Вольфа и Грубера [10] позволяет отнести ее к одному из 14 типов решетки Браве [10] и найти преобразование базиса осей к соответствующей непримитивной (в общем случае) элементарной ячейке.

Алгоритм генерации сверхструктур и вычисления их симметрии.

Исходная решетка представлена шестью константами примитивной ячейки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$). С этими константами вычисляется метрическая матрица G основной решетки.

1. Для заданного индекса n сверхрешетки формируется очередная матрица нормальной формы Эрмита H , элементы которой отвечают условиям (2).

2. Для матрицы H осуществляется проверка на предмет ее тождественности одной из ранее учтенных матриц H за счет симметрии вращений базиса основной решетки. Для этого вычисляются произведения $H' = HQ$, где Q – матрицы вращений базиса основной решетки, сохраняющие матрицу G инвариантной, то есть, должно выполняться соотношение

$$G = QGQ^T,$$

где Q^T – транспонированная матрица Q . Произведения HR посредством сложения и вычитания строк приводятся к НФЭ (2). Если последняя идентична одной из предыдущих матриц H , процесс генерации возвращается к п. 1.

3. Для матрицы H , прошедшей проверку на этапе 2 вычисляется метрическая матрица сверхъячейки

$$G_H = HGH^T.$$

G_H проверяется на предмет выполнения условий ячейки Ниггли [9]. Если эти условия не выполняются, осуществляется приведение сверхъячейки G_H к ячейке Ниггли G_N ², включая вычисление матрицы перехода R_{HN} к ячейке Ниггли.

4. Проводится анализ соотношений элементов матрицы G_N на предмет выполнения условий [10]. Результатом является отнесение данной сверхрешетки к определенному типу решетки Браве, а также определение матрицы перехода R_{NB} от ячейки Ниггли к (в общем случае) непримитивной ячейке Браве G_B [14]. Тогда преобразование исходной примитивной ячейки G основной решетки к конечной ячейке Браве сверхрешетки есть матричное произведение

$$S = R_{NB}R_{HN}H.$$

5. Координаты атомных позиций $\{\mathbf{x}_i\}$ ($i = 1, m$) основной структуры, выраженные в долях длин векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ основной решетки, при переходе к базису векторов сверхрешетки $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s, \mathbf{c}_s$ преобразуются согласно

$$\mathbf{x}_i^s = (S^{-1})^T \mathbf{x}_i, \quad i = 1, nm. \quad (7)$$

здесь S – матрица целочисленных коэффициентов s_{ij} , ее детерминант равен индексу сверхрешетки n . Индекс i пробегает по m позициям основной ячейки, повторенным n -кратно в объеме суперячейки с метрикой $G_s = SGS^T$.

² В данной работе использовалась оригинальная процедура на фортране 77, составленная нами согласно алгоритму приведения Кривы и Грубера [11], с учетом дополнений [13], где для контроля устойчивости решений введен критерий точности ε , а также сообщены матрицы перехода к результатам преобразований ячейки на каждом шаге итеративной процедуры приведения.

Генерация сверхструктур состоит в поочередном присвоении каждой позиции в пределах примитивной суперъячейки признака принадлежности к тому или иному сорту атомов: А, В, и т.д., осуществляемом во всех возможных комбинациях, при условии соответствия заданному составу (например, АВ, АВ₂, АВС и т.п.). Для отсева повторяющихся решений с учетом периодичности сверхструктуры, смещений начала координат и вращений суперъячейки, совместимых с ее метрикой, осуществляется преобразование матрицы H к нормальной форме Смита [5]. В случае тривиальной НФС решение сводится к сравнению маркировок позиций с учетом циклических перестановок, а в нетривиальном случае производится сравнение сверхструктур с применением программы CRYCOM [6].

6. Для характеристики федоровской группы симметрии координаты атомных позиций сверхструктуры преобразуются к базису ячейки Браве сверхрешетки согласно (7). Далее к этому описанию применяется программа CRYCOM, которая находит все операции вращения репера базисных осей R и векторы смещения начала координат $\mathbf{r}$, действие которых не приводит к изменению численного описания сверхструктуры (кроме порядка перечисления атомов в списке координат). Набор операций преобразования координат $\{(R^{-1})^T, -\mathbf{r}\}$ используется для идентификации пространственной группы согласно спискам координат эквивалентных позиций (триплетов) [15].

Программа SuperCryst.

Описанный алгоритм адаптирован к задаче генерации сверхструктур молекулярных кристаллов и реализован программе SuperCrystal на языке Фортран. Эта программа может использоваться в практике рентгеноструктурного анализа с целью идентификации сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах кристаллических образцов, а также в работе по систематизации родственных неорганических структур (например, минералов), имеющих одинаковую базовую решетку. Мы также планируем использовать программу SuperCryst при конструировании равновесных структур модулированных и наноструктурированных фаз молекулярных кристаллов - в качестве способа систематического перечисления стартовых конфигураций, отвечающих заданной кристаллографической симметрии. Эта программа также необходима в составе программы CRYCOM в случае сравнения структур, имеющих элементарные ячейки с кратным соотношением объема.

Сверхструктуры на основе решеток ГЦК, ОЦК и ГПУ типа.

В данном разделе представлены результаты вывода ячеек Браве для сверхструктур, производных от с ГЦК, ОЦК и гексагональной плотной упаковкой атомов, характерных для подавляющего большинства известных структур индивидуально чистых металлов, металлических сплавов со структурой типа твердых растворов замещения, а также многих интерметаллических соединений. Исходные ГЦК и ОЦК решетки представлены примитивными ячейками ромбоэдрической формы (см. рис. 1), их численные

параметры представлены в табл. 2. Данный выбор параметров позволил упростить содержание таблиц 3-5, поскольку в этом случае элементы метрической матрицы G основных решеток ГЦК (табл. 3) и ОЦК (табл. 4) типа имеют целочисленные значения, соответственно элементы метрических матриц производных решеток также целочисленные. Для основной решетки ГПУ типа (табл. 5) лишь часть компонент G целочисленная, другая часть содержит $1/3$ или $2/3$ в качестве дробной части.

Каждая сверхрешетка S обозначена в таблицах 3-5 компактной записью нормальной формы Эрмита в виде последовательности цифр, отвечающих значениям элементов $h_{11}, h_{22}, h_{33}, h_{23}, h_{13}$ и h_{12} матрицы H . (Таким образом, произведение первых трех цифр в обозначении S равно индексу сверхрешетки n .)

В колонке «Тип Браве» указан тип решетки Браве данной сверхрешетки, который включает символ сингонии решетки: триклинная a , моноклинная m , ортогональная o , ромбоэдрическая r , гексагональная h , кубическая c и тип трансляционной симметрии: примитивная P , базоцентрированная C , объемноцентрированная I , гранецентрированная F и дважды объемноцентрированная R .

В колонке «Число позиций» приводится число позиций – узлов основной решетки – в элементарной ячейке Браве сверхрешетки, равное произведению индекса n на число центрирующих трансляций (1, 2, 2, 4 и 3 для P, C, I, F и R соответственно) в непримитивной ячейке или, что то же самое, отношению объема ячейки Браве к объему примитивной ячейки основной решетки.

Величины $g_{11}^S, g_{22}^S, \dots, g_{12}^S$ в средней части табл. 3-5 есть элементы метрической матрицы G^S сверхрешетки S . Для пересчета G^S с другим значением параметра a , отличным от $2^{1/2}$, необходимо умножить приведенные в таблице значения g_{ij} на коэффициент пропорциональности $k = a^2/2$.

Параметры элементарной ячейки сверхрешетки $a^S, b^S, c^S, \alpha^S, \beta^S, \gamma^S$ вычисляются из соответствующих элементов G^S :

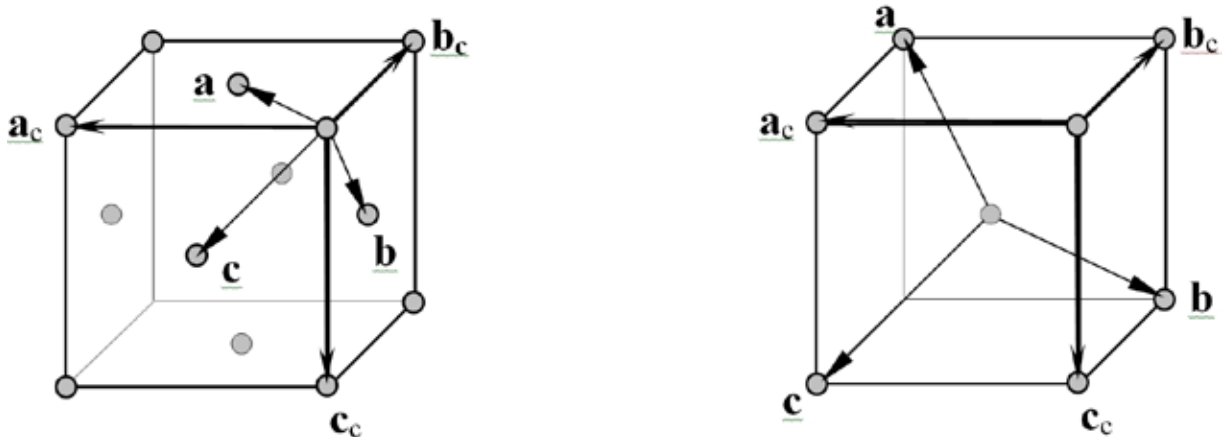


Рис. 1. Связь осей a, b, c примитивных ячеек ромбоэдрической формы с кубическими осями a_c, b_c, c_c в основной решетке ГЦК типа (слева):

$a = (a_c + b_c - c_c)/2, b = (-a_c + b_c + c_c)/2, c = (a_c - b_c + c_c)/2$ и ОЦК типа (справа):

$a = (a_c + b_c)/2, b = (b_c + c_c)/2$ и $c = (a_c + c_c)/2$.

$$a^S = g_{11}^{S \ 1/2}, \quad b^S = g_{22}^{S \ 1/2}, \quad c^S = g_{33}^{S \ 1/2},$$

$$\alpha^S = \arccos(g_{23}^S / b^S c^S), \quad \beta^S = \arccos(g_{13}^S / a^S c^S), \quad \gamma^S = \arccos(g_{12}^S / a^S b^S).$$

В правой колонке таблиц 3-5 даны соотношения связи между базисными векторами примитивной ячейки основной решетки (рис. 1) и векторами осей элементарной ячейки Браве сверхрешетки («суперячейки Браве»).

В таблице 6 подсчитана встречаемость индексов n сверхрешеток в таблицах 3-5 для каждого типа Браве.

Результаты данного раздела могут быть использованы в качестве руководства при анализе сверхструктурных рефлексов на рентгенограммах металлов и сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00993).

Таблица 1.

Число нормальных форм Эрмита (НФЭ), нормальных форм Смита (НФС) и число симметрически не тождественных сверхрешеток^(а), производных от решеток ГЦК, ОЦК и ГПУ типа, в зависимости от индекса сверхрешетки n [5, 6].

Индекс n	Число НФЭ	Число НФС	Число сверхрешеток	
			ГЦК и ОЦК	ГПУ
2	7	1	2	3
3	13	1	3	5
4	35	2	7	11
5	31	1	5	7
6	91	1	10	19
7	57	1	7	11
8	155	3	20	34
9	130	1	14	23
10	217	1	18	33

^(а) Порядок группы симметрии вращения репера осей примитивной ячейки равен 24 в случае ГЦК и ОЦК решеток и 12 в случае ГПУ.

Таблица 2.

Численные характеристики констант примитивной ячейки для трех типов основной решетки при генерации сверхструктур.

	ГЦК	ОЦК	ГПУ
Форма	ромбоэдр	ромбоэдр	гексагон. призма
$a = b$	$2^{1/2}$	$3^{1/2}$	$2^{1/2}$
c	$= a$	$= a$	$= 1,63299a$
$\alpha = \beta$ (°)	60	109,471	90
γ (°)	$= \alpha$	$= \alpha$	120

Таблица 3.
Геометрические характеристики сверхрешеток, производных от ГЦК решеток.

n	h	Тип Браве	Элементы метрической матрицы, G^S						Число позиций	Оси элементарной ячейки S		
			g_{11}^S	g_{22}^S	g_{33}^S	g_{23}^S	g_{13}^S	g_{12}^S		a^S	b^S	c^S
1	111000	cF	4	4	4	0	0	0	4	a-b+c	a+b-c	-a+b+c
2	112000	hR	2	2	48	0	0	-1	6	-a	a-b	-2a-2b+6c
	112010	tP	2	2	4	0	0	0	2	b	a-c	-a+b-c
3	113000	hP	2	2	12	0	0	0	3	a	-b	a+b-3c
	113010	oI	2	4	18	0	0	0	6	-b	-a+b-c	3a-3c
	113020	tI	2	2	36	0	0	0	6	-b	a-c	3a-3b+3c
4	114000	hR	2	2	192	0	0	-1	12	-b	-a+b	4a+4b-12c
	114010	oP	2	4	8	0	0	0	4	-b	a-b+c	-2a+2c
	114020	mC	22	2	6	0	-2	0	8	-2a-b+4c	-b	2a-b
	114030	tP	2	2	16	0	0	0	4	-b	a-c	2a-2b+2c
	114120	tI	4	4	16	0	0	0	8	a-b+c	-a-b+c	2a-2b-2c
	122000	oC	8	16	2	0	0	0	8	-2b+2c	2a-2b-2c	a
	122011	cP	4	4	4	0	0	0	4	a+b-c	a-b+c	a-b-c
5	115000	hR	2	2	300	0	0	-1	15	-a	a-b	-5a-5b+15c
	115010	oI	2	4	50	0	0	0	10	-b	-a+b-c	5a-5c
	115020	mC	22	2	12	0	-8	0	10	-b	-2a+c	-a+b-2c
	115040	tI	2	2	100	0	0	0	10	-b	a-c	5a-5b+5c
	115120	tI	10	10	4	0	0	0	10	-2a+b+2c	a+2b-c	-a+b-c
6	116000	hP	2	2	48	0	0	0	6	a	-b	2a+2b-6c
	116010	oP	2	4	18	0	0	0	6	-b	a-b+c	-3a+3c
	116020	mC	38	2	8	0	-4	0	12	2a-3b+4c	-b	2a-2c
	116030	oP	2	6	12	0	0	0	6	-b	2a-b	-a-b+3c

	116040	mC	22	2	16	0	-8	0	12	$2a+b-4c$	b	$2a-2b+2c$
	116050	tP	2	2	36	0	0	0	6	$-b$	$a-c$	$3a-3b+3c$
	116120	mC	20	4	8	0	-4	0	12	$a-3b-c$	$a-b+c$	$-2a+2c$
	116130	mC	6	18	6	0	-2	0	12	$-2a+b+c$	$3b-3c$	$-b-c$
	116220	oI	2	6	48	0	0	0	12	$-a+b$	$a+b-2c$	$-2a-2b-2c$
	116230	oC	4	36	4	0	0	0	12	$a+b-c$	$3a-3b-3c$	$-a+b-c$
7	117000	hR	2	2	588	0	0	-1	21	$-b$	$-a+b$	$7a+7b-21c$
	117010	oI	2	4	98	0	0	0	14	$-b$	$-a+b-c$	$7a-7c$
	117020	mC	38	2	12	0	-8	0	14	$-2a+3b-4c$	b	$3a-b-c$
	117030	mC	22	2	18	0	-2	0	14	$4a-b-2c$	$-b$	$-a+2b-3c$
	117060	tI	2	2	196	0	0	0	14	$-b$	$a-c$	$7a-7b+7c$
	117120	mC	20	4	10	0	-2	0	14	$-a+3b+c$	$-a+b-c$	$-2a-b+2c$
	117130	hR	14	14	12	0	0	-7	21	$2a+b$	$a-3b$	$a+b-3c$
	118000	hR	2	2	768	0	0	-1	24	$-a$	$a-b$	$-8a-8b+24c$
	118010	oP	2	4	32	0	0	0	8	$-b$	$a-b+c$	$-4a+4c$
	118020	mC	38	2	22	0	-18	0	16	$2a-3b+4c$	$-b$	$2a+b-4c$
8	118030	oC	8	64	2	0	0	0	16	$-2a+2c$	$4a-4b+4c$	b
	118040	mC	86	2	6	0	-2	0	16	$2a+3b-8c$	b	$2a-b$
	118050	oC	16	32	2	0	0	0	16	$2a-2b+2c$	$4b-4c$	$-b$
	118060	mC	22	2	24	0	-4	0	16	$-2a-b+4c$	$-b$	$4a-2b$
	118070	tP	2	2	64	0	0	0	8	$-b$	$a-c$	$4a-4b+4c$
	118120	mC	20	4	16	0	-8	0	16	$-a+3b+c$	$-a+b-c$	$-2a-2b+2c$
	118130	aP	6	6	8	0	-2	-1	8	$b+c$	$a-2b+c$	$2a-2c$
	118140	oF	8	16	32	0	0	0	32	$2a$	$2a-2b-2c$	$4b-4c$
	118230	oC	8	32	4	0	0	0	16	$2a-2c$	$-4b$	$-a+b-c$
	118340	tI	4	4	64	0	0	0	16	$a+b-c$	$a-b+c$	$4a-4b-4c$

124000	mP	6	2	22	0	-2	0	8	-a+2b	-a	-a-2b+4c
124010	oC	8	16	8	0	0	0	16	3b	-2a+2b-2c	-2a+2c
124011	tP	8	8	4	0	0	0	8	-2b	2a-2c	a-b+c
124020	mC	24	8	6	0	-4	0	16	-2a+4b	2a	a-2c
124030	oP	2	8	16	0	0	0	8	-a+c	2b	-2a+2b-2c
124031	tP	4	4	16	0	0	0	8	-a-b+c	-a+b+c	-2a+2b-2c
222000	cF	16	16	16	0	0	0	32	2a-2b+2c	2a+2b-2c	-2a+2b+2c

Таблица 4.

Геометрические характеристики сверхрешеток, производных от ОЦК решеток.

n	H	Тип	Элементы метрической матрицы, G^S							Число позиций	Векторы осей элементарной ячейки S			
		Браве	g_{11}^S	g_{22}^S	g_{33}^S	g_{23}^S	g_{13}^S	g_{12}^S			a^S	b^S	c^S	
1	111000	cI	4	4	4	0	0	0	0	2	a+c	a+b	b+c	
2	112000	oC	4	8	8	0	0	0	0	4	a+b	-a+b	a+b+2c	
	112110	cP	4	4	4	0	0	0	0	2	-a-c	-b-c	-a-b	
3	113000	oF	4	8	72	0	0	0	0	12	-a-b	a-b	3a+3b+6c	
	113020	hP	8	8	3	0	0	-4		3	-a+c	-a-b-2c	-b	
	113110	tI	4	4	36	0	0	0	0	6	-a-c	-b-c	-3a-3b	
4	114000	oC	4	8	32	0	0	0	0	8	a+b	-a+b	2a+2b+4c	
	114020	mP	3	8	11	0	-1	0	0	4	-b	-a-b-2c	2a+2b	
	114110	tP	4	4	16	0	0	0	0	4	-a-c	-b-c	-2a-2b	
	114120	oI	4	8	32	0	0	0	0	8	-b-c	-2a-b-c	2a-2c	
	114330	cF	16	16	16	0	0	0	0	16	2a+2b	-2a-2c	2b+2c	
	122000	hR	32	32	3	0	0	-16		12	2b-2c	2a+2b+4c	a	

	122001	tP	8	8	4	0	0	0	4	$a+b+2c$	$a-b$	$a+b$
5	115000	oF	4	8	200	0	0	0	20	-a-b	a-b	$5a+5b+10c$
	115020	mC	68	8	3	0	-2	0	10	-5a-b	-a-b-2c	-b
	115110	tI	4	4	100	0	0	0	10	-a-c	-b-c	-5a-5b
	115120	tI	20	20	4	0	0	0	10	$3a+b+2c$	-a-2b+c	-b-c
	115220	hR	8	8	75	0	0	-4	15	$a+2b+c$	-2a-b-c	5c
6	116000	oC	4	8	72	0	0	0	12	a+b	-a+b	$3a+3b+6c$
	116020	oP	3	8	24	0	0	0	6	b	$a+b+2c$	$3a+b$
	116030	aP	3	11	19	3	1	1	6	b	$2a+b$	-a-b-3c
	116110	tP	4	4	36	0	0	0	6	a+c	-b-c	$3a+3b$
	116120	mC	40	4	16	0	-8	0	12	$2a-b+3c$	-b-c	$2a+2b$
	116130	oC	8	72	4	0	0	0	12	-2a-b-c	$3b-3c$	-b-c
	116220	oI	8	12	24	0	0	0	12	-a+b	-2a-2b-2c	-a-b+2c
	116350	hP	8	8	12	0	0	-4	6	-a+c	-a-b-2c	-2b
	116440	oC	8	36	8	0	0	0	12	-a+b	$3a+3b$	-a-b-2c
	123001	oC	4	72	8	0	0	0	12	-a-b	$3a+3b+6c$	-a+b
	117000	oF	4	8	392	0	0	0	28	-a-b	a-b	$7a+7b+14c$
	117020	mC	132	8	3	0	-2	0	14	$7a+3b$	$a+b+2c$	-b
	117030	hR	56	56	3	0	0	-28	21	-5a-2b-c	a-b-4c	-b
7	117110	tI	4	4	196	0		0	14	-a-c	-b-c	-7a-7b
	117120	mC	40	4	20	0	-4	0	14	-2a+b-3c	b+c	$3a+2b$
	117220	mC	36	8	11	0	-2	0	14	-a-b-4c	-a+b	$2a+2b+c$
	117360	hR	8	8	147	0	0	-4	21	a-c	-2a-b-c	7b
8	118000	oC	4	8	128	0	0	0	16	a+b	-a+b	c
	118020	mP	3	8	43	0	-1	0	8	b	$a+b+2c$	$4a+b$
	118030	mC	44	32	3	0	-2	0	16	$4a+2b+4c$	$2a-2c$	b

118040	<i>aP</i>	3	11	35	-5	-1	-1	8	-b	2a+b	a+2b+4c
118110	<i>tP</i>	4	4	64	0	0	0	8	a+c	-b-c	4a+4b
118120	<i>mC</i>	40	4	32	0	-16	0	16	-2a+b-3c	b+c	4a+2b+2c
118130	<i>oC</i>	16	64	4	0	0	0	16	-2a-2b	-4a-4c	-b-c
118140	<i>oI</i>	4	8	128	0	0	0	16	-b-c	2a+b+c	-4b+4c
118220	<i>mC</i>	36	8	16	0	-8	0	16	a+b+4c	a-b	2a+2b
118230	<i>mC</i>	12	32	11	0	-2	0	16	2a+2b+2c	2a-2c	-a+b-c
118330	<i>hR</i>	8	8	192	0	0	-4	24	a-b	-2a-b-c	-8c
118460	<i>mP</i>	11	8	12	0	-2	0	8	2a+b	a+b+2c	-2b
118550	<i>tI</i>	8	8	64	0	0	0	16	a+b+2c	a-b	4a+4b
124000	<i>mP</i>	3	32	11	0	-1	0	8	-a	2a+2b+4c	a+2b
124001	<i>oP</i>	4	8	32	0	0	0	8	-a-b	-a+b	-2a-2b-4c
124020	<i>mC</i>	12	32	12	0	-4	0	16	2b	2a+2b+4c	2a
124021	<i>oC</i>	16	32	8	0	0	0	16	2a+2b	2a-2b	-a-b-2c
124201	<i>tP</i>	16	16	4	0	0	0	8	2b+2c	-2a-2c	-a-b
124221	<i>tP</i>	8	8	16	0	0	0	8	a+b+2c	a-b	2a+2b
222000	<i>cI</i>	16	16	16	0	0	0	16	2a+2c	2a+2b	2b+2c

Таблица 5.

Геометрические характеристики сверхрешеток, производных от ГПУ решетки.

n	H	Тип	Метрическая матрица, G^S						Число позиций	Векторы осей элементарной ячейки S		
		Браве	g_{11}^S	g_{22}^S	g_{33}^S	g_{23}^S	g_{13}^S	g_{12}^S		a^S	b^S	c^S
1	111000	<i>hP</i>	2	2	5.333	0	0	-1	1	a	b	c
2	112000	<i>hP</i>	2	2	21.333	0	0	-1	2	a	b	2c
	112010	<i>oI</i>	2	6	21.333	0	0	0	4	-b	2a+b	2c

	121000	oP	2	5.333	6	0	0	0	0	2	a	-c	-a-2b
3	113000	hP	2	2	48	0	0	0	-1	3	a	b	3c
	113010	mC	27.333	2	11.333	0	-4.666	0	0	6	-2a-b-2c	-b	-2a-b+c
	113110	hR	6	6	48	0	0	0	-3	9	a+2b	-2a-b	3c
	131000	oC	2	54	5.333	0	0	0	0	6	-a	3a+6b	-c
	131002	hP	6	6	5.333	0	0	0	-3	3	a+2b	a-b	-c
	114000	hR	2	2	85.333	0	0	0	-1	4	a	b	4c
	114010	mC	27.333	2	24	0	-12	0	0	8	2a+b+2c	b	-4a-2b
4	114020	oI	2	6	85.333	0	0	0	0	8	-b	2a+b	4c
	114110	mC	23.333	6	8	0	-4	0	0	8	a+b+2c	-a+b	-2a-2b
	122000	oP	2	6	21.333	0	0	0	0	4	a	a+2b	2c
	122010	oF	8	21.333	24	0	0	0	0	16	-2a	2c	2a+4b
	122100	oC	21.333	24	2	0	0	0	0	8	-2c	-2a-4b	-a
	122110	oC	8	21.333	6	0	0	0	0	8	2a	2c	-a-2b
	141000	oP	2	5.333	24	0	0	0	0	4	-a	-c	-2a-4b
	141002	oP	5.333	6	8	0	0	0	0	4	-c	a+2b	2a
	221000	hP	8	8	5.333	0	0	0	-4	4	2a	2b	c
	115000	hP	2	2	133.333	0	0	0	-1	5	a	b	5c
	115010	mC	27.333	2	29.333	0	-1.333	0	0	10	2a+b+2c	b	-4a-2b+c
	115020	mC	75.333	2	11.333	0	-7.333	0	0	10	6a+3b+2c	b	-2a-b-c
5	115110	mC	23.333	6	13.333	0	-6.667	0	0	10	a+b+2c	a-b	2a+2b-c
	115120	mC	39.333	6	7.333	0	-4.667	0	0	10	-3b+2c	-2a-b	-b-c
	151000	oC	2	150	5.333	0	0	0	0	10	-a	5a+10b	-c

	151002	oC	6	50	5.333	0	0	0	10	-a-2b	5a	c
6	116000	hP	2	2	192	0	0	-1	6	a	b	6c
	116010	mC	27.333	2	45.333	0	-9.333	0	12	-2a-b-2c	-b	-4a-2b+2c
	116020	mC	54	2	27.333	0	-18	0	12	6a+3b	b	-2a-b+2c
	116030	oI	2	6	192	0	0	0	12	-b	2a+b	6c
	116110	mC	23.333	6	18	0	-6	0	12	a+b+2c	-a+b	-3a-3b
	116120	aP	7.333	8	11.333	0	-2.333	-2	6	-b-c	2a+2b	a-b+c
	116220	hR	6	6	192	0	0	-3	18	a-b	-2a-b	-6c
	123000	oP	2	6	48	0	0	0	6	a	a+2b	3c
	123010	aP	7.333	8	13.333	4	3.333	2	6	-a-c	2b	2a+2b-c
	123100	mP	11.333	2	27.333	0	-4.667	0	6	a+2b+c	a	a+2b-2c
	123111	mP	7.333	6	13.333	0	-1.333	0	6	a+b+c	a-b	2a+2b-c
	132000	oC	2	54	21.333	0	0	0	12	-a	3a+6b	-2c
	132002	hP	6	6	21.333	0	0	-3	6	a+2b	a-b	-2c
	132010	mC	8	21.333	14	0	-2	0	12	-2a	2c	2a+3b
	132012	oI	6	18	21.333	0	0	0	12	-2a-b	3b	-2c
	132100	oI	2	21.333	54	0	0	0	12	a	-2c	3a+6b
	161000	oP	2	5.333	54	0	0	0	6	-a	-c	-3a-6b
	161002	oP	5.333	6	18	0	0	0	6	-c	a+2b	3a
	161003	mP	8	5.333	14	0	-2	0	6	2a	-c	a+3b

Таблица 6.

Распределение индексов сверхрешеток $n^{(a)}$ по типам Браве.

Тип решетки Браве ^(б)	ГЦК	ОЦК	ГПУ
<i>Кубические</i>			
<i>cF</i>	8	4	нет
<i>cI</i>	нет	8	нет
<i>cP</i>	4	2	нет
<i>Гексагональные</i>			
<i>hP</i>	3, 6	3	7, 8 ²
<i>hR</i>	2, 4, 5, 7 ² , 8	4, 5, 7 ² , 8	3, 4, 6
<i>Тетрагональные</i>			
<i>tI</i>	3, 4, 5 ² , 7, 8	3, 5 ² , 7, 8	нет
<i>tP</i>	2, 4, 6, 8 ³	4 ² , 6, 8 ³	нет
<i>Орторомбические</i>			
<i>oF</i>	8	3, 5, 7	4, 8 ³
<i>oI</i>	3, 5, 6, 7	4, 6, 8	2, 4, 6 ³ , 8
<i>oC</i>	4, 6, 8 ⁴	2, 4, 6 ⁴ , 8 ³	3, 4 ² , 5 ² , 6, 7 ⁵ , 8 ⁸
<i>oP</i>	6	8	2, 4 ³ , 6 ³ , 8 ⁶
<i>Моноклинные</i>			
<i>mC</i>	4, 5, 6 ⁴ , 7 ³ , 8 ⁵	4, 6, 7 ³ , 8 ⁵	3, 4 ² , 5 ⁴ , 6 ⁴ , 7 ⁶ , 8 ⁸
<i>mP</i>	8	4, 8 ³	6 ³ , 8 ²
<i>Триклинные</i>			
<i>aP</i>	8	6, 8	6 ² , 7, 8 ³

^(a) Число разных сверхрешеток данного типа с одинаковым индексом n обозначено как «показатель степени» при n

^(б) См. пояснения в тексте

Список литературы

1. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Атомиздат, 1978. 352 с.
2. Buerger M.J // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 1-16
3. Santoro A., Mighell A.D. // Acta Crystallogr. 1973. V. A29. P. 169-175.
4. Ferreira L.G., Wei S.-H., Zunger A. // Int. J. Supercomput. Appl. 1991. V. 5. P. 34-56.
5. Hart G.L.W., Forcade R.W. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 224115.
6. Hart G.L.W., Forcade R.W. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 014120.
7. Dzyabchenko A.V. // Acta Crystallogr. 1994. V. B50. P. 414-425.
8. Дзябченко А.В. // Ж. структурной химии. 1994. Т. 35. Вып. 5. С. 149-152.
9. Santoro A., Mighell A.D. // Acta Cryst. 1970. V. A26. P. 124-127.
10. De Wolff P.M., Gruber B. // Acta Cryst. 1991. V. A47. P. 29-36.
11. Krivy I., Gruber B. Acta Cryst. 1976. V. A32. P. 297-298.
12. Zuo L, Muller J., Philippe M.-J. Esling C. Acta Cryst. 1995. V. A51. P. 943-945.
13. Grosse-Kunstleve R.W., Sauter N.K., Adams P.D. // Acta Cryst. 2004. V. A60. P. 1-6.
14. Burzlaff H., Zimmermann H. / Bases, Bravais lattices and other classifications // Int. Tables for Crystallography. 2006. V. A. P. 742-749.
15. Hann T. // International Tables for Crystallography. 2006. P. 111–717.

ОПЕРАЦИЯ РАСШИРЕНИЯ И КРИТЕРИИ ПОСТОЯНСТВА ТОЧЕЧНЫХ СИСТЕМ

Коваленко Д.В., Воронова А.А.

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Великий Новгород, : Denis.Kovalenko@novsu.ru, Alla.Voronova@novsu.ru

Аннотация.

Статья посвящена изучению математических моделей расположения атомов в твердых веществах – точечных систем и систем Делоне. Рассматривается новый авторский подход к построению таких моделей: применение операции расширения точечных систем. Доказываются локальный и глобальный критерии постоянства систем Делоне при расширении.

Summary.

The paper deals with the mathematical patterns of arrangement of atoms in solid matters – systems of points and Delone systems. A new authorized approach has been suggested to construct this kind of patterns: to apply the operation of widening of systems of points. The local and the global criterions of the constancy of Delone systems by the operation of widening are being proved.

Системы Делоне [1] представляют собой множества точек X некоторого пространства, удовлетворяющие следующим двум аксиомам:

Аксиома дискретности. Расстояние между любыми двумя точками множества X не меньше длины r некоторого фиксированного отрезка;

Аксиома покрытия. Расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки множества X не больше длины R некоторого фиксированного отрезка.

С учетом указанных свойств системы Делоне являют собой математическую модель расположения атомов в твердых веществах (которые заполняют все вещество и не подходят слишком близко друг к другу). При этом кристаллическим структурам соответствуют так называемые правильные системы Делоне, в которых каждая точка равно окружена всеми другими точками. Из равенства окружения точек следует, что для двух произвольно взятых точек системы существует преобразование симметрии, переводящее эти точки друг в друга, а всю систему в себя. Множество всех таких преобразований для данной правильной системы Делоне образует федоровскую группу. Полный список из 230 таких групп был получен российским геометром и кристаллографом Е.С. Федоровым еще в 1890 году, в частности было установлено, что в них могут присутствовать оси симметрии лишь второго, третьего, четвертого и шестого порядков.

Известно, что для любых систем Делоне выполнены следующие утверждения (см., например, [1]):

Лемма о полномерности локального окружения. Внутри шара радиуса $2R$ с центром в любой точке пространства $\mathbf{R}^n$ содержится n -мерная совокупность точек системы Делоне.

Лемма о связности. Любые две точки системы Делоне можно соединить ломаной, вершинами которой являются точки системы Делоне, а звенья не превосходят $2R$.

Начиная с середины 80-х годов прошлого века, физиками были получены новые соединения, обладающие симметрией пятого, восьмого, двенадцатого порядков. Такие соединения получили названия квазикристаллов [2]. Кроме того, есть кристаллы с дефектами, паракристаллы и другие вещества с некристаллическим порядком. Будем называть вещества с упорядоченной, но не кристаллической атомной структурой почти-кристаллическими. Возникает необходимость построения математических моделей, которые бы описывали подобные структуры.

С.П. Новиков в 1986 году определил k -мерную квазикристаллографическую группу, как подгруппу всех движений пространства $\mathbf{R}^k$, переводящую в себя некоторую квазирешетку (конечнопорожденную подгруппу в $\mathbf{R}^k$, порождающую $\mathbf{R}^k$ как линейное пространство). В дальнейшем в работах самого Новикова и его учеников достаточно подробно была исследована структура таких групп [5].

В 2003 г. Д.В. Коваленко была предложена операция расширения точечных систем и возникающий в этой связи новый класс систем Делоне [3]. Зонными системами автор назвал те, что продолжают удовлетворять аксиомам Делоне после операции расширения. Показано [4], что в евклидовом пространстве зонные системы моделируют как кристаллические, так и почти-кристаллические структуры – квазикристаллы, фуллерены, кристаллы-двойники. Получено геометрическое описание таких систем.

Введем ряд необходимых определений. Пусть X – произвольное множество точек в n -мерном евклидовом пространстве. Векторной системой точки $A \in X$ назовем множество V_A , состоящее из векторов, соединяющих точку A со всеми остальными точками системы X . Векторной системой множества X назовем множество V_X векторов, соединяющих любые две точки системы X . Для системы Делоне X локальной векторной системой или ежом точки $A \in X$ назовем множество векторов $V_{A \text{ loc}}$, соединяющих A со всеми точками системы X из $2R$ -окрестности A , где R – константа из аксиомы покрытия. С n -мерной системой X можно связать систему координат (в общем случае, далеко не единственную), такую, что вершины единичного симплекса – точки $O(0,0,0,\dots,0)$, $A_1(1,0,0,\dots,0)$, $A_2(0,1,0,\dots,0)$, ..., $A_n(0,0,0,\dots,1)$ – содержатся в X . Построенную на такой системе координат целочисленную решетку будем называть решеткой, связанной с системой X , и обозначать T_X . Производной системы X назовем множество точек X' , получающихся откладыванием от некоторой фиксированной точки из X всех векторов векторной системы V_X .

Операцию получения системы X' из X будем называть расширением.

Заметим, что при расширении системы X вектора векторной системы V_X можно было бы откладывать и от произвольной точки пространства – это никак не влияет на геометрические свойства производной, поскольку евклидово пространство однородно. Авторы предпочитают откладывать их от некоторой точки из X лишь для того, чтобы выполнялось включение $X \subset X'$. В самом деле, откладывая от некоторой точки $A \in X$ только векторы из $V_A \subset V_X$, уже получаем всю систему X .

Термины «производная» и «расширение» в применении к точечным системам авторам представляются вполне оправданными. В самом деле, в математическом анализе производная функции характеризует направление и скорость ее изменения. Памятуя о том, что система Делоне представляет собой модель расположения атомов твердого вещества, а правильная система Делоне – модель кристаллической структуры, видим, что вводимые нами понятия приобретают вполне конкретный физический смысл, связанный с ростом твердой, а, паче того, кристаллической структуры. Достаточно очевидным представляется тот факт, что расти из данного атома (элемента структуры) система может лишь в направлении других своих элементов, причем влияние на данный атом других элементов системы будет тем сильнее, чем ближе к нему они находятся. В этом смысле локальная векторная система или еж точки – это множество возможных направлений роста вещества из данного атома за единицу времени с учетом лишь самых сильных (ближних) взаимодействий. Векторная система точки – множество всех направлений роста из данного атома за единицу времени, а векторная система множества составлена из всех вообще направлений роста системы. Производная системы точек – гипотетический результат роста вещества за единицу времени сразу по всем возможным направлениям.

Существуют точечные системы X , для которых выполнено и обратное включение $X' \subset X$, т.е. равенство $X' = X$. Таковой, например, будет целочисленная решетка (т.е. такая система X , что $X = T_X$), поскольку координаты вектора, соединяющего точки с целыми координатами, будут также целыми. В классе систем Делоне такие стабильные относительно расширения множества отвечают «мертвым» веществам, рост которых завершился. Ниже будет показано, что эти «мертвые» вещества моделируются в точности решетками. Для произвольной системы Делоне, вообще говоря, $X' \not\subset X$, т.е. операция расширения существенно расширяет систему X .

Для правильных систем Делоне на плоскости получен локальный критерий (теорема Штогрин), заключающийся в том, что если все точки равно окружены в радиусе $4R$, то и глобальные их окружения совпадают (а, следовательно, система является правильной). В n -мерном случае также есть аналог этой теоремы, правда, лишь качественный – без указания точных границ локального окружения. В этих теоремах равенство локальных окружений

понимается с точностью до некоторого движения пространства (поворота или симметрии).

Однако с точки зрения роста вещества и правильности (или неправильности) такого роста важны сами направления роста, которые определяются как векторы векторной системы точки. В этом смысле возникающие группы движений, переводящих векторную систему одной точки в векторную систему другой, – это следствие правильности системы, т.е. вторичный, а не первичный фактор. Первично же точное совпадение векторов роста для различных точек. Поэтому в нашей работе равенство ежей и векторных систем точек мы будем понимать в точном смысле (как равенство множеств). Оказывается, что для систем Делоне в пространстве любой размерности точное равенство ежей всех точек влечет равенство их векторных систем.

Теорема 1. (Локальный критерий постоянства систем Делоне при расширении).

Пусть X – система Делоне в n -мерном евклидовом пространстве, ежи всех точек которой равны. Тогда и векторные системы всех точек из X совпадают. Другими словами, если все точки системы X локально (в радиусе $2R$) окружены одинаково, то и их глобальные окружения совпадают.

Доказательство. Рассмотрим две произвольные точки $O, A \in X$. Пусть в векторной системе точки O присутствует вектор OP . Покажем, что такой же вектор есть в векторной системе точки A . Согласно лемме о полномерности локального окружения, $2R$ -окрестность точки O содержит n -мерную совокупность точек из $X - O, O_1, O_2, \dots, O_n$. Рассмотрим решетку T_X , построенную на векторах $OO_1, OO_2, \dots, OO_n$. По определению единичные векторы $OO_1(1, 0, \dots, 0), OO_2(0, 1, \dots, 0), \dots, OO_n(0, 0, \dots, 1)$ принадлежат ежу точки O , а векторы $O_1O(-1, 0, \dots, 0), O_2O(0, -1, \dots, 0), \dots, O_nO(0, 0, \dots, -1)$ – ежам точек $O_1, O_2, \dots, O_n$ соответственно. Ввиду равенства ежей всех точек отсюда следует, что в $2R$ -окрестности точки O присутствуют точки $O_{-1}(-1, 0, \dots, 0), O_{-2}(0, -1, \dots, 0), \dots, O_{-n}(0, 0, \dots, -1)$, принадлежащие системе X . Поскольку $2R$ -окрестности каждой из точек $O_1, O_2, \dots, O_n, O_{-1}, O_{-2}, \dots, O_{-n}$ не отличаются от $2R$ -окрестности точки O , выводим, что точки $O_{11}(2, 0, \dots, 0), O_{12}(1, 1, \dots, 0), \dots, O_{1n}(1, 0, \dots, 1), O_{22}(0, 2, \dots, 0), O_{-n-n}(0, 0, \dots, -2)$ принадлежат множеству X (рис. 1).



Рис. 1.

Развивая этот успех, получаем, что все точки с целыми координатами, т.е. точки решетки T_X лежат в X .

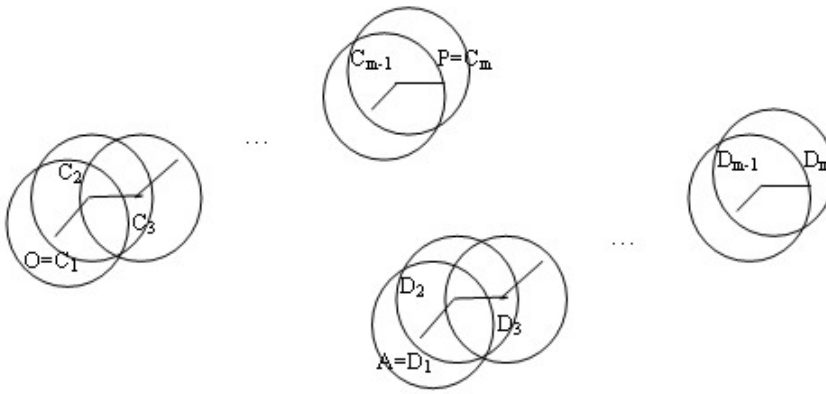


Рис. 2.

Пусть точка P в этой системе координат имеет координаты $P(p_1, p_2, \dots, p_n)$. Рассмотрим ломаную $C_1C_2\dots C_m$, где $C_1=O$, $C_m=P$, а $C_2, \dots, C_{m-1}$ – узлы решетки T , и каждая из вершин ломаной C_k принадлежит $2R$ -окрестности

предыдущей вершины C_{k-1} (такая ломаная существует в силу леммы о связности). Тогда вектор C_1C_2 принадлежит ежу точки $C_1=O$, а значит и ежу точки A , следовательно, в $2R$ -окрестности точки A есть точка D_2 системы X , такая что $AD_2=C_1C_2$. Аналогично, в $2R$ -окрестности точки D_2 есть точка $D_3 \in X$, такая что $D_2D_3=C_2C_3$. Продолжая этот процесс, получим ломаную $D_1D_2\dots D_m$, где $D_1=A$, $D_2, \dots, D_m$ – точки системы X и каждое из звеньев $D_{k-1}D_k$ совпадает с соответствующим звеном $C_{k-1}C_k$ (рис. 2).

Поэтому векторной системе точки A принадлежит вектор

$$AD_m = AD_2 + D_2D_3 + \dots + D_{m-1}D_m = C_1C_2 + C_2C_3 + \dots + C_{m-1}C_m = OP.$$

Ввиду произвольности выбора точек A, O, P , получаем, что векторные системы любых двух точек из X равны. Теорема доказана.

Может возникнуть вопрос, почему мы называем эту теорему локальным критерием постоянства системы Делоне при расширении. Дело в том, что как уже было сказано выше, отложив от произвольной точки $A \in X$, ее векторную систему V_A , мы получим в точности множество X . Если все векторные системы точек совпадают: $V_A = V_B, \forall A, B \in X$, то $V_X = \cup V_A = V_A$ и $X' = X$, т.е. система X остается постоянной при расширении. Обратно, пусть выполнено $X' = X$. Откладывая, как и выше, от произвольной точки $A \in X$, ее векторную систему V_A , мы получим множество X . Для того чтобы при откладывании остальных векторов системы V_X не добавилось новых точек, необходимо, чтобы было выполнено $V_B \subset V_A, \forall B \in X$. Поскольку точки A и B равноправны, должно выполняться и обратное включение $V_A \subset V_B$, т.е. равенство $V_A = V_B, \forall A, B \in X$. Таким образом, равенство векторных систем всех точек равносильно постоянству системы X при расширении, а Теорема 1 действительно дает локальный критерий постоянства.

Следующая теорема выделяет среди всех точечных систем те, которые не меняются (остаются постоянными) при расширении.

Теорема 2. (Глобальный критерий постоянства точечных систем при расширении).

Пусть X – n -мерная система точек в n -мерном евклидовом пространстве. Равенство $X' = X$ будет выполнено тогда и только тогда, когда $X = G_1 \times G_2 \times \dots$

$\times G_n$, где G_k – расширение (не обязательно конечное) аддитивной группы $\mathbf{Z}$.

Заметим, что если все G_k являются конечными расширениями $\mathbf{Z}$, то $X = G_1 \times G_2 \times \dots \times G_n$ есть в точности квазирешетка – объект, в связи с которым в работах С.П. Новикова и его учеников возникает понятие квазикристаллографической группы.

Доказательство теоремы. Учитывая приведенное перед формулировкой Теоремы 2 рассуждение, задачу нахождения всех точечных систем X , для которых выполнено $X' = X$, можно переформулировать так: найти все множества X такие, что векторные системы всех точек из X совпадают.

Пусть X – именно такое множество. Заметим, что, в силу Теоремы 1, если X – система Делоне, для этого необходимо и достаточно совпадение ежеей всех точек из X . Рассмотрим решетку T_X , связанную с системой X . Тогда обязательно, как и в доказательстве Теоремы 1, $T_X \subset X$. Если выполнено $X = T_X$, то, как уже было сказано выше, $X' = X$. Пусть множество X не исчерпывается связанной с ней решеткой T_X , т.е. $\exists B(b_1, b_2, \dots, b_n) \in X$, где не все координаты целые. Если теперь $b_k \in \mathbf{Q}$, $\forall k=1, \dots, n$, т.е. $b_k = p_k/q_k$, где $p_k, q_k \in \mathbf{Z}$ и $\text{НОД}(p_k, q_k) = 1$, то $\exists u_k, v_k \in \mathbf{Z}$: $u_k p_k + v_k q_k = 1$.

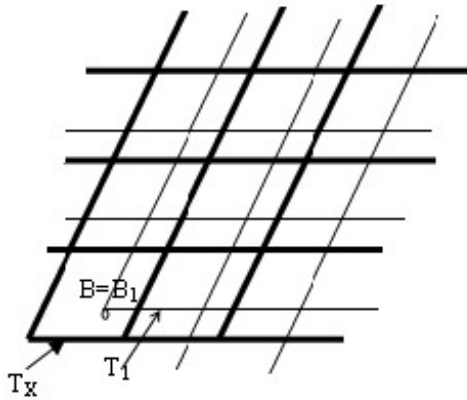


Рис. 3.

В этом случае, как и выше, из равенства векторных систем всех точек множества X следует, что для всех $s \in \mathbf{Z}$ точки $B_s(s b_1, s b_2, \dots, s b_n)$ прямой (ОВ), а значит и решетки T_{B_s} , параллельные T_X и получающиеся из T_X сдвигом начала координат в точку B_s содержатся в X (Рис. 3). Таким образом, системе X принадлежат точки $C(u_1 b_1, u_2 b_2, \dots, u_n b_n)$ и $D(u_1 b_1 + v_1, u_2 b_2 + v_2, \dots, u_n b_n + v_n) = (1/q_1, 1/q_2, \dots, 1/q_n)$, т.е. $X \supset S$, где S – решетка с тем же началом $O(0, 0, \dots, 0)$, но с более мелким шагом.

Итак, присоединяя к решетке T_X точку с рациональными координатами и желая сохранить основное свойство $X' = X$, получаем снова решетку, но с меньшим шагом. Если же хотя бы одна из координат точки $B \in X$, иррациональна, например b_1 , то все получающиеся, как и выше, параллельные решетки T_{B_s} , принадлежащие X , при различных s попарно не пересекаются (в противном случае, если, например, $E \in T_k \cap T_l$ при $k \neq l$, то векторы $\mathbf{B}_k \mathbf{E}$ и $\mathbf{B}_l \mathbf{E}$ – целочисленные, а значит и вектор $\mathbf{B}_k \mathbf{B}_l((l-k)b_1, (l-k)b_2, \dots, (l-k)b_n)$ – целочисленный, т.е. число $(l-k)b_1$ – целое, что противоречит предположению об иррациональности b_1). Таким образом, в этом случае получаем счетное множество параллельно расположенных и попарно непересекающихся решеток, содержащихся в системе X . Заметим, что это неизбежно приводит к нарушению аксиомы дискретности для X .

На алгебраическом языке оба рассмотренных случая описываются одинаково следующим образом. Пусть $X' = X$. Тогда, как мы выяснили, $X \supset T_X = \mathbf{Z}^n = \mathbf{Z} \times \mathbf{Z} \times \dots \times \mathbf{Z}$ (решетку можно рассматривать как прямое произведе-

ние на себя n раз аддитивной группы $\mathbf{Z}$). Если теперь найдется точка $B(b_1, b_2, \dots, b_n) \in X$, то в X обязательно содержится множество $S = (\mathbf{Z} \oplus b_1 \mathbf{Z}) \times (\mathbf{Z} \oplus b_2 \mathbf{Z}) \times \dots \times (\mathbf{Z} \oplus b_n \mathbf{Z})$, т.е. добавляя к $T_X = \mathbf{Z}^n$ точку $B(b_1, b_2, \dots, b_n)$, мы расширяем по k -й координате аддитивную группу $\mathbf{Z}$ элементом b_k . При этом:

- Если все координаты добавляемой точки B целые, то, как и следовало ожидать, мы не выходим за пределы решетки T_X , т.е. $S = T_X$.
- Если все координаты B рациональны, то S – решетка с более мелким, чем у T_X , шагом.
- Если хотя бы одна из координат точки B иррациональна, то S – объединение счетного числа параллельно расположенных и непересекающихся попарно решеток.
- В любом случае, поскольку S – это прямое произведение групп, выполнено $S' = S$.

Если полученное множество S еще не исчерпывает систему X , т.е. существует точка $C(c_1, c_2, \dots, c_n) \in X$, но $C \notin S$, то $X \supset S_1 = (\mathbf{Z} \oplus b_1 \mathbf{Z} \oplus c_1 \mathbf{Z}) \times (\mathbf{Z} \oplus b_2 \mathbf{Z} \oplus c_2 \mathbf{Z}) \times \dots \times (\mathbf{Z} \oplus b_n \mathbf{Z} \oplus c_n \mathbf{Z})$ – еще более широкое расширение и т.д. Продолжая этот процесс, пока не будут исчерпаны все точки X , мы получим в итоге нужное утверждение. Теорема доказана.

Следствие. Множество X , являющееся системой Делоне, совпадает со своей производной тогда и только тогда, когда X – целочисленная решетка.

Доказательство. Действительно, в ходе доказательства Теоремы 2 мы выяснили, что наличие в X , помимо обязательной решетки T_X , точки с рациональными относительно T_X координатами, приводит к более мелкой решетке T , а присутствие хотя бы одной иррациональной координаты у точки $B \in X$, нарушает аксиому дискретности. Следствие доказано.

Теорема 2 и ее Следствие дают исчерпывающее описание тех общих точечных систем и систем Делоне, для которых производная совпадает с самой системой, и позволяют расклассифицировать все точечные системы на стабильные (постоянные) и изменяющиеся при расширении.

Статья подготовлена авторами в ходе выполнения поисковой научно-исследовательской работы в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Список литературы

1. Галиулин Р.В. Системы Делоне // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 901-908.
2. Гратиа Д. Квазикристаллы // Успехи физ. наук. 1988. Т. 156. № 2. С. 347-364.
3. Коваленко Д.В. Математические модели почти-кристаллических соединений: новый взгляд // Известия Международной академии наук высшей школы. 2003. № 4 (26). С. 195-209.
4. Коваленко Д.В. Построение единой модели кристаллических и почти-кристаллических структур // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2005. Т. 45. № 8. С. 1359-1373.
5. Пиунихин С.А. О квазикристаллографических группах в смысле Новикова // Матем. заметки. 1990. Т. 47. № 5. С. 81-87.

ДВЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ГЕОМЕТРОВ

Раменская М.Е.

МГУ, географический ф-т

В Трудах 2-й Математической школы опубликована работа венгерского геометра Марты Холлай – теория р-систем или бирадиальных плотнейших упаковок (ПУ). М. Холлай рассмотрела, что происходит с заполнением пространства, симметрией и координационными многогранниками трёхслойной (кубической) ПУ из сфер с радиусом 1, когда во все её одноимённые пустоты помещены сферы с радиусом ρ , если ρ возрастает от нуля до 1, а общая упаковка остаётся плотнейшей [1]. В лекции докладчика, опубликованной в том же сборнике [2], рассказано о работах австралийского кристаллографа Хайда (B.G. Hyde). В 1978 г. он совместно с О'Кифом (O'Keeffe) из США открыл в силикатах, помимо радиуса кислорода, равного $1,13\text{\AA}$, большой радиус кремния ($1,55\text{\AA}$), названный им одноугольным или радиусом отталкивания [3]. Наличием соответствующей сферы, как Л. Полинг в своё время наличием Ван-дер Ваальсовых сфер обосновал существование α -спирали, Хайд объяснил свойство кремнекислородных тетраэдров соединяться только вершинами. В 1986 г. Хайд опубликовал ещё несколько таких радиусов и придал им фундаментальное значение. В частности, он показал, что именно благодаря изменениям этих радиусов как в различных соединениях, так и под действием внешних условий, меняется координационный многогранник. Например, в стишовите, образующемся при высоком давлении, в отличие от кварца, за счёт уменьшения радиусов отталкивания кислорода, относительная величина атомов кремния возрастает и они в этом минерале находятся в октаэдрических, а не тетраэдрических пустотах [4]. Лекция [2] была посвящена некоторым расчётам и выводам из этих работ.

Ниже предлагается объединить идеи Холлай и Хайда, то есть, принять, что бинарные кристаллические структуры построены по принципу бирадиальных ПУ, а оба атома в этих структурах равноправны и имеют радиус отталкивания R . В этом случае мы с неизбежностью приходим к ряду выводов, которые резко отличаются от общепринятых, классических представлений в учении о ПУ в кристаллохимии и снимают многие противоречия в этих представлениях. Главные из выводов приводятся ниже.

1. В соединениях A_nX_m атомы обоих наименований обладают и радиусами R , вычисляемыми из расстояний во второй координационной сфере:

$$R_A = AA/2; R_X = XX/2$$

И радиусами r , вычисляемыми из первой координационной сферы:

$$r_A = l - R_X; \quad r_X = l - R_A,$$

где l – длина связи $A-X$. Радиус R в некоторой мере соответствует радиусу аниона в общепринятых (классических) системах эффективных ионных радиусов или радиусу катиона в системе ионно-атомных радиусов В.И. Лебедева [5]. Но в классических системах из расстояний между анионами вычисляют радиус только одного атома, остальные же получают из первой координационной сферы, используя полученные ранее радиусы r . Для расчётов системы В.И. Лебедева использованы также картины электронных плотностей.

2. Бирадиальные упаковки образуют обе пары сфер: R_A, r_X и R_X, r_A . Плотнейшими могут быть обе либо одна из них. Например, обе упаковки плотнейшие в случае кубической ПУ, когда заполнены все октаэдрические пустоты или половина тетраэдрических пустот, относящаяся к одной F-подрешётке; либо в случае гексагональной ПУ, если заполнена $\frac{1}{2}$ тетраэдрических пустот. В случае же кубической упаковки, если в ней заполнены все тетраэдрические пустоты, либо гексагональной упаковки, где заполнены октаэдрические пустоты, ПУ образует лишь одна из двух пар сфер.

3. Упаковки R_A, r_X и R_X, r_A сопряжены через длину связи l . Это сопряжение, по-видимому не даёт распасться упаковке, в которой присутствуют не все атомы.

4. Одноимённые сферы R , сферы R_A и r_X , как и R_X и r_A – касаются; сферы r_A и r_X удалены друг от друга. Сферы R_A и R_X пересекаются. Последнее обстоятельство уже обратило на себя внимание исследователей. Так, Д.Б. Титоров предлагает строить модели структур из сфер со взаимно проникающими оболочками [6]; В.Д. Игнатьев же подошел к этому на основании квантово-химических расчётов [7].

5. Сферы радиусов R являются сферами отталкивания, т.е. сферами равновесия сил отталкивания атомов и сил связи структуры в целом; таким образом это – аналоги Ван-дер Ваальсовых (ВВ) сфер, но не на границе молекулы, а внутри кристаллической структуры. Их радиусы являются реальными размерами атомов в данном соединении в данных условиях. Как аналоги ВВ сфер, сферы радиусов R непостоянны, а изменяются как от соединения к соединению, так и под действием физико-химических условий. Эти радиусы могут быть вычислены для всех атомов системы Менделеева, для которых известны кристаллические структуры. Но для возможности их сравнения это необходимо сделать это для некоторых одинаковых условий. Соответствующие расчёты осуществлены автором для минимального случая и опубликованы в [8 и 2] .

6. Сферы радиусов r как функции длин связи l и Ван-дер Ваальсовых радиусов R_A и R_X никаким физическим телам не соответствуют. При рассмотрении диффузии атомов в кристаллах они могут быть приняты

во внимание лишь в случае, если проникающий в структуру атом образует в этот момент связь с одним из атомов структуры.

7. Исходя из предлагаемых представлений, 1-е правило Полинга должно звучать следующим образом: **Кристаллическая структура бинарного соединения A_nX_m определяется тремя величинами: R_A , R_X и l , где l – длина связи.** Действительно, из соотношений R_A , r_X и R_X , r_A , а, следовательно R и l , мы определяем, как и в классическом случае, какую пустоту в упаковке займёт атом. С другой стороны, сравнение величин R_A и R_X позволяет нам определять, гексагональную или кубическую упаковку образуют атомы R . Действительно, в соединениях AX_2 в случае структурного типа (СТ) флюорита R_A больше R_X (кубическая упаковка), а в случае СТ рутила-касситерита R_X больше, чем R_A (гексагональная упаковка). Кристаллические структуры вольфрамита ($CaWO_4$) и колумбита (Fe,Mn) $(Nb,Ta)_2O_6$ образуют четырёх-слойные упаковки *кзкз* по Н.В. Белову [9], что вызвано различием радиусов R у атомов Ca и W в вольфрамите и Fe и Nb колумбите. Таким образом, рассматриваемые представления относятся не только к бинарным соединениям.

8. Все попытки вычислить доли длины связи $A-X$, принадлежащие атому A и атому X в соединении A_nX_m имеют отношение только к связи, но не к Ван-дер Ваальсовым силам и радиусам отталкивания атомов. Поэтому любая система эффективных ионных, атомных либо ионно-атомных радиусов к ПУ отношения не имеет. Действительно, противоречащие друг другу системы радиусов, скажем, Белова-Бокия и Лебедева согласованы внутри системы. Уже в 1971 г В.С. Урусов заметил, что «довольно безразличны абсолютные значения радиусов, если они согласованы внутри системы [10]». Вычисление доли связи, принадлежащей тому или иному атому представляют собой особую задачу, к которой настоящее исследование отношения не имеет. Именно стремление соединить аддитивность долей связи, принадлежащих атомам, входящим в бинарную структуру с одной стороны и образование этими атомами ПУ – с другой привело к известным противоречиям в кристаллохимической теории ПУ. Например, поэтому катионы часто раздвигают анионы; поэтому в одних случаях это раздвижение симметрично, а в других – несимметрично и приводит к образованию неклассических координационных многогранников Н.В. Белова [19]; поэтому с приближением атомных радиусов к соотношениям Магнуса-Гольдшмидта структура становится неустойчивой.

9. Распределение электронов в связи $A-X$ внутри кристаллической структуры соединения A_nX_m вторично и зависит от взаимного положения атомов в структуре. В чистом виде её можно наблюдать только в молекуле A_nX_m в газовой фазе, если таковая существует. Все попытки определить $R_{(A,X)}$ из этого распределения несостоятельны, т.к. эта величина не имеет отношения к связи.

10. Соотношения R_A , R_X и l могут быть такими, при которых радиу-

сы $r_{(A, X)}$ могут составлять в октаэдрической пустоте $(\sqrt{2} - 1)R_{(X,A)}$, а в тетраэдрической пустоте $(\sqrt{3}/2 - 1)R_{(X,A)}$, т.е., соответствовать правилам Магнуса-Гольдшмидта. В этом случае образуется классическая ПУ. Если же l превышает необходимую для этого величину, ПУ искажается и изменяется в соответствии с теорией М. Холлай, разработанной для трёхслойной бирадиальной ПУ. В связи с этим имеет место тривиальная задача: разработать соответствующую теорию для двухслойных (гексагональных) ПУ. По-видимому, при решении этой задачи мы найдём место для структуры рутила-касситерита. В общем же случае становится ясно, почему среди кристаллических структур «искажённых» ПУ значительно больше, чем идеальных.

11. Никакие химические законы не препятствуют тому, чтобы длина связи l была ниже величины, соответствующей для r правилам Магнуса-Гольдшмидта; возможно положение, при котором $r = 0$ или даже составляет отрицательную величину. В связи с этим возникает нетривиальная задача: рассмотреть изменения упаковки – её симметрии, координационного числа и плотности заполнения пространства – при уменьшении l от величины, соответствующей правилам Магнуса-Гольдшмидта до величины, при которой r становится ниже нуля. При этом кристаллические структуры подсказывают нам качественные результаты решения. Так, структуры кварца и стишовита говорят о том, что при уменьшении l немного ниже величины, разрешённой правилами Магнуса-Гольдшмидта связь становится направленной, а структура «рыхлой»; при дальнейшем уменьшении перестаёт существовать каркас и выделяются группы атомов типа CO_3 или PO_4 , ведущие себя, как отдельные ионы. По-видимому, с ещё бóльшим уменьшением l связано существование молекул.

Радиусы R , приведённые в [2, 8], предлагается называть радиусами Хайда-Холлай или *НН*-радиусами.

Реальные кристаллические структуры подсказывают и частные задачи. Например, в реальных кристаллах с гексагональной ПУ возможно заполнение не более половины тетраэдрических пустот [11]. Следует рассмотреть упаковку с заполнением $1/2$ этих пустот (структурный тип вюртцита). Широкое распространение минералов со структурным типом сфалерита подсказывает задачу о заполнении $1/2$ тетраэдрических пустот и в кубической ПУ. В обоих случаях, по-видимому, при достижении r в тетраэдрической пустоте величины $r = \sqrt{2} - 1$, структура поведёт себя как упаковка с заполненными октаэдрическими пустотами.

Считаю долгом поблагодарить С.В. Борисова за вопрос о структуре воды на 5-й Математической школе, показавший, что снижение l ниже величины, допускаемой правилами Магнуса-Гольдшмидта, представляет собой отдельную проблему.

Благодарю также Я.В. Кучериненко за то, что помог связаться с геометром Тарасовым. Ныне Тарасов задал 2 главные задачи студентам в качестве курсовой и дипломной работ. Будем надеяться, что на 7-й математической школе мы услышим их решения.

Моя глубочайшая благодарность Юрию Владимировичу Зефирову (1929 – 2010), который первым понял и признал идею о двух сопряжённых упаковках и подсказал, что радиусы R имеют ту же природу, что Ван-дер-Ваальсовы.

Список литературы

1. Холлай М. Непрерывный переход между структурными типами в свете плотнейших упаковок из сфер разного радиуса // Тр. II Всероссийской научной школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты, 16 – 17 октября 2006 г. Апатиты, 2006. С. 85 – 86. (доклад на Федоровской сессии 1979 г.).
2. Раменская М.Е. Новое о плотнейших шаровых упаковках. // Тр. II Всероссийской научной школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии, петрографии», 16 – 17 октября 2006 г., г. Апатиты. Апатиты, 2006. С. 73 – 84.
3. O'Keeffe M., Hyde B.G. On Si-O-Si configuration in silicates. // Acta cryst., sect. B. 1978. V. 34. № 1. P. 27–32.
4. Hyde B.G. Inorganic and mineral structures reconsidered. // J. Proc. Roy. Soc of New South Wales. 1986. V. 19. № 3–4. P. 153–164.
5. Лебедев В.И. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969. 156 с.
6. Титоров Д.Б. Формирование плоских и пространственных структур из сферических тел со взаимно проникающими оболочками. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 25–27.
7. Игнатъев В.Д. Атомные радиусы, взаимнопроницаемые атомы и прочность химической связи. Сыктывкар: Геопринт, 2008.
8. Раменская М.Е. О понятии «Сферы отталкивания одноименных ионов в кристаллах. // Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань: изд-во Казан. ун-та, 1990. С. 153–171.
9. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: изд-во АН СССР, 1947. 237 с.
10. Урусов В.С. О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма. // Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М.: Наука, 1971. С. 12–31.
11. Раменская М.Е. Структуры бинарных соединений как бирадиальные упаковки. Кристаллохимический аспект. // Тр. V Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках» 12 – 14 октября 2009 г., г. Апатиты. Апатиты, 2009. С. 66 – 74.

О ГИГАНТСКИХ ФУЛЛЕРЕНАХ: СИММЕТРИЯ, ТРАНСФОРМАЦИЯ, ВИЗУАЛИЗАЦИЯ

Степенщиков Д.Г.

Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты, dm706390@mail.ru

Аннотация.

В статье излагаются результаты по изучению гигантских фуллеренов: список всех их возможных точечных групп, вероятный универсальный механизм перехода от одного GF к другому, а также программные разработки для построения и 3D моделирования GF.

Summary.

In this paper new results of study of giant fullerenes (GF) are reported: the full list of their symmetry point groups, possible mechanism of «GF to GF» transformation and program developments for constructing and 3D modeling GF.

Фуллерены представляют собой обширный класс структур и их производных: собственно, фуллерены, нанотрубки и тубулены, гиперфуллерены (фуллерен-в-фуллерене), онионподобные (луковичные) структуры, эндо- и экзофуллерены, фуллериды и т.п. Все они обладают сфероидальной поверхностью, составленной из 5- и 6-членных колец углерода (некоторыми исследователями изучаются также фуллерены с 4- и 7-членными кольцами [2, 6]). Фуллерены можно рассматривать как выпуклые полиэдры, имеющие только пентагональные и гексагональные грани, сходящиеся по три в каждой вершине. Особый интерес представляют гигантские фуллерены (giant fullerenes, или GF) – молекулы, составленные из большого ($>10^2$) числа атомов углерода.

При наличии на фуллерене только 5- и 6-членных углеродных колец (пентагонов и гексагонов, соответственно), число первых постоянно и равно 12. С увеличением числа атомов (в силу комбинаторных особенностей – всегда на чётное число), увеличивается только гексагонов. Это приводит к тому, что отдельные участки поверхности молекулы принимают графеновую структуру. В силу минимизации энергии напряжения связей, такие участки стремятся к уплощению, испытывая наибольшую деформацию в местах примыкания к пентагонам. В результате, поверхность GF стремится к полиэдрической. Одним из первооткрывателей фуллеренов, Г. Крото, на примере икосаэдрических фуллеренов была указана их тенденция к полиэдрической форме [5]. Ранее, на электронно-микроскопических изображениях многослойных фуллеренов (рис. 1) этот факт был зафиксирован С. Ииджимой [4], а позднее, уже для однослойных молекул, Дж. Хуаном (рис. 2) [3]. Теоретически было также показано, что полиэдрическая форма фуллеренов с икосаэдрической симметрией энергетически более выгодна чем



Рис. 1. Полиэдрические многослойные фуллерены.

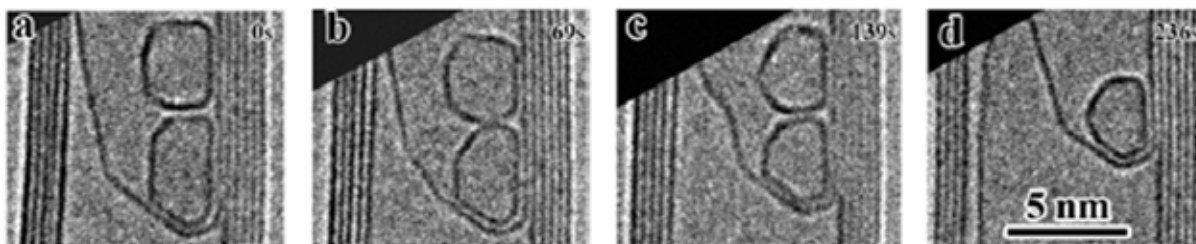


Рис 2. Эволюция GF $C_{\sim 1300}$ внутри многослойной нанотрубки.

сферическая [1, 8, 9], поэтому есть все основания утверждать, что полиэдричность – морфологическое свойство GF.

Пентагоны или их группы, обособленные друг от друга, задают вершины получаемого псевдополиэдра, описывающего форму GF. Группирование пентагонов снижает число вершин псевдополиэдра с 12 вплоть до 2. Число пентагонов в каждой группе ограничено. Согласно следствию леммы из [7], поведение гексагональной сетки вокруг группы пентагонов зависит от их числа n : при $n < 6$ сетка расширяется, при $n > 6$ – сужается, при $n = 6$ – продолжается, не расширяясь и не сужаясь. Если число пентагонов больше 6, то дальнейшее продолжение гексагональной сетки вокруг данной вершины ведет к смыканию поверхности, её площадь оказывается сравнимой с полной площадью участка, соответствующего вершине и, в итоге, понятие вершины теряет смысл. Если число пентагонов равно 6, то возможна единственная ситуация, при которой остальные 6 пентагонов образуют вторую вершину на другом конце бесконечно продолжающейся трубки. Получаемые в этом случае молекулы имеют линейную (одномерную) форму. Если пентагоны или их группы лежат в одной плоскости, то GF приобретает форму многоугольного диска. В остальных случаях псевдополиэдры 3-мерны.

Существует только 48 возможных наборов пентагонов, определяющих вершины псевдополиэдра. Все они приведены в табл. 1. Каждая цифра в наборе указывает число пентагонов в отдельно взятой вершине. На рис. 3 приведён пример 3-мерного GF, соответствующего набору пентагонов 11112222.

Почти все наборы пентагонов соответствуют 2- или 3-мерным GF. Исключение составляют три набора для 3-вершинников и единственный набор

для 2-вершинников: первые соответствуют только 2-мерным GF, а последний – одномерным (тубулены или замкнутые нанотрубки). Очевидно, что для двумерных GF свойство полиэдричности будет корректно заменить на полигональность, а для одномерных – на линейность.

Таблица 1.

Наборы пентагонов, определяющие вершины полиэдрической формы GF.

Число вершин	Число наборов пентагонов	Наборы пентагонов
12	1	111111111111
11	1	11111111112
10	2	1111111113, 1111111122
9	3	111111114, 111111123, 111111222
8	5	11111115, 11111124, 11111133, 11111223, 11112222
7	6	1111125, 1111134, 1111224, 1111233, 1112223, 1122222
6	9	111135, 111144, 111225, 111234, 111333, 112224, 112233, 122223, 222222
5	9	11145, 11235, 11244, 11334, 12225, 12234, 12333, 22224, 22233
4	8	1155, 1245, 1335, 1344, 2235, 2244, 2334, 3333
3	3	255, 345, 444
2	1	66

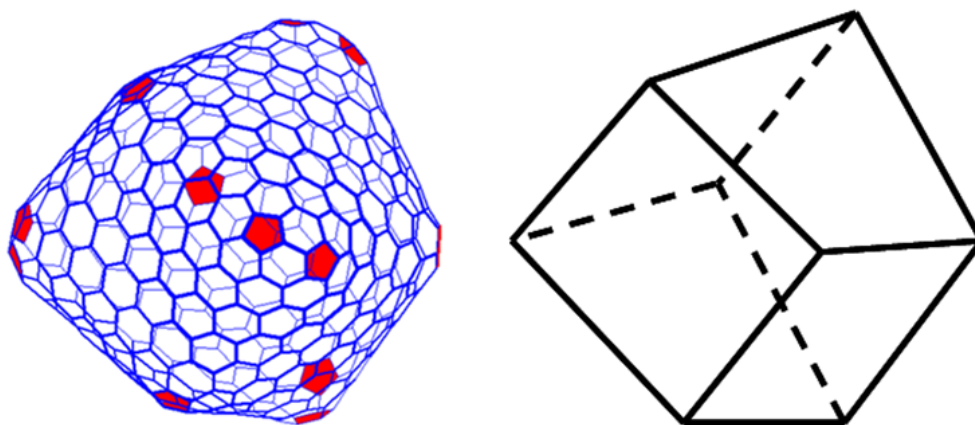


Рис. 3. GF C_{508} и соответствующий псевдополиэдр.

Набор пентагонов является самой общей характеристикой, учитывающей полиэдричность GF. Он не фиксирует ни топологию поверхности фуллерена, ни число его атомов, но накладывает ограничения на симметрию, которая важна, например, при оценке стабильности молекулы. При этом

нужно различать симметрию самого GF и симметрию соответствующего ему псевдополиэдра – последняя, как правило, выше.

Псевдополиэдры можно охарактеризовать комбинаторной симметрией, определяющейся только порядком соединения между собой элементов их поверхности (вершин, рёбер и граней). Комбинаторная симметрия псевдополиэдров с n числом вершин определяется разнообразием всех возможных комбинаторных типов n -вершинников или, в силу дуальности, n -гранников [10, 11]. Отметим, что комбинаторно эквивалентные псевдополиэдры могут быть геометрически различны, поэтому их симметрия является завышенной характеристикой симметрии GF. Для более точной её оценки необходимо учитывать разнообразие групп пентагонов, задающих вершины псевдополиэдра, их симметрию, ориентировку и расположение на поверхности GF. Само строение фуллерена диктует ограничения на его симметрию – в ней могут присутствовать только оси второго (проходящие через середины C-C связей), третьего (проходящие через атомы C), пятого и шестого (проходящие через середины углеродных циклов) порядков. Учитывая характер распределения двойных связей, симметрия реальной физической молекулы оказывается ещё ниже. Связь всех рассмотренных выше симметрий схематически показана на рис. 4.

Способ оценки симметрии GF был указан в предыдущей статье [13] и использует, помимо особенностей комбинаторики поверхности фуллерена, симметрию групп пентагонов, задающих вершины псевдополиэдра. На рис. 5 приведены максимально возможные симметрии этих групп. Максимально симметрично располагая эти группы на поверхности GF, можно получить верхнюю оценку симметрии самого GF, без учёта распределения двойных связей (рис. 4, второй случай слева). Результаты для каждого набора пентагонов приведены в табл. 2.

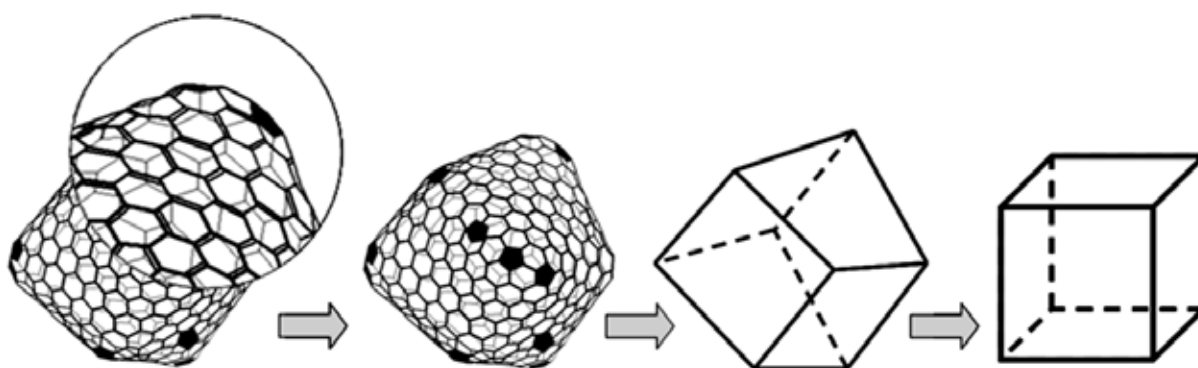


Рис. 4. Схема соподчинения симметрий для различных представлений GF (левые подчинены правым).

Для 9 наборов пентагонов (111111111111, 1111111122, 11112222, 11111133, 1122222, 112233, 222222, 1155 и 66) в таблице указаны несколько максимально возможных групп симметрии GF, поскольку все они реализуе-

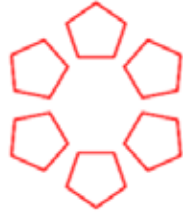
					
$5m$	$mm2$	$3m$	$mm2$	$5m$	$6mm$

Рис. 5. Максимальная симметрия групп пентагонов.

мы, но не являются подгруппами друг друга. Симметрия GF с данным набором пентагонов может быть охарактеризована любой подгруппой максимальной группы симметрии, указанной в таблице для этого набора. Анализ таблицы позволяет отметить три момента:

1. Группы симметрии (и их подгруппы), полученные для 12-вершинных псевдополиэдров (набор 111111111111) задают все возможные группы симметрии фуллеренов вообще. Это вполне объяснимо, так как все пентагоны в каждой группе можно рассматривать изолированно друг от друга.

2. Несмотря на запрет оси симметрии 4-го порядка, тетрагональная сингония на GF реализуется в виде двух групп симметрии – $\bar{4}2m$ и её подгруппы $\bar{4}$.

3. Из некристаллографических групп симметрии на GF наблюдаются только группы (вместе с подгруппами) $\bar{3}5m$, $\bar{1}0m2$ и $\bar{1}22m$. Первая группа характерна только для 3-мерных псевдополиэдров.

Взаимосвязь симметрии, характеризующей расположение пентагонов в отдельной группе, с симметрией самого GF неоднозначна. В некоторых случаях симметрия группы может полностью включаться в симметрию фуллера (пример: икосаэдрические фуллерены с симметрией $\bar{3}5m$ имеют вершины с симметрией $5m$, являющейся подгруппой $\bar{3}5m$). В общем случае, эти симметрии пересекаются по некоторым общим нетривиальным элементам (пример – икосаэдрические фуллерены с симметрией 235 имеют вершины с симметрией $5m$, не являющейся подгруппой 235). Наконец, симметрия отдельной группы пентагонов может быть выше симметрии GF (пример с пояснением показан на рис. 6).

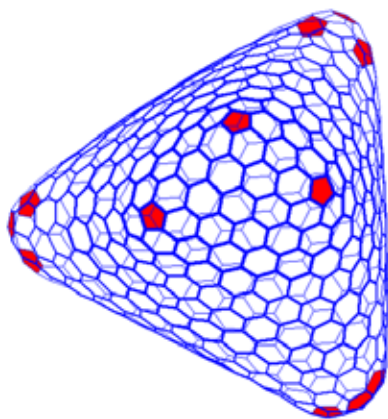


Рис. 6. Псевдотетраэдрический GF C_{724} с тривиальной симметрией и вершинным набором пентагонов 3333. Три вершины псевдотетраэдра (группы пентагонов) имеют симметрию $3m$.

Таблица 2.

Максимальная симметрия GF в соответствии с наборами пентагонов.

Число вершин	Число наборов пентагонов	Наборы пентагонов	Симметрия	Число вершин	Число наборов пентагонов	Наборы пентагонов	Симметрия
12	1	111111111111	$\bar{3}5m$ $\bar{1}22m$ $\bar{1}0m2$ $\bar{4}3m$ $m\bar{3}$ $6/mmm$	5	9	11145	m
11	1	11111111112	$mm2$			11235	m
		11111111113	$3m$			11244	$mm2$
10	2	1111111122	mmm $\bar{4}2m$			11334	$mm2$
		1111111114	$mm2$			12225	m
9	3	1111111123	m	4	8	12234	m
		111111222	$\bar{6}m2$			12333	m
		11111115	m			22224	$mm2$
8	5	11111124	$mm2$			22233	$\bar{6}m2$
		11111133	$\bar{6}m2$ $3m$			1155	$mm2$ $2/m$
		11111223	m			1245	m
		11112222	mmm $\bar{4}2m$			1335	m
		1111125	m			1344	m
7	6	1111134	m			2235	m
		1111224	$mm2$			2244	mmm
		1111233	$mm2$			2334	$mm2$
		1112223	$3m$			3333	$\bar{4}3m$
		1122222	$mm2$ $2/m$	3	3	255	$mm2$
6	9	111135	m			345	m
		111144	$\bar{4}2m$ mmm			444	$\bar{6}m2$
		111225	m	2	1	66	$6/mmm$ $\bar{1}0m2$ $\bar{1}22m$
		111234	m				
		111333	$3m$				
		112224	$mm2$				
		112233	$mm2$ $2/m$				
		122223	m				
		222222	$\bar{4}3m$ $m\bar{3}$ $6/mmm$				

С помощью таблицы можно конструировать GF с заданной симметрией. Для этого выбирается подходящий набор пентагонов, и затем, группы пентагонов размещают на поверхности GF так, чтобы их расположение и элементы симметрии соответствовали элементам симметрии GF. С другой стороны, знание симметрии GF уже может дать некоторую информацию о его топологии – расположении пентагонов на поверхности фуллерена, а также позволяет предугадать возможную форму GF, определяемую псевдопо-

лиэдром. Однако в случае тривиальной симметрии, которая является подгруппой всех групп симметрии, данная таблица непригодна. Поэтому ниже мы рассматриваем совершенно иной метод построения фуллеренов, основанный на трансформации некоторого исходного GF в другой.

Данный метод использует в качестве основной идеи механизм, аналогичный трансформации Стоуна-Валеса [12], а именно, перераспределение связей между атомами. Его особенность состоит в том, что он более применителен к GF, нежели к обычным фуллеренам в силу большего удаления друг от друга пентагонов на поверхности молекулы. Суть его заключается в локальном нарушении углеродной решетки в области изолированного пентагона, сопровождаемом смещением последнего (рис. 7). Это нарушение (дислокация) может перемещаться по поверхности молекулы в нескольких различных направлениях до тех пор, пока не встретит на своем пути другой изолированный пентагон, и не исчезнет, сместив его, в процессе, обратном процессу его возникновения. Получаемый в итоге трансформированный GF комбинаторно будет отличаться от исходного, а в общем случае будет иметь другое число атомов.



Рис. 7. Образование дислокации на поверхности GF, со смещением пентагона (выделен красным).

Типы смещения дислокации по гексагональной сетке показаны на рисунках 8-10. Всего их три, но в силу симметрии они порождают шесть возможных направлений смещения. Смещение первого типа (рис. 8) не изменяет число атомов GF, второго типа – уменьшает (рис. 9) и третьего – увеличивает (рис. 10) на два атома. Учитывая, что весь процесс трансформации, в силу большого разудаления пентагонов на поверхности GF, состоит из нескольких элементарных смещений дислокации, возможны три исхода. Если трансформация заключается только в использовании смещения дислокации первого типа, или, помимо него, в равном количестве будут наблюдаться смещения второго и третьего типов, то результирующий GF будет являться изомером исходного. При преобладании смещений второго типа, GF будет иметь меньшее число атомов, а при преобладании смещений третьего типа – большее их число.

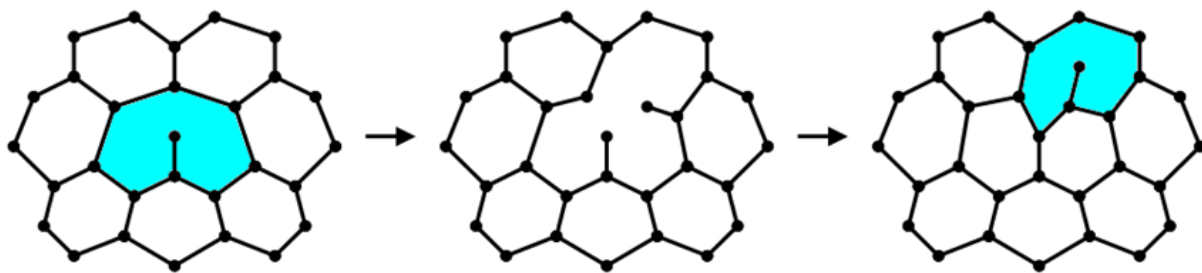


Рис. 8. Смещение дислокации (выделено) без изменения числа атомов фуллерена.

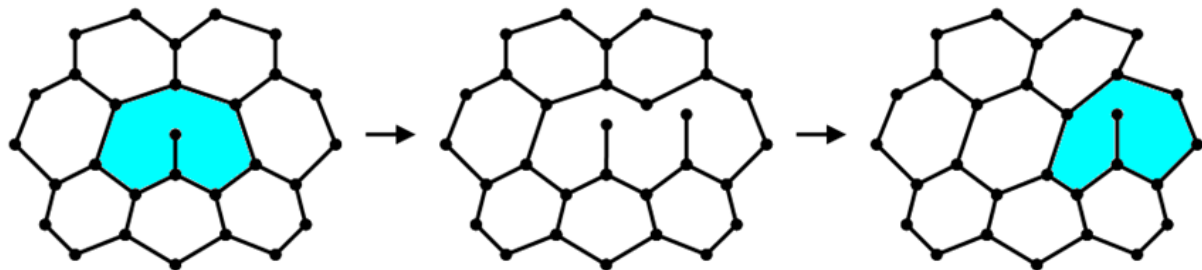


Рис. 9. Смещение дислокации (выделено) с уменьшением числа атомов фуллерена на два.

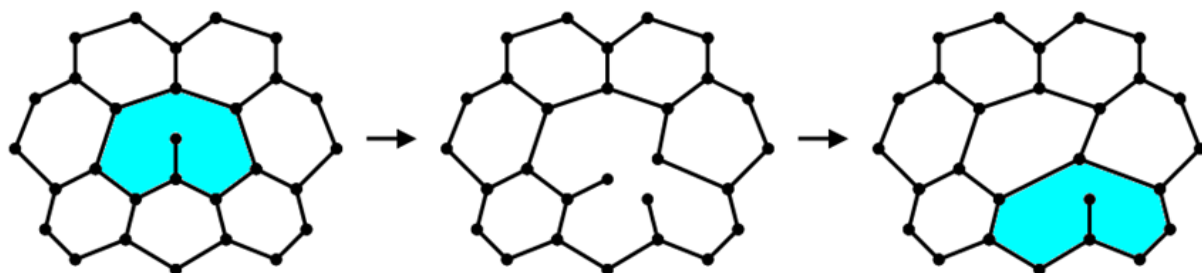
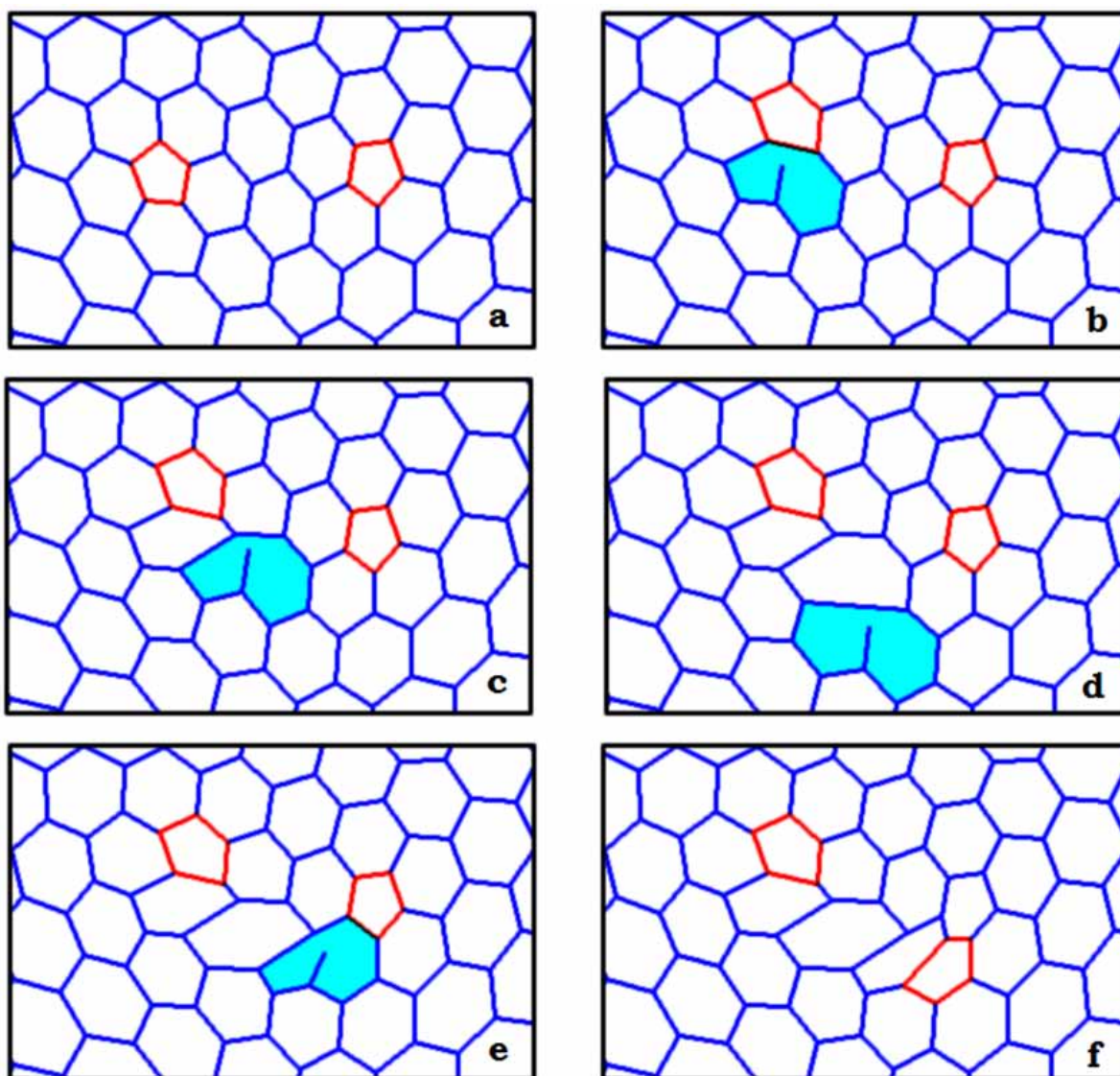


Рис. 10. Смещение дислокации (выделено) с увеличением числа атомов фуллерена на два.

Важно отметить, что само образование дислокации в силу симметрии локального участка вокруг начального пентагона может дать пять различных начальных конфигураций, в общем случае, неэквивалентных с точки зрения комбинаторного строения всей молекулы. Вместе с тремя типами смещений это допускает самые непредсказуемые направления перемещения дислокации при трансформации. Однако, для завершения трансформации необходимо «подвести» дислокацию к конечному пентагону в строго определённом месте, иначе замыкание углеродной сетки пойдет некорректно, с образованием 4-х или 7-угольных циклов. На рис. 11 приведён пример трансформации GF. Показан фрагмент углеродной сетки GF с изолированными пентагонами (выделено красным). Для каждого этапа процесса трансформации указаны типы смещений дислокации.

Сдвиг дислокации по гексагональной решетке фуллерена аналогичен движению дислокации в пространственной решетке кристалла. Практически предлагаемый механизм трансформации кажется труднореализуемым, так как имеет многоэтапный характер, свойственный, впрочем, многим другим



*Рис. 11. Пример трансформации GF. **a** – исходный фрагмент, **b** – образование дислокации, **c** – смещение 1-го типа, **d** – смещение 2-го типа, **e** – смещение 3-го типа, **f** – исчезновение дислокации и конечный фрагмент.*

предлагаемым теоретическим моделям, связанным с синтезом фуллеренов. Однако он может быть использован при решении вопроса о существовании генетической взаимосвязи между фуллеренами, основанной на некотором универсальном принципе.

В предыдущей работе [13] сообщалось о способе 3D визуализации GF и вообще фуллеренов посредством расправления каркаса поверхности фуллерена с помощью силовых взаимодействий (конформационная модель Бартелла). Основными взаимодействиями в молекуле являются силы притяжения-отталкивания атомов углерода и угловые напряжения, разворачивающие угол между связями на 120° . Иными словами, в молекуле действуют силы, стремящиеся сделать из нее фрагмент графена. Присутствие пентагонов искажает графеновую форму, замыкая её в сфероподобную, а точнее – в псев-

догранную поверхность. Основная проблема при 3-мерном моделировании молекул GF – получение комбинаторного типа углеродной сетки решена нами посредством разработки программного приложения, позволяющего путём последовательного присоединения пентагонов и гексагонов строить комбинаторику поверхности фуллера в виде проекции Шлегеля.

В ходе тестирования программного приложения возникали интересные эффекты – при больших значениях числа атомов определенных молекул GF, их 3-мерная модель иногда получалась невыпуклой. Является ли это недоработкой программы (вернее, принципов построения модели) или объективным явлением, свидетельствующем о том, что сильно разудалённые деформационные центры поверхности, содержащие пентагоны, легче деформируют ненапряженные графеновые участки между ними (псевдограницы) – вопрос для последующего изучения. Отметим, что данное явление также может быть связано с определённой топологией углеродной сетки молекул, запрещающей образование выпуклых псевдополиэдров.

На рис. 12 приведён пример интерфейса программного приложения с уже построенной проекцией Шлегеля и результат работы – 3-мерная модель GF, соответствующего изображённой проекции.

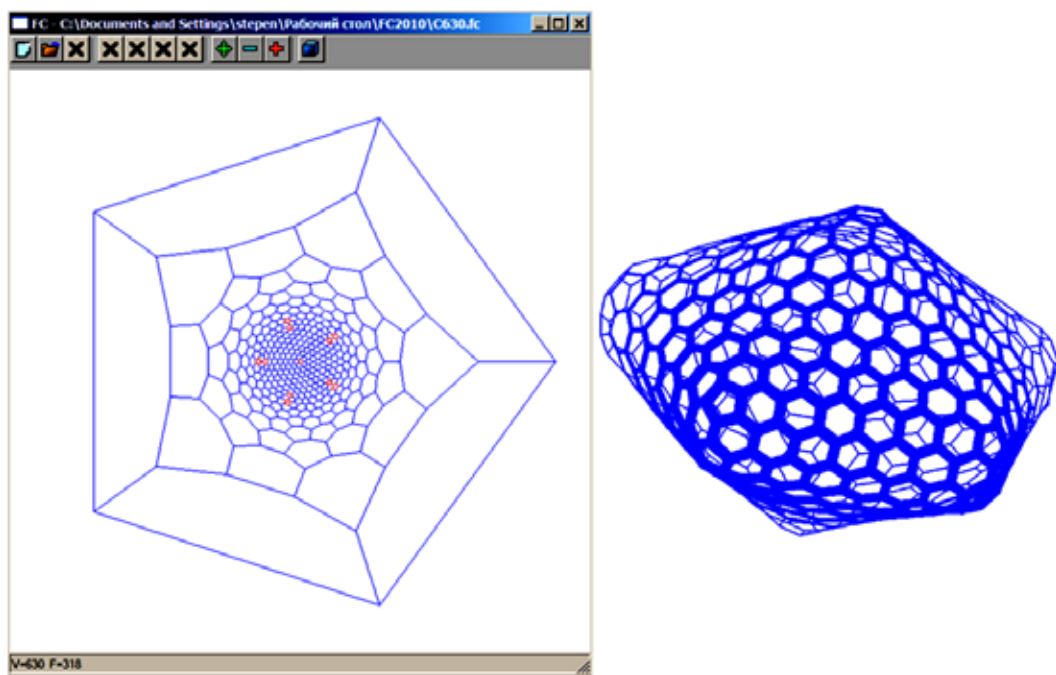


Рис. 12. Интерфейс разработанной программы по построению и моделированию фуллеренов и результат её работы – 3D модель фуллера C_{630}

Как видно из полученных результатов, теоретическое изучение многообразия фуллеренов ещё далеко от завершения. Ориентируясь на «классические» фуллерены (имеющие только пентагоны и гексагоны) и просто увеличивая их размер, мы сталкиваемся с новыми свойствами и явлениями. Нам

такой качественный скачок при количественном изменении кажется знаменательным и требующим самого пристального внимания.

Список литературы

1. Bakowies D., Buehl M., Thiel W. Can Large Fullerenes Be Spherical? // J. Am. Chem. Soc., 1995, 117 (40), pp 10113–10118.
2. Fowler P.W., Heine T, Manolopoulos D.E., Mitchell D., Orlandy G., Schmidt R., Seifert G., Zerbetto F. Energetics of fullerenes with four-membered rings // J. Phys. Chem. 1996, 100, 6984-6991.
3. Huang J.Y. Real time microscopy, kinetics and mechanism of giant fullerene evaporation // Phys. Review Letters 2007, 99, 175503 (1-4).
4. Iijima S. // J. Cryst. Growth 1980, 50, 675.
5. Kroto H., McKay K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles // Nature. 1988. V 331. N 28. P 328-331.
6. Raghavachari K. Structures and vibrational frequencies of C_{60} , C_{70} and C_{84} // J. Phys. Chem. 1991, 95, 5768-5773.
7. Voytekhoyskiy Y.L., Stepenchikov D.G. A theorem on the fullerenes with no adjacent pentagons // Acta Cryst. 2004. A60. P 278-280.
8. Witten T. A. et al Asymptotic Shape of a Fullerene Ball // Europhys. Lett. 1993, 23, 51-55.
9. Šiber A. Shapes and energies of giant icosahedral fullerenes. Onset of ridge sharpening transition // The European Physical Journal B, Volume 53, Issue 3, October I 2006, pp.395-400.
10. Войтеховский Ю.Л., Степенчиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Книга IV: Выпуклые полиэдры. Том I: 4-...12-эдры. – Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 2008. – 833 с.
11. Войтеховский Ю.Л., Степенчиков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Книга IV: Выпуклые полиэдры. Том II: Простые 13-...16-эдры. – Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 2008. – 828 с.
12. Подливаев А.И., Опенев Л.А. О путях трансформации Стоуна-Валеса в фуллерене C_{60} // Письма в ЖЭТФ, 2005, том 81, вып. 10, с 656-660.
13. Степенчиков Д.Г. О морфологии гиперфуллеренов // Труды II Всероссийской научной школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». Апатиты, 16-17 октября 2006 г. – Апатиты: Изд-во «К & М», 2006. – С. 99-102.

ПЛОТНЫЕ ГЕЛИКОИДАЛЬНЫЕ УПАКОВКИ ШАРОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ И ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

Талис А.Л.

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

Аннотация.

Использование соотношений связи между симметриями $30/11$ и $8/3$, «расширение» геликоида Коксетера и учет его возможных трансформаций позволяет определить закономерности плотной упаковки шаров в геликоиды и сборки таких геликоидов в плотные упорядоченные структуры.

Symmary.

Using the relations between the symmetries of $30/11$ and $8/3$, extension of Coxeter helix and the account of its possible transformations to determine some laws of close packing of spheres in helicoids and assembly of such helicoids in dense ordered structures.

Введение.

Определение соотношений связи между упаковками шаров в геликоиды и сборкой геликоидов в плотные упорядоченные структуры можно рассматривать, как этап решения задачи «о роли геометрических факторов в структуре материи» [2]. Касающиеся друг друга шары одного радиуса, центры которых являются вершинами правильного тетраэдра, заполняют $0.7796\dots$ объема этого тетраэдра. Это дает границу Роджерса – максимально возможный коэффициент заполнения для любой упаковки трехмерного евклидового пространства E_3 шарами одного радиуса [3]. Двугранный угол правильного тетраэдра 70.53° меньше чем $72^\circ = 360^\circ/5$, поэтому разбиение E_3 на правильные тетраэдры не реализуется. Такое разбиение реализуется в 4-мерном аналоге икосаэдра – политопах $\{3,3,5\}$, в котором содержится 30-вершинный геликоид Коксетера (точнее Бордийка-Коксетера) из тетраэдров, задаваемый нецелочисленной осью $30/11$. В E_3 геликоид Коксетера определяет (бесконечный) геликоид Бернала из правильных тетраэдров, который используется в качестве основного инструмента для решения рассматриваемой проблемы в работах [2, 3, 6, 10, 12, 17]

Однако в известных нам работах не рассматривались возможности трансформаций геликоида Коксетера и его «достраивания». Кроме того, при сборке геликоидов не использовался принцип охвата всех вершин структуры изолированными (насколько это возможно) друг от друга геликоидами. Данная работа посвящена решению этих задач, определяющих закономерности

плотной упаковки шаров в геликоиды (стержни) и сборке таких геликоидов в плотные упорядоченные структуры.

1. Симплициальный геликоид Коксетера, политоп $S_n\{-3,4,3\}_0$ и плотная упаковка шаров двух радиусов.

В E^3 угловой дефицит объединенных тетраэдров ликвидируется за счет отказа от их правильности, например, объединение 20 тетраэдров в икосаэдр (рис. 1 а) возможно лишь при наличии в тетраэдрах ребер двух типов с отношением длин ≈ 0.951 . В пространстве 3-мерной сферы S^3 , погруженной в E^4 , угловой дефицит правильных тетраэдров ликвидируется за счет постоянной положительной кривизны; при этом реализуется ее разбиение на 600 правильных тетраэдров, которые образуют 4-мерный аналог икосаэдра – политоп $\{3,3,5\}$. Движения E^4 , совмещающие вершины политопа $\{3, 3, 5\}$, образуют группу, которая определяется кодом:

$$R_i^2 = (R_1 R_2)^3 = (R_2 R_3)^3 = (R_3 R_4)^5 = (R_1 R_4)^2 = Q^6 = P^{10} = h^{30} = 1, \quad (1)$$

где $R_i, i=1, 2, 3, 4$ – порождающие плоскости отражения; $R_1 R_2 R_3 = Q, R_1 R_3 R_4 = P, R_1 R_2 R_3 R_4 = h$ – элемент Коксетера. Код (1) определяет наличие в политопе $\{3, 3, 5\}$ винтовых осей порядка $n = 2, 3, 5, 6, 10, 15, 30$. Важнейшей характеристикой политопа является его многоугольник Петри – последовательность ребер, в которой любые три, но не четыре принадлежат многоугольнику Петри ячейки. При проекции в E^3 политопа $\{3,3,5\}$ его многоугольник Петри отображается в тороидальный геликоид, который имеет 30 вершин на поверхности тора и образован 30 ребрами объединения (face - to - face) 30 правильных тетраэдров. Такое объединение тетраэдров будем называть симплициальным геликоидом Коксетера. Если многоугольником Петри икосаэдра $\{3,5\}$ являются 10 ребер пентагональной антипризмы (рис.1 б), то многоугольником Петри политопа $\{3,3,5\}$ – замкнутый геликоид 30/11, который обходит 30 вершин, расположенных на поверхности тора, за 11 витков. Эти 30 вершин принадлежат и трем 10-вершинным цепочкам 10/1, каждая из которых расположена на окружности Вилларсо тора (рис.2.) [4,5,7,12].

Симметрию многоугольника Петри политопа $\{3,3,5\}$ отображает циклическая группа 30-го порядка 30/11 (винтовая ось 30/11); все степени образующего элемента h (поворота на $2\pi \cdot 11/30 = 132^\circ$) которой представлены в табл. 1. Элементы вида $h^n, n=1, 3, 5 \dots 15; h^{3n}, n=1,2 \dots 10$ и $h^{5n}, n=1,2 \dots 6$ образуют циклические подгруппы 15, 10 и 6-го порядков группы C_{30} . Каждая отражающая гиперплоскость R_i определяется перпендикулярным к ней вектором, называемым корневым вектором (или просто корнем). Множество всех корней образует систему корней; решетка, порожденная системой корней, называется решеткой корней. Политопу $\{3,3,5\}$ соответствует система H_4 из 120 корней, которая может быть получена расширением системы H_3 (рис. 1 в), определяющей икосаэдр $\{3,5\}$ [5, 8].

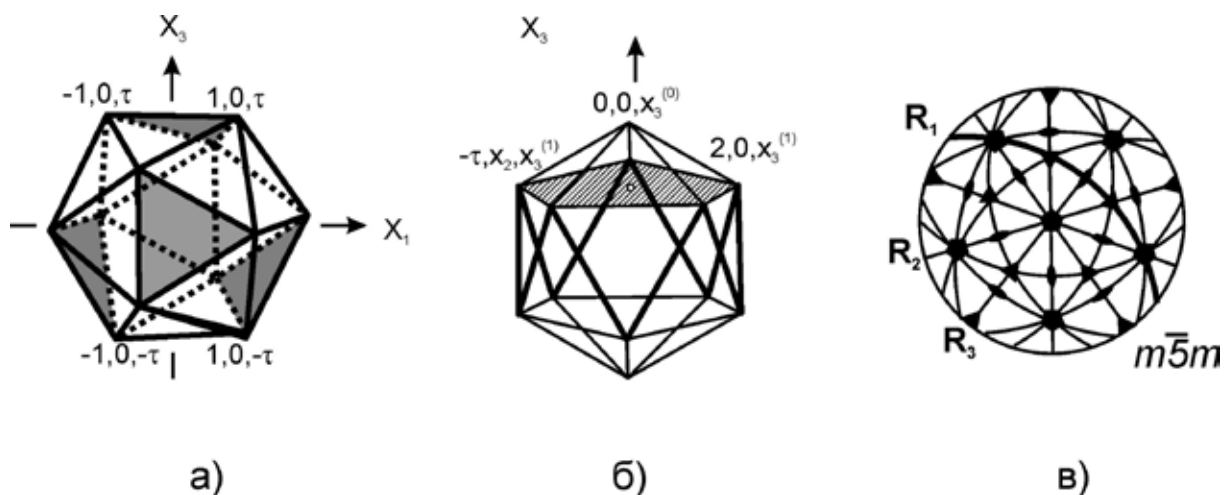


Рис. 1. а) Икосаэдр $\{3,5\}$, три двойных оси которого совпадают с осями X_1 , X_2 , X_3 декартовой системы координат. 4 выделенных треугольника и центр икосаэдра принадлежат 4 тетраэдрам, охватывающим все вершины икосаэдра. б) Сечение икосаэдра плоскостью перпендикулярной пятерной оси. Его 10-реберный многоугольник Петри показан жирными линиями. в) Стереографическая проекция группы икосаэдра, порождаемой плоскостями отражений R_1 , R_2 , R_3 .

Геликоид $30/11$ образуют ребра, принадлежащие трем тетраэдрам симплициального геликоида Коксетера, который будем обозначать $\{30/11(30)\}$. Ребра, принадлежащие двум тетраэдрам $\{30/11(30)\}$ образуют два геликоида $15/4$, хиральность которых противоположна $30/11$. Ребра, принадлежащие только одному тетраэдру, образуют три геликоида $10/1$ (рис. 2 д, е). Вершинами геликоида $15/4$ являются взятые через одну вершины $30/11$, поэтому они принадлежат геликоиду $30/22 = -30/8 = -15/4$, где $-15/4$ означает вращение на 96° в направлении противоположном вращению геликоида $30/11$ на 132° . Аналогично, при взятии вершин геликоидов через одну получаем геликоиды $-15/8 = 15/7$ и $15/14 = -15/1$; геликоид $15/7$ (вращение на 168°) подробно описан в [15]. Ребро геликоида $15/7$ соединяет центры двух икосаэдров, граничащих по общей грани. Наличие циклических групп 5-го и 6-го порядков, определяет распределение 30 вершин геликоида $30/11$ по пяти 6-вершинным геликоидам $15/7$, каждому из которых принадлежат по 2 вершины из каждого геликоида $10/1$.

Политоп $\{3,3,5\}$ строится по конструкции Госсета из 24-вершинного политопа $\{3,4,3\}$. Для этого каждое из 96 ребер политопа $\{3,4,3\}$ центрируется, что приводит к 96-вершинному «политопу» $sn-\{3,4,3\}$ из 24 кубооктаэдров, объединяемых по треугольным граням (рис. 3 а). При добавлении к $sn-\{3,4,3\}$ вершин политопа $\{3,4,3\}^*$, дуального $\{3,4,3\}$, кубооктаэдры $sn-\{3,4,3\}$ центрируются, что приводит к 120-вершинному политопу $Sn-\{3,4,3\}$. Сдвиг каждой вершины $Sn-\{3,4,3\}$ из середины ребра $\{3,4,3\}$ в точку, делящую его в соотношении $1:\tau$ (τ – золотое сечение), приводит к трансформации центрированного кубооктаэдра в объединение 20 правильных тетраэ-

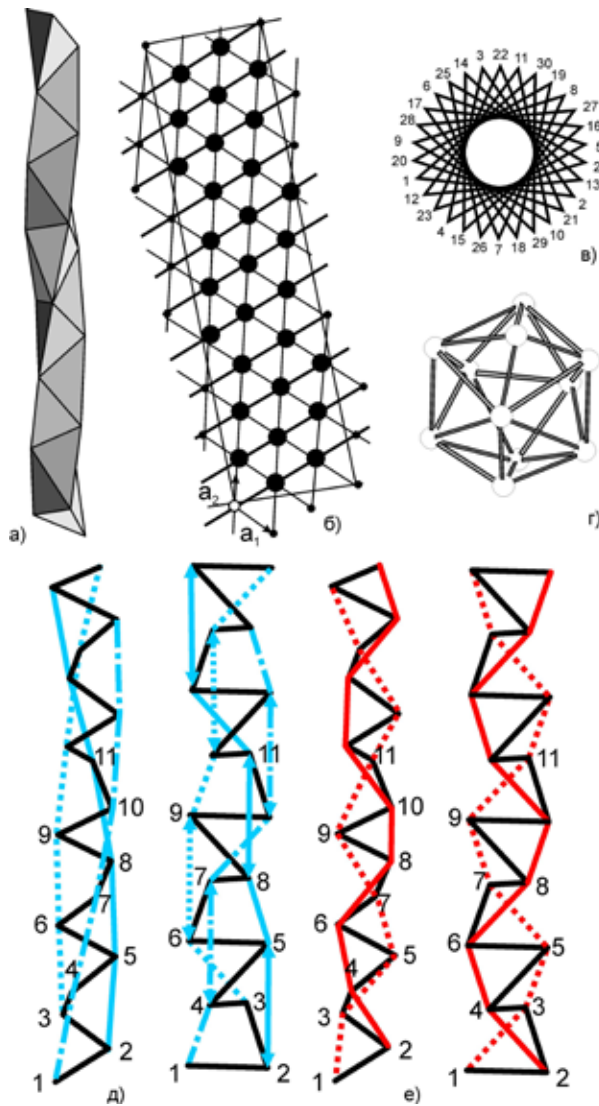


Рис. 2. а) Не обладающий трансляцией геликоид Бернала из правильных тетраэдров. б) Отображение 30-вершинного геликоида Коксетера из политопа $\{3,3,5\}$ в (почти) прямоугольник гексагональной сетки с отождествляемыми парами сторон [12]. в) Звездчатый полигон 1–2–...–29–30–1, возникающий при ортогональной проекции геликоида Коксетера вдоль оси 30/11. г) Полиэдр пустоты Z11, в котором 8 вершин имеют пятерную координацию, 2 вершины – четверную и 1 вершина – шестерную. д), е) Геликоиды в геликоиде Бернала и его ГЦК-аппроксиманте из правильных тетраэдров и четвертей октаэдра, пространственные диагонали которых показаны синими стрелками. Геликоид 30/11, три геликоида 10/1, два геликоида 15/4 и их ГЦК-аппроксиманты показаны: черными, синими (сплошными, пунктирными, штрих-пунктирными) и красными (сплошными и пунктирными) линиями.

дров (с ребром единичной длины) [3, 15]. Осуществляется такая трансформация синхронным вращением на угол θ , $0 \leq \theta \leq 60^\circ$ четырех троек его вершин (рис. 1 а), которое обеспечивает сохранение группы 23. Поэтому достаточно рассмотреть зависимость от θ длин сторон и диагоналей лишь одного квадрата кубооктаэдра [19].

Таблица 1
Степени образующего элемента (поворота на $2\pi \cdot 11/30 = 132^\circ$) циклической группы 30/11.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
132	-96	36	168	-60	72	-156	-24	108	-120	12	144	-84	48	180
$\frac{30}{11}$	$-\frac{15}{4}$	$\frac{10}{1}$	$\frac{15}{7}$	$-\frac{6}{1}$	$\frac{5}{1}$	$-\frac{30}{13}$	$-\frac{15}{1}$	$\frac{10}{3}$	$-\frac{3}{1}$	$\frac{30}{1}$	$\frac{5}{2}$	$-\frac{30}{7}$	$\frac{15}{2}$	$\frac{2}{1}$

16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
-48	84	-144	-12	120	-108	24	156	-72	60	-168	-36	96	-132	0
$-\frac{15}{2}$	$\frac{30}{7}$	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{30}{1}$	$\frac{3}{1}$	$-\frac{10}{3}$	$\frac{15}{1}$	$\frac{30}{13}$	$-\frac{5}{1}$	$\frac{6}{1}$	$-\frac{15}{7}$	$-\frac{10}{1}$	$\frac{15}{4}$	$-\frac{30}{11}$	1

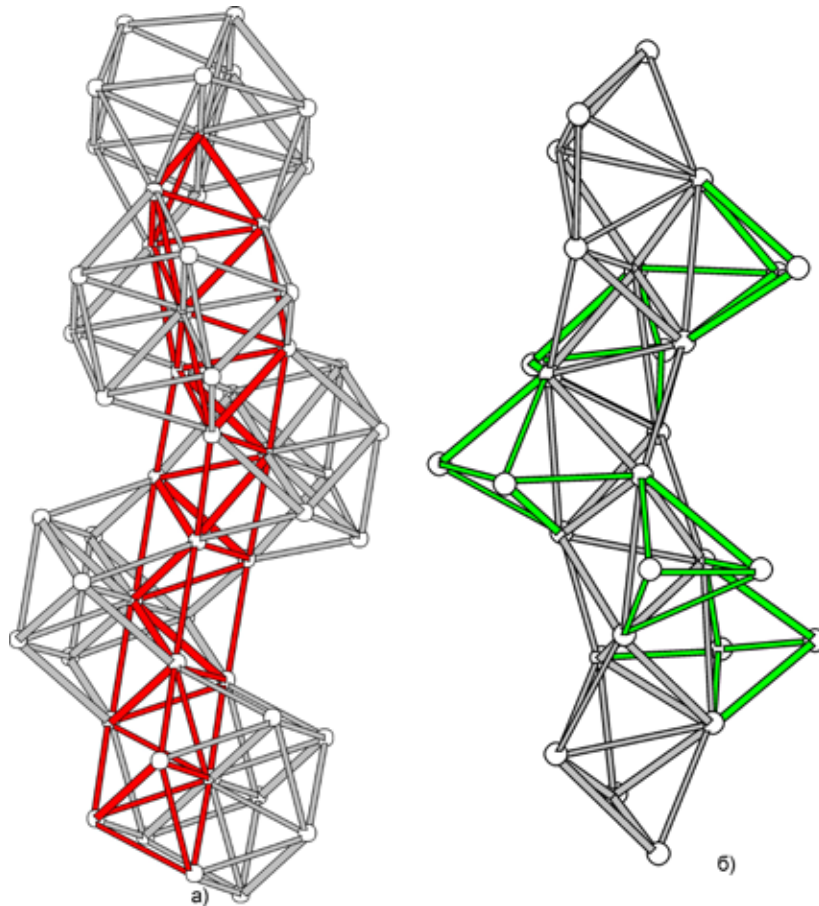


Рис. 3 а) В политопе $Sn-\{3,4,3\}$ объединение кубооктаэдров по треугольным граням определяет выделенный красным геликоид, который образуют чередующиеся тетраэдры и полуоктаэдры. Из каждого кубооктаэдра в геликоид входит 7-вершинное объединение двух тетраэдров и полуоктаэдра между ними. б) Расширение геликоида Коксетера тетраэдрами, не принадлежащие ему ребра показаны зеленым. Нечетные ребра геликоидов 10/1 и ребра, не имеющие общих вершин с геликоидом Коксетера, определяют геликоид 15/4 из тетраэдров, который обвивает геликоид Коксетера. Тетраэдры, у которых 3 ребра не принадлежат геликоиду Коксетера, образуют второй обвивающий геликоид 15/4.

При $\theta < 60^\circ$ тройки точек смещаются в вершины косого икосаэдра, 20 треугольных граней которого разбиваются на 3 класса: две четверки правильных, но не конгруэнтных треугольников с ребрами 1 и $L(\theta)$, и 12 треугольников со сторонами 1, $L(\theta)$ и $d(\theta)$, где $d(\theta)$ — одна из диагоналей квадрата, $d(60^\circ) = \sqrt{2}$ (рис. 3 а). Таким образом, зависящий от θ политоп $Sn-\{3,4,3\}\theta$ состоит из тетраэдров 3-х типов [16]. Симплициальный геликоид политопы $Sn-\{3,4,3\}(\theta)$, обладающий ребрами 1, $L(\theta)$ и $d(\theta)$, будем называть геликоидом Госсета-Коксетера и обозначать $\{30/11(30)\}\theta$. При достижении углом θ особого значения 37.76° величина $d(37.76^\circ)$ становится равной 1, кубооктаэдр трансформируется в икосаэдр [19], $\{30/11(30)\}_{37.76^\circ}$ совпадает с $\{30/11(30)\}$, и особый политоп $Sn-\{3,4,3\}_{37.76^\circ}$ становится политопом $\{3,3,5\}$. В промежутках между кубооктаэдрами политопы $Sn-\{3,4,3\}$ находятся 24 куба (рис. 3 а),

каждый из которых трансформируется в $\text{Sn-}\{3,4,3\}_0$ в 5 тетраэдров. Поэтому политоп $\{3,3,5\}$, в котором достигается плотнейшая упаковка шаров одного радиуса, состоит из $24 \cdot 20 + 24 \cdot 5 = 600$ тетраэдров, а его 120 вершин принадлежат 5-ти конгруэнтным политопам $\{3,4,3\}$ [3,16].

Особое значение $\theta = 30^\circ$ определяет ребра тетраэдров: 1, $d(30^\circ) = 0.9528$ и $L(30^\circ) = 1.16$; таким образом, для икосаэдра из «политопа» $\text{Sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ}$, с центром в вершине $\text{sn-}\{3,4,3\}$, достигается такое же соотношение 0.951 радиуса и ребра как и для правильного икосаэдра в E^3 . Икосаэдр из $\text{Sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ}$, центр которого совпадает с вершиной $\{3,4,3\}^*$, обладает не зависящим от θ единичным радиусом, поэтому, «политоп»

$$\text{Sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ} = \text{sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ} \cup \{3,4,3\}^* \quad (2)$$

может быть аппроксимирован в S^3 упаковкой шаров двух радиусов. Центр шара меньшего радиуса совпадает с центром меньшего икосаэдра (вершиной $\text{sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ}$), «радиусами» которого будут ребра 0.9528, 1 и 1, 16. При выпрямлении в E^3 эти «радиусы» должны быть уменьшены в 0.951 раз. Радиус единичной длины большего икосаэдра является ребром для меньшего икосаэдра; таким образом, при определяемой $\text{Sn-}\{3,4,3\}_{30^\circ}$ упаковке шаров двух радиусов возможные длины ребер тетраэдров в E^3 составят 0.911, 0.9528, 1 и 1.10.

2. Геликоиды 30/11 и 8/3, особые объединения тетраэдров и система порождающих кластеров тетраэдрических структур.

В политопах $\{3,4,3\}$, $\text{sn-}\{3,4,3\}$ и $\text{Sn-}\{3,4,3\}$ существует геликоид 8/3, реализующий вращение на $g=135^\circ$, которое представляет собой порождающий элемент циклической группы 8-го порядка (табл. 2). Из конструкции Госсета следует, что такой группе должно соответствовать замкнутое подмножество из 8 элементов табл. 1. Действительно $(2\pi \cdot 11/30)^{11} = 2\pi/30$ и при условии минимально возможной разницы в углах вращения, справедливо соотношение:

$$h^{n(\bmod 11)} \leftrightarrow g^m, n=1,2,\dots,30, \quad (3)$$

определяющее 8 степеней h : $1, 2, 14=3+11, 15=4+11, 16=5+11, 28=6+22, 29=7+22, 30=8+22$, которые отличаются от соответствующих поворотов g^m , $m=1,2,\dots,8$ на $3, 6, 3, 0, 3, 6, 3, 0$ градусов (табл. 2). В группе 30/11 подмножество таких степеней h можно рассматривать как $8/3(\bmod 2\pi/30) = 8/3(\bmod 12^\circ)$ – циклическую подгруппу 8-го порядка по модулю $2\pi/30$. «Умножение» элементов такой «группы» будет происходить следующим образом: например, $(30/11)^2 \cdot (30/11)^{16} = (30/11)^{18} = -144^\circ \equiv -132^\circ (\bmod 12^\circ) = (30/11)^{29=18+11}$. Очевидно, что по $\bmod 2\pi/30$ первые 8 степеней образующего элемента h группы 30/11 также можно соотнести с $8/3(\bmod 2\pi/30)$. Сопоставление элементов групп 8/3, $C_8(\bmod 2\pi/30)$ и первых 8-ми степеней h представлено в табл. 2.

Таблица 2.

Сопоставление групп $8/3$, $C_8(\text{mod } 2\pi/30)$ и первых 8-ми степеней образующего элемента (поворота на $2\pi \cdot 11/30 = 132^\circ$) циклической группы $30/11$.

8/3	1	2	3	4	5	6	7	8
	135	-90	45	180	-45	90	-135	0
	8/3	-4/1	8/1	2/1	-8/1	4/1	-8/3	1
8/3(mod $2\pi/30$)	1	2	14=3+11	15=4+11	16=5+11	28=6+22	29=7+22	30=8+22
	132	-96	48	180	-48	96	-132	0
30/11	1	2	3	4	5	6	7	8
	132	-96	36	168	-60	72	-156	-24

Вершины геликоида Бернала принадлежат 3-м геликоидам $10/1$, каждому из которых соответствует одна из строк в табл. 3. В таком представлении ось $30/11$ осуществляет движение между строками таблицы в порядке возрастания номеров, например: $30-1-2-3-4- \dots -28-29-30$. Под действием $C_8(\text{mod } 12^\circ)$ из нулевой (она же 30-ая) вершины, выбранной в качестве стартовой, могут быть получены вершины **30,1,2,14,15,16,28, 29**, принадлежащие геликоиду $8/3 \text{ (mod } 12^\circ)$. Из стартовых вершин 11 и 22, которые (в плоскости вращения) совпадают с нулевой по модулю $12^\circ = (2\pi \cdot 11/30)^{11}$, могут быть получены вершины 11*,12*,13*,25*,26*,27*,9*,10* и 22',23',24',6',7',8',20',21', соответственно. Таким образом, в каждом из 3-х геликоидов $10/1$ могут быть выделены 8 вершин, принадлежащих геликоиду $8/3 \text{ (mod } 12^\circ)$. При этом среди **10** столбцов табл.3 наряду со столбцами из вершин одного сорта (**n**, **n***, **n'** или **n**) будут и столбцы с вершинами двух сортов: **n** и **n**, **n*** и **n'**, **n'** и **n**. (табл.3). В табл.4 показано максимально близкое к табл.3 расположение её 30 вершин по **11** столбцам, при котором в каждом столбце находятся 3 или 2 вершины одного сорта:

$$30 = [3(n) + 3(n') + 3(n^*) + 2(n^*)] \cup [3(n) + 3(n) + 3(n') + 2(n')] \cup [3(n^*) + 3(n) + 2(n)] \quad (4).$$

Число вершин в каждом столбце табл.4 определяет число вершин в витке тороидального геликоида Коксетера, который обходит 30 вершин за 11 витков (рис.2.б.).

Таблица 3.

Распределение 30 вершин 3-х геликоидов $10/1$ (строк) на вершины 4-х сортов.

30	3	6'	9*	12*	15	18	21'	24'	27*
1	4	7'	10*	13*	16	19	<u>22</u> '	25*	28
2	5	8'	<u>11</u> *	14	17	20'	23'	26*	29

Таблица 4.

Распределение 30 вершин тороидального геликоида Коксетера по 3-м геликоидам $10/1$ (строкам) и 11 виткам (столбцам) из вершин одного сорта.

3	6'	9*	12*	15	18	21'	24'	27*	30	
4	7'	10*	13*	16	19	<u>22</u> '		25*	28	1
5	8'	<u>11</u> *		14	17	20'	23'	26*	29	2

Разрезание тора, на поверхности которого находятся 30 вершин симплициального геликоида, по плоскости, проходящей через 3 вершины первого столбца табл. 4, приводит к цилиндру. На боковой поверхности такого цилиндра будут располагаться 27 вершин, а на окружностях верхнего и нижнего оснований – по 3 вершины, отождествление которых приводит к исходному тору. Табл. 4 определяет разбиение 33 вершин этого цилиндра на 3 подмножества $\{30/11(11)\}$ по 11 вершин в каждом:

$$33 = [\tilde{3} + 3 + 3 + 2] \cup [3 + 3 + 3 + 2] \cup [3 + 3 + 2 + \tilde{3}] \quad (5),$$

где символом $\tilde{3}$ обозначаются отождествляемые тройки вершин. Каждое 11-вершинное подмножество $\{30/11(11)\} = 3 + 3 + 3 + 2$ представляет собой множество вершин 8 тетраэдров из $\{30/11(30)\}$. В свою очередь оно является объединением двух конгруэнтных 7-вершинных подмножеств $\{30/11(7)\}$:

$$\{30/11(11)\} = (3 + 1 + h^4 3) \cup h^4(3 + 1 + h^4 3) = \{30/11(7)\} \cup h^4\{30/11(7)\} = 3 + 1 + h^4 3 + h^4 1 + h^8 3 \quad (6),$$

где «стартовый» треугольник (содержащий вершины 1-го столбца (табл. 4) обозначен цифрой 3; h – образующий элемент группы $30/11$, $\{30/11(7)\}$ – множеством вершин объединения 4-х тетраэдров, которое представляет собой пересечение центрированного икосаэдра $\{3, 5\}_0$ (с центром в вершине 1, между треугольниками 3 и $h^4 3$) с геликоидом Коксетера. Тетраэдры $\{30/11(7)\}$ однозначно соответствуют 7-вершинному объединению двух тетраэдров и полуоктаэдра между ними (рис.3.а) при разбиении полуоктаэдра на 2 тетраэдра.

Пусть $v_1 v_2$ – ребро геликоида $(15/4)v_1$, $w_2 = (15/4)w_1$ – вершина второго геликоида $15/4$, $w_1 = 10_1 v_1$, $v_1 v_2 w_2$ – треугольник в $\{30/11(30)\}$. Тогда не принадлежащая $\{30/11(30)\}$ (но принадлежащая политопу $\{3, 3, 5\}$) вершина V_1 тетраэдра $V_1 v_1 v_2 w_2$ принадлежит геликоиду $15/4 V_1$. Вершина V_2 тетраэдра $V_2 V_1 v_2 w_2$ (из политопа $\{3, 3, 5\}$) принадлежит геликоиду $15/4 V_2$, а ребро $v_2 w_2$ геликоида $10_1 v_2$ является общим для 3-х тетраэдров: $V_1 v_1 v_2 w_2$, $V_2 V_1 v_2 w_2$ и принадлежащего геликоиду $\{30/11(30)\}$ тетраэдра $v_1 v_2 w_2 w_3$, ($w_3 = 15/4 w_2$). Тетраэдры $V_1 v_1 v_2 w_2$, $V_2 V_1 v_2 w_2$, $v_1 v_2 w_2 w_3$ и $v_1 v_2 w_3 w_4$, ($w_4 = 15/4 w_3$) образуют 7-вершинное объединение $\{30/11(5+2)\}$ с центром в v_2 , в котором 2 вершины не принадлежат $\{30/11(30)\}$. В политопе $\{3, 3, 5\}$ объединение 5-ти правильных тетраэдров у одного ребра образует невозможную в E^3 пентагональную бипирамиду, в которой ось равна ребру. При размножении осью $15/4$ объединения тетраэдров $\{30/11(5+2)\}$, в политопе $\{3, 3, 5\}$ возникает объединение 60 тетраэдров $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$, которое, не содержит пентагональных бипирамид. Это означает, что такое 60-вершинное (т.е. содержащее половину вершин политопа!) объединение тетраэдров с минимальными потерями симметрии может быть отображено в E^3 . С учетом соотношений (5)-(6) получаем:

$$\{3, 3, 5\} \supset 15/4 \cdot \{30/11(5+2)\} \supset \{30/11(30)\} \supset \{30/11(11)\} \supset \{30/11(7)\} \subset \{3, 5\}_0, \quad (7)$$

где $\{30/11(5+2)\} \not\subset \{30/11(30)\}$.

Согласно [6, 18], определяемое (7) расширение $\{30/11(7)\}$ до $\{30/11(11)\}$ соответствует расширению системы корней H_3 до системы H_4 . В H_4 могут быть вложены (или отображены) и другие подсистемы корней например система A_3 , 12 векторов которой совпадает с векторами первой координационной сферы ГЦК-решетки. Вектора второй координационной сферы ГЦК-решетки совпадают с системой C_3 (рис. 2 а). Соотношения между такими подсистемами корней определяет строение системы порождающих тетраэдрических кластеров, в каждой строке которой находятся n -вершинные ($n=4, \dots, 10$) объединения тетраэдров и равноредерный триангулированный полиэдр [16]. Переход по строке осуществляется элементарно-подобными преобразованиями, в частности, дисклинационным квадруплетом q (или 2π -дисклинацией) [13], действие, которого иллюстрирует, например, переброска диагонали в «ромбе» из двух треугольных граней в 7-вершинном объединении тетраэдров $\{30/11(5+2)\}$. Действительно, замена в таком «ромбе» короткой диагонали на длинную меняет число сходящихся в его вершинах ребер на ± 1 , что эквивалентно проведению $\mp 2\pi/5$ дисклинации через каждую из этих вершин (которая является и вершиной икосаэдра, содержащего $\{30/11(5+2)\}$). Итак, заменив короткую диагональ на длинную и потребовав равенства ребер, получим одношапочный октаэдр – объединение октаэдра и тетраэдра из ГЦК-решетки (рис. 4.а):

$$q\{30/11(5+2)\} = \{3,4\} \cup \{3,3\}, \{3,4\} \cap \{3,3\} = \{3\} \quad (8).$$

В предпоследнем столбце системы порождающих тетраэдрических кластеров находятся объединения тетраэдров $\{30/11(n)\}$, в последнем: тетраэдр, октаэдр, одношапочный октаэдр и полиэдры пустоты Бернала Z_n , $n=8, 9, 10$ [2, 9]. Соотношения (7), (8) показывают, что данная система должна быть дополнена строкой для 11-вершинников; причем в предпоследнем столбце этой строки должно находиться объединение тетраэдров $\{30/11(11)\}$ (рис. 2 а, д, слева) а в последнем – полиэдр Z_{11} (рис. 2 г), подробно рассмотренный в [14]. В соответствии с доказательством Галуа [6], только группы $PSL_2(p)$, $p=3, 5, 7, 11$ транзитивны на множествах p и $p+1$ элементов. В [15] был показан вывод $\{30/11(7)\}$ из таблицы инцидентности конечной проективной геометрией $PG(2,2)$, группой автоморфизмов которой является $PSL_2(7)$. Можно установить и соотношения связи $\{30/11(11)\}$ с группой $PSL_2(11)$. Так как $PSL_2(3)$ и $PSL_2(5)$ – это группы вращений тетраэдра и икосаэдра, то можно утверждать, что система порождающих тетраэдрических кластеров определяется группами $PSL_2(p)$, $p=3, 5, 7, 11$ (более точно, группами Матье и другими конструкциями, которые соответствуют особым случаям $p=3, 5, 7, 11$, подробно рассмотренным в [8, 14]) и должна быть ограничена 11-вершинниками.

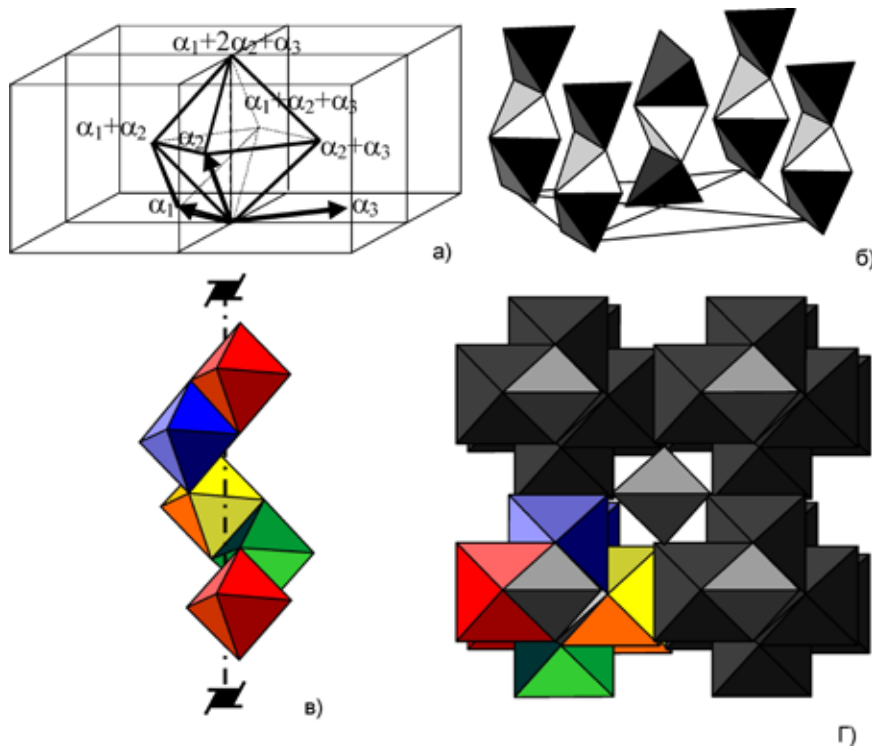


Рис. 4 а) Подсистема положительных корней системы корней C_3 (векторов ГЦК-решетки) определяет одношапочный октаэдр – октаэдр с тетраэдром $(0, \alpha_1, \alpha_1 + \alpha_2, \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$, стоящим на его грани. Фундаментальные корни показаны жирными стрелками. б) Структура типа SiS_2 (рис. 64) [1]. Непересекающиеся стержни из тетраэдров охватывают все вершины ГЦК. в) Определяемый геликоидом $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$ геликоид с винтовой осью 41 из граничащих по ребрам октаэдров. Тетраэдрические пустоты в геликоиде образуют стержень из тетраэдров, показанный на рис. 4 б). г) ГЦК-решетка как квадратная решетка **непересекающихся** геликоидов, показанных на рис. 4 в). В каждом геликоиде стержни из тетраэдрических пустот изображены светлым по центрам геликоидов.

3. Плотные упаковки шаров в E^3 как упаковки конгруэнтных копий геликоида, определяемого геликоидом $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}_0$ из политопа $Sn\{-3,4,3\}_0$.

В E^3 геликоид $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$ отображается в объединение 60 правильных тетраэдров, что обеспечивает коэффициент упаковки стержня равный границе Роджерса 0.7796... В силу «политопного происхождения» такого геликоида, плотная упаковка его конгруэнтных копий в E^3 невозможна. Тем не менее закономерное понижение симметрии исходного геликоида (понижающее и коэффициент упаковки) способно определить геликоид, конгруэнтные копии которого уже могут быть плотно упакованы в E^3 .

Различные варианты сборки стержней в кристаллические структуры подробно рассмотрены в [11]. Понижение симметрии геликоида может быть достигнуто либо его трансформацией в геликоид из полиэдров, которые будут элементарно-подобными $\{30/11(5+2)\}$ и не являться объединениями тетраэдров; либо понижением симметрии тетраэдров в геликоиде.

Помимо объединений тетраэдров, 7-вершинное объединение $\{30/11(5+2)\}$ может быть трансформировано в элементарно-подобный ему одношапочный октаэдр, определяемый (8). Трансформация дисклинационным квадруплетом q каждого $\{30/11(5+2)\}$ в геликоиде $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$ приводит к геликоиду 4_1 из граничащих по граням одношапочным октаэдрам:

$$q 15/4 \cdot \{30/11(5+2)\} = (q 15/4 q^{-1}) q \{30/11(5+2)\} = 4_1(\{3,4\} \cup \{3,3\}) = 4_1\{3,4\} \cup 4_1\{3,3\}, \quad (9)$$

где q – преобразование, отображающее (согласно табл. 2) подгруппу $8/3(\text{mod } 2\pi/30)$ группы $30/11$ в группу $8/3$.

Геликоид (9) представляет собой «ГЦК-аппроксимант геликоида $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$ » и является объединением геликоида $4_1\{3,4\}$ из (граничащих по ребрам) правильных октаэдров (рис. 4 б) и стержня $4_1\{3,3\}$ с симметрией $4_2/mmc$ из (граничащих по ребрам) правильных тетраэдров (рис. 4 в). При этом геликоид $4_1\{3,4\}$ обвивает стержень $4_1\{3,3\}$, трансляция в котором составляет половину трансляции в геликоиде. Квадратная решетка из непересекающихся геликоидов $4_1(\{3,4\} \cup \{3,3\})$ охватывает все вершины ГЦК [16] подобно тому, как все вершины шахматной доски могут быть охвачены только черными (белыми) клетками (рис. 4 г). Отсутствие пересечения стержней обеспечивает сохранение их упаковки, а охват ими всех вершин структуры обеспечивает плотную упаковку всей структуры.

Если в каждом октаэдре провести диагональ d и оставить лишь прилегающую к стержню из тетраэдров четверть октаэдра $\{3,4\}/4$ (то есть тетраэдр, в котором только d не принадлежит стержню), то получим обвивающий стержень геликоид $4_1(\{3,4\}/4)$ из таких нерегулярных тетраэдров. Объединение тетраэдров геликоида $4_1(\{3,4\}/4)$ и стержня $4_1\{3,3\}$ можно определить как «ГЦК-аппроксимант геликоида Бернала» Действительно, такой аппроксимант может быть получен, если в каждом из трех геликоидов $10/1$ геликоида Бернала все нечетные ребра увеличить в $\sqrt{2}$ раз, а длины всех остальных ребер геликоида сохранить (рис. 2 д, е). Квадратная решетка (с периодом $1/\sqrt{2}$) из изолированных друг от друга ГЦК-аппроксимантов геликоидов Бернала также охватывает все вершины ГЦК (рис. 4 б), и при отбрасывании ребер d определяет кристалл SiS_2 [1]:

$$\text{ГЦК} = P 4_1(\{3,4\} \cup \{3,3\}) \supset 4_1(\{3,4\} \cup \{3,3\}) \supset 4_1(\{3,4\}/4 \cup \{3,3\}) \supset 4_2/mmc \{3,3\}. \quad (10).$$

Соотношения (8)-(10) отображают понижение (преобразованием q) коэффициента упаковки 0.774 стержня из политопа до 0.7405 в трансформированном стержне. Это обеспечивает возможность решетчатой сборки трансформированных стержней при сохранении коэффициента упаковки 0.7405 (плотнейшей шаровой решетчатой упаковки) во всем пространстве E^3 .

Все вершины ГЦК-аппроксиманта геликоида Бернала охватываются и геликоидом 4_1d , и геликоидом 4_1r (где r – ребро, соединяющее d и 4_1^3d), поэтому объединение середин ребер геликоидов 4_1d и 4_1r однозначно соответствует вершинам геликоида Бернала и принадлежит геликоиду $8/3$ (рис. 5 а). Это означает, что тетраэдры в геликоиде Бернала можно деформировать так, что

его вершины совпадут с объединение середин ребер геликоидов 4_1d и 4_1r и возникнет симплициальный геликоид $8/3$ (рис. 5 б-г) Таким образом, и геликоид Бернала, и его ГЦК-аппроксимант можно рассматривать как два отображения симплициального геликоида $8/3$, которые определяют возможность кристаллической или некристаллической сборки плотноупакованных структур.

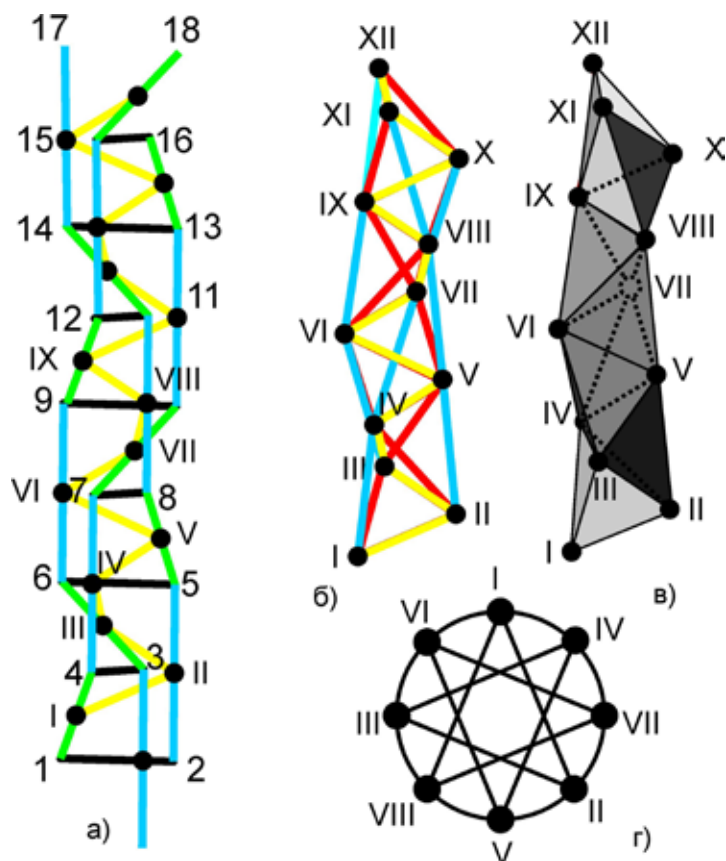


Рис. 5. а) Римскими цифрами обозначены середины (зеленых) ребер тетраэдров и (голубых) пространственных диагоналей октаэдров в ГЦК-аппроксиманте геликоида Бернала (рис. 2 д, справа), которые образуют (желтый) геликоид $8/3$. б), в) Симплициальный геликоид $8/3$, в каждом тетраэдре которого три ребра принадлежат (желтому) геликоиду ($8/3$), (вращение на 135° и трансляция на $1/8$), два – двум (красным) геликоидам 4_p , одно – (голубому) геликоиду 8_3 (вращение на 45° и трансляция на $3/8$). Тетраэдры I, II, III, IV и IX, X, XI, XII трансляционно-эквивалентны. г) Звездчатый полигон $8/3$, возникающий при ортогональной проекции симплициального геликоида $8/3$ вдоль вертикальной оси.

Если в объединении 4-х тетраэдров общими с $\{30/11(30)\}$ являются 3 тетраэдра (т.е. лишь одна вершина не принадлежит $\{30/11(30)\}$), то такое объединение обозначим $\{30/11(6+1)\}$. Размножение в политопа $\{3,3,5\}$ такого объединения осью $15/4$ приводит к геликоиду $15/4 \cdot \{30/11(6+1)\}$ – геликоиду Коксетера с обвивающим его вторым геликоидом $15/4$ (рис. 3 б). Понижение симметрии тетраэдров в геликоиде $15/4 \cdot \{30/11(5+1)\}$ достигается его заменой геликоидом $15/4 \cdot \{30/11(5+1)\}_\theta$ из политопа $Sn-\{3,4,3\}_\theta$. Рассмотрим определяемый (2) геликоид $15/4 \cdot \{30/11(5+1)\}_{30^\circ}$ из особого политопа $Sn-\{3,4,3\}_{30^\circ}$.

которому в E^3 должна соответствовать плотная упаковка шаров двух радиусов, при возможных длинах ребер тетраэдров 0.911, 0.9528, 1 и 1.10.

При ребре единичного радиуса равном 2.6 Å (и минимальным ребром 2.36 Å) принадлежащий $15/4 \cdot \{30/11(5+1)\}_{30^\circ}$ геликоид $\{30/11\}_{30^\circ}$ определяет упаковку тетраэдров в симплициальном стержне кубического кристалла β -Mn, в котором винтовые оси 4_1 являются и осями стержней (рис. 6 а). Этот кристалл (группа $P4_132$) состоит из атомов Mn двух типов, которые имеют различное окружение; его бинарным аналогом являются Fe_2Re_3 , Ru_2Mg_3 и др. [10]. В соответствии с (5)-(7), минимальный трансляционно-повторяющийся фрагмент стержня β -Mn состоит из 8 неправильных тетраэдров, которые разделены на два типа. Тетраэдры каждого типа связаны винтовой осью 4_1 , а вершины стержня «в среднем» связаны осью $8/3$ [10]. Наличие в стержне «оси» $8/3$ позволило рассматривать структуру β -Mn как кристаллический аппроксимант октагонального квазикристалла [20].

Вышеизложенным особенностям β -Mn соответствует первоначальное отображение геликоида $15/4 \cdot \{30/11(6+1)\}_{30^\circ}$ не в расширенный геликоид Бернала (из правильных тетраэдров), а в расширенный симплициальный геликоид $8/3$ с осью 4_1 (рис. 5 в). Затем (сохраняющие ось 4_1) деформации тетраэдров приводят к геликоиду, конгруэнтные копии которого уже могут быть собраны по тетрагональному закону в кристалл β -Mn (рис. 6 б). Пересечение плотноупакованных стержней минимально, что обеспечивает достигающий 0.73 коэффициент упаковки.

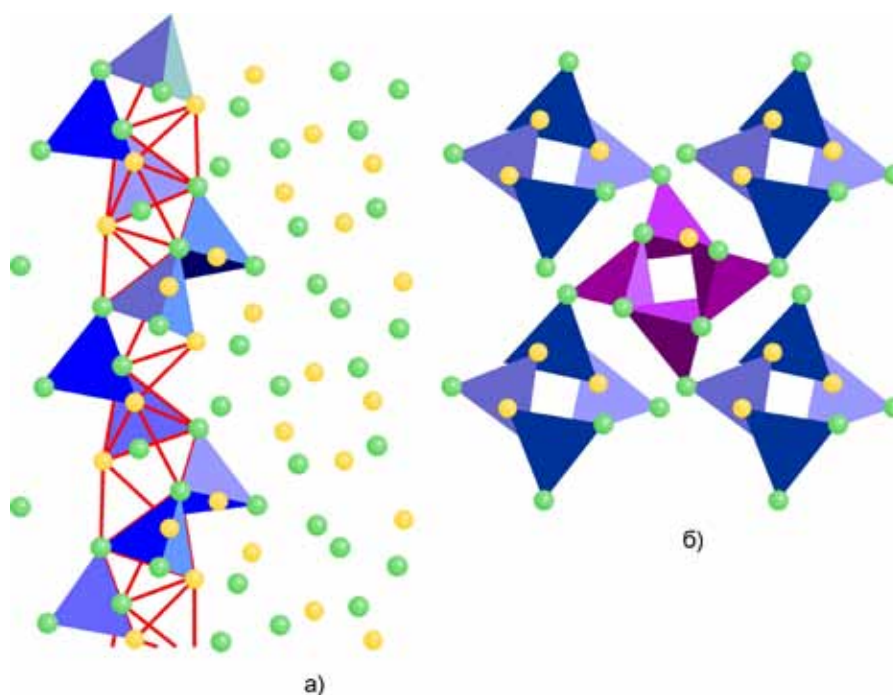


Рис. 6. а) Проекция кубического кристалла β -Mn на плоскость (100). Атомы Mn1 обозначены желтым, Mn2 – зеленым. Геликоид 4_1 из тетраэдров достраивает идущий вдоль $[001]$ симплициальный геликоид.

б). Кубический кристалл β -Mn как тетрагональная упаковка конгруэнтных копий геликоида, определяемого геликоидом $15/4 \cdot \{30/11(6+1)\}_{30^\circ}$. Проекция на плоскость (001).

Закключение.

Плотнейшие нерешетчатые упаковки шаров аппроксимируются (при дуализме с объединениями тетраэдров) статистическими разбиениями на простые (в каждой вершине 3 ребра) 14-гранники с 4, 5 и 6-угольными гранями. Дуальным к политопу $\{3,3,5\}$ является тетракоординированный политоп. $\{5,3,3\}$, который определяется той же системой корней H_4 и осуществляет разбиение S^3 на 120 додекаэдров. Геликоидальные подструктуры $\{5,3,3\}$ реализуются в упорядоченных структурах, в частности, в тетракоординированных водных каркасах газогидратов. Например, сборка стержней из тетракадекаэдров и додекаэдров с осями $12/5$ и $10/3$ определяет кристаллические структуры газогидратов I и II. Это означает возможность (и необходимость) применения полученных в данной работе результатов для широкого класса тетраэдрических и тетракоординированных упорядоченных структур: металлов, алмазоподобных пленок, газогидратов и т.п. [14, 15].

Конкретные результаты работы представлены в виде следующих выводов:

1. Соотношения между симметриями $30/11$ и $8/3$ позволили разбить симплициальный геликоида Коксетера $\{30/11(30)\}$ политопа $\{3,3,5\}$ на особые объединения тетраэдров $\{30/11(11)\}$ и $\{30/11(7)\}$, которые определяются группами $PSL_2(11)$ и $PSL_2(7)$ (и связанными с ними конструкциями алгебраической геометрии).

2. Система порождающих кластеров тетраэдрических структур [16] завершена строкой, в которой находится элементарно – подобный $\{30/11(11)\}$ полиэдр пустоты Z_{11} .

3. В политопе $\{3,3,5\}$, с коэффициентом упаковки 0.774, симплициальный геликоид Коксетера $\{30/11(30)\}$ достроен до 60-вершинного симплициального гелиоида $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}$.

4. Определен симплициальный 60-вершинный геликоид $15/4 \cdot \{30/11(5+2)\}_0$ из политопа $Sn-\{3,4,3\}_0$, который представляет собой основу для реализации в E^3 плотных упаковок шаров в гелиоиды.

5. ГЦК – решетка, с коэффициентом упаковки 0.7405, представляет собой квадратную решетку из непересекающихся гелиоидов $q(15/4) \cdot \{30/11(5+2)\}$, где – q дисклинационный квадруплет, трансформирующий $\{30/11(5+2)\}$ в объединение октаэдра и тетраэдра.

6. Плотная упаковка шаров двух радиусов реализуется в кристалле β -Mn (с коэффициентом упаковки 0.73) тетрагональная сборкой конгруэнтных копий гелиоида, который определяется гелиоидом $15/4 \cdot \{30/11(6+1)\}_{30^\circ}$.

7. В гелиоиде $q(15/4) \cdot \{30/11(5+2)\}$ из ГЦК-решетки центры октаэдров и середины ребер r принадлежат двум гелиоидам 4_1 , вершины которых образуют геликоид $8/3$. Рассмотренные в работе соотношения связи между симметриями $30/11$ и $8/3$ проявляются и в структуре β -Mn.

Автор выражает глубокую признательность М.И. Самойловичу и В.С. Крапошину за многолетний постоянный интерес к работе и стимулирующие обсуждения. Благодарит А.А. Реу за большую помощь в оформлении статьи и А.В. Лавренюка за построение рис. 6.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00740а) и программы ОХНМ РАН ОХ-06.

Список литературы

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: изд-во АН СССР, 1947. С. 237.
2. Бернал Дж. О роли геометрических факторов в структуре материи // Кристаллография, 1962. Т. 7. № 4. С. 507-519.
3. Коксетер Г.С.М. Введение в геометрию. М.: Наука, 1966. 648 с.
4. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. New York: Daurer, 1973. 321 p.
5. Коксетер Г.С.М., Мозер У.О. Порождающие элементы и определяющие соотношения дискретных групп. М.: Наука, 1980. 240 с.
6. Lord E.A., S. Ranganathan. Sphere packing helices and polytope {3,3,5} // Eur. Phys. J.D. 2000. P. 335-343.
7. Mosseri R., Vincenzo D.P.Di, Sadoc T.F., Brodsky M.H. Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. 1985. B. 32. № 6. P. 3974-4000.
8. Конвей Дж Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т. 1. М.: Мир, 1990. 415 с.
9. Nelson D.R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses // Phys. Rev. 1983. B 28. № 10. P. 5515-5535.
10. Nyman H., C.E. Carroll and B. G. Hyde. Rectilinear rods of face-sharing tetrahedra and the structure of β -Mn // Zeitschrift für Krist. 1991. P. 39-46.
11. O'Keeffe M., Sten Anderson. Rod packing and crystal chemistry // Acta Cryst. 1977. A 33. P. 914-923.
12. Sadoc J.F., N. Rivier Boerdijk-Coxeter helix and biological helices // Eur. Phys. J. 1999. B 12. P. 309-318.
13. Sadoc J.F, Rivier N. Hierarhy and disorder in noncrystalline structures // Phil. Mag. 1987. B 55. № 5. P. 537-573.
14. М.И. Самойлович, А.Л. Талис. A special class of simple 24-vertex polyhedra and tetrahedrally coordinated structures of gas hydrates. Acta Cryst. A, 2010. V. 66. P. 616-625.
15. 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.
16. А.Л. Талис. Симметрия тетракоординированных и тетраэдрических структур в рамках алгебраической геометрии. Дополнение к кн. А.В. Шубников, В.А. Копчик Симметрия в науке и искусстве. Институт компьютерных исследований. Москва-Ижевск, 2004. С. 413-481.
17. А.Л. Талис. Конструкции алгебраической геометрии как основа моделирования тетраэдрических и тетракоординированных упорядоченных структур // Сборник Трудов V Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках» Апатиты, Геологический ин-т КНЦ РАН, 2009. С. 56-64.
18. Щербак О.П. Волновые фронты и группы отражений // УМН. 1988. Т. 43. № 3. С. 125-160.
19. Yasushi I. Propogating local positional order in tetrahedrally bonded system // Acta cryst 1988. A 44. P. 987-998.
20. Zhaorong Huang; Sven Hovmoumlller. An octagonal quasicrystal structure model with 8/3 screw axes // Phil. Mag. Letters, 1991. № 2. P 83-88.

ОБ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ ФУЛЛЕРЕНАХ-ИЗОМЕРАХ

Шутов А.В.¹, Войтеховский Ю.Л.²

¹Владимирский государственный гуманитарный университет,
Владимир, a1981@mail.ru

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

Аннотация.

В работе доказан ряд новых результатов об изомерах икосаэдрических фуллеренов. Получена точная формула для числа изомеров. Также получена характеристика чисел вершин фуллеренов с заданным числом изомеров. Аналогичные результаты получены также для генераторов икосаэдрических фуллеренов.

Summary.

We prove some new results about isomers for icosahedral fullerenes. We prove exact formula for number of the isomers. We also obtain a characterization for numbers of vertices with given number of isomers. We also obtain similar results for generators of icosahedral fullerenes.

Фуллерены представляют собой интересные наноразмерные объекты. С точки зрения физики и химии, фуллерены – это специальные полиэдрические молекулы углерода. Однако, представляет также интерес и математическое изучение подобных объектов.

С точки зрения комбинаторной геометрии, фуллерен представляет собой простой выпуклый трехмерный многогранник, имеющий только пяти- и шестиугольные грани. Простота означает, что каждая вершина многогранника имеет степень три, то есть из каждой вершины выходит ровно три ребра. Среди фуллеренов наибольший интерес представляют так называемые икосаэдрические фуллерены, обладающие наибольшей возможной для фуллеренов группой симметрии. Это связано с тем, что соответствующие молекулы углерода потенциально являются наиболее стабильными. Проблема существования икосаэдрических фуллеренов решена в работах [1], [2].

Теорема 1. *Икосаэдрический фуллерен с числом вершин v существует тогда и только тогда, когда число вершин представимо в виде*

$$v = 20(h^2 + hk + k^2), \quad (1)$$

где h, k – целые числа, удовлетворяющие неравенствам

$$0 \leq k \leq h > 0. \quad (2)$$

Отметим, что каждому решению уравнения (1), удовлетворяющему условию (2), соответствует свой многогранник-фуллерен. Фуллерены с одинаковым числом вершин будем называть фуллеренами-изомерами.

Из условия (1) ясно, что естественной характеристикой для фуллеренов-изомеров является не число вершин v , а «нормированное» число вершин $v' = v/20$. Пусть $r(v')$ – число фуллеренов-изомеров с заданным «нормированным» числом вершин v' .

Чтобы сформулировать результаты о функции $r(v')$, введем некоторые обозначения. Согласно основной теореме арифметики, каждое натуральное число однозначно разлагается в произведение простых множителей. Рассмотрим такое разложение для v' , группируя простые множители в зависимости от остатка от деления на 3:

$$v' = 3^\alpha p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r} q_1^{\gamma_1} q_2^{\gamma_2} \dots q_s^{\gamma_s}$$

Здесь $p_1, \dots, p_s$ – простые числа, дающие остаток 1 при делении на 3, а $q_1, \dots, q_s$ – простые числа дающие остаток 2 при делении на 3.

Определим функцию $\rho(v')$ формулой

$$\rho(v') = (\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1),$$

если все числа $\gamma_1, \dots, \gamma_s$ четные. Если же хотя бы одно из этих чисел нечетно, то положим $\rho(v') = 0$. Отметим, что $\rho(mn) = \rho(m)\rho(n)$ в случае взаимно простых m, n .

Теорема 2. Число икосаэдрических фуллеренов-изомеров вычисляется по формуле:

$$r(v') = \begin{cases} \rho(v') / 2, & \text{если } v' \neq l^2, v' \neq 3l^2 \\ \rho(v') + 1 / 2, & \text{если } v' \neq l^2, v' \neq 3l^2 \end{cases}$$

для некоторого целого l .

Доказательство. Пусть $\tilde{r}(v')$ – число решений уравнения

$$v' = h^2 + hk + k^2 \quad (3)$$

в целых h, k . В книге [4] приводится формула $\tilde{r}(v') = 6\rho(v')$.

Далее заметим, что на множестве целочисленных решений уравнения (3) действует циклическая группа автоморфизмов порядка 6, порождаемая преобразованием $(h, k) \rightarrow (h + k, -h)$. Орбита решения относительно этой группы имеет вид:

$$(h, k) \rightarrow (h + k, -h) \rightarrow (k, -h - k) \rightarrow (-h, -k) \rightarrow (-h - k, h) \rightarrow (-k, h + k) \rightarrow (h, k).$$

Нетрудно видеть, что все точки данной орбиты различны и являются решениями уравнения (3). Более того, на каждой такой орбите находится ровно одна точка с условием

$$h \geq 0, k > 0 \quad (4)$$

Таким образом, мы доказали, что $\rho(v')$ есть в точности число целочисленных решений уравнения (3) с дополнительным условием (4). Для того чтобы перейти от условий (4) к условиям (2) заметим, что на множестве целочисленных решений уравнения (3) с условием (4) действует также преобразование

$$(h, k) \rightarrow (k, h)$$

Это преобразование говорит о том, что каждому решению, удовлетворяющему условиям (2) соответствует два решения, удовлетворяющих условию 4, кроме двух исключительных случаев, когда решению, удовлетворяющему условиям (2) соответствует только одно решение, удовлетворяющее условию 4. Эти исключительные решения имеют вид $(h, 0)$ и (h, h) . Ясно, что для $v' \neq l^2, v' \neq 3l^2$ исключительных решений существовать не может. Если же $v' = l^2$ или $v' = 3l^2$, то существует единственное исключительное решение. Таким образом, теорема 2 доказана.

Пусть U представляет собой множество всех чисел вида, где q_i – простые числа, дающие остаток 2 при делении на 3. Кроме того, будем считать, что $1 \in U$. Множество U представляет собой полугруппу с единицей относительно операции умножения. Кроме того, все числа из U имеют вид l^2 или $3l^2$ для некоторого целого l .

Теорема 3. *Существует ровно m икосаэдрических фуллеренов-изомеров с «нормированным» числом вершин v' тогда и только тогда, когда v' представимо в виде*

$$v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r} u,$$

где p_i – простые числа, дающие остаток 1 при делении на 3, $u \in U$, и либо

$$(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1) = 2m - 1,$$

либо

$$(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1) = 2m$$

Доказательство. В начале заметим, что из теоремы 2 и определения функции $\rho(v')$ следует, что $r(uv') = r(v')$ для всех $u \in U$. Следовательно, можно ограничиться случаем $u = 1$. Фактически нам нужно доказать, что при $(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1)$ равном $2m - 1$ или $2m$ число решений действительно равняется m . Это получается непосредственным вычислением по теореме 2 с использованием определения функции $\rho(v')$. При этом нужно учесть что $(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1) = 2m - 1$ тогда и только тогда, когда все β_i четные, то есть $v' = l^2$ или $v' = 3l^2$. Теорема 3 доказана.

Рассмотрим теперь несколько следствий теоремы 3 для малого числа изомеров.

Следствие 1. Существует ровно один икосаэдрический фуллерен с «нормированным» числом вершин v' тогда и только тогда, когда $v' \in U$, либо $v' = p_1 u, u \in U$.

Следствие 2. Существует ровно два икосаэдрических фуллерена-изомера с «нормированным» числом вершин v' тогда и только тогда, когда либо $v' = p_1 p_2 u$, либо $v' = p_1^2 u$, либо $v' = p_1^3 u$, $u \in U$.

Следствие 3. Существует ровно два икосаэдрических фуллерена-изомера с «нормированным» числом вершин v' тогда и только тогда, когда либо $v' = p_1^2 p_2 u$, либо $v' = p_1^4 u$, либо $v' = p_1^5 u$, $u \in U$.

Для доказательства следствий необходимо рассмотреть все возможные разложения на множители чисел 1-6 и применить к полученным разложениям теорему 3. Например, доказательство следствия 1 вытекает из того, что в случае $(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1) = 1$ все β_i должны быть равны нулю, а в случае $(\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) \dots (\beta_r + 1) = 2$ одно из β_i должно равняться единицы, а остальные по-прежнему должны быть нулями.

В работе [3] доказано, что во множестве икосаэдрических фуллеренов существуют бесконечные серии двух типов. Первая серия порождается преобразованием $(h, k) \rightarrow (th, tk)$, где t – произвольное натуральное число. Вторая серия порождается преобразованием $(h, k) \rightarrow (h + 2k, h - k)$. Фуллерен будем называть генератором, если его нельзя получить из более простых фуллеренов при помощи указанных преобразований. В [3] также доказано, что икосаэдрический фуллерен является генератором тогда и только тогда, когда h и k – взаимно простые числа, не сравнимые по модулю 3. Среди генераторов также имеются изомеры, то есть генераторы с одинаковым числом вершин. Обозначим через $r_0(v')$ число фуллеренов генераторов с «нормированным» числом вершин v' . Пары (h, k) со взаимно простыми h и k будем называть примитивными.

Теорема 4. Пусть $v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r}$, где p_i – простые числа, дающие остаток 1 при делении на 3. Тогда

$$r_0(v') = 2^{r-1}$$

В противном случае

$$r_0(v') = 0$$

Доказательство. Вначале докажем вторую часть теоремы. Непосредственным вычислением в кольце вычетов $Z/3Z$ проверяем, что h и k не сравнимы по модулю 3 тогда и только тогда, когда $h^2 + hk + k^2$ дает остаток 1 при делении на 3. Таким образом, если v' делится на 3, то генераторов существовать не может. Пусть теперь $v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r} q_1^{\gamma_1} q_2^{\gamma_2} \dots q_s^{\gamma_s}$. Если хотя

бы одно из γ_i нечетно, то из теоремы 2 следует, что $r(v') = 0$. Очевидно, что и $r_0(v') = 0$. Пусть теперь $v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r} u'$, где $u' = q_1^{2\gamma_1} q_2^{2\gamma_2} \dots q_s^{2\gamma_s}$. Пусть $v'' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_r^{\beta_r}$, $u'' = q_1^{\gamma_1} q_2^{\gamma_2} \dots q_s^{\gamma_s}$. Пусть теперь (h, k) – какое-либо решение уравнения $v'' = h^2 + hk + k^2$ с условиями (2). Тогда (hu'', ku'') является решением уравнения (3) с условием (2). Ясно, что это решение не является примитивным. Таким образом, мы построили $r(v'')$ непримитивных решений. Однако, из теоремы 2 легко следует, что $r(v') = r(v'')$. Таким образом, все решения непримитивны и вновь $r(v') = 0$. Вторая часть теоремы доказана.

Перейдем к доказательству первой части. Пусть теперь. Пусть $\rho_0(v')$ – число примитивных целых решений уравнения (3) с ограничением (4). Учитывая, что решения $(h, 0)$ и (h, h) непримитивны, а v' не делится на 3 и, действуя как в доказательстве теоремы 2, получим, что

$$r_0(v') = \rho_0(v') / 2$$

Рассмотрим случай $r = 1$. Тогда $v' = p_1^{\beta_1}$. Заметим, что каждому решению (h, k) уравнения $p_1^{\beta_1-2} = h^2 + hk + k^2$ с условием (4) соответствует непримитивное решение $(p_1 h, p_1 k)$ уравнения $p_1^{\beta_1} = h^2 + hk + k^2$, также удовлетворяющее условию (4). Обратно, если (h, k) – непримитивное решение уравнения $p_1^{\beta_1} = h^2 + hk + k^2$, удовлетворяющее условию (4), то h и k должны делиться на p_1 и $(h/p_1, k/p_1)$ – решение уравнения $p_1^{\beta_1-2} = h^2 + hk + k^2$, также удовлетворяющее условию (4). Таким образом, мы получили, что

$$\rho_0(p_1^{\beta_1}) = \rho(p_1^{\beta_1}) - \rho(p_1^{\beta_1-2})$$

Вычисляя значения функции $\rho(p_1^{\beta_1})$ и $\rho(p_1^{\beta_1-2})$, находим, что, а значит $r_0(p_1^{\beta_1}) = 1$.

Пусть теперь $r = 2$ и $v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2}$. Действуя аналогично предыдущему рассуждению, получим

$$\rho_0(p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2}) = \rho(p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2}) - \rho(p_1^{\beta_1-2} p_2^{\beta_2}) - \rho(p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2-2}) + \rho(p_1^{\beta_1-2} p_2^{\beta_2-2})$$

Подставляя значения функции ρ , находим

$$\rho_0(p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2}) = (\beta_1 + 1)(\beta_2 + 1) - (\beta_1 - 1)(\beta_2 + 1) - (\beta_1 + 1)(\beta_2 - 1) + (\beta_1 - 1)(\beta_2 - 1)$$

Раскрывая скобки, находим, $\rho_0(p_1^{\beta_1}) = 4$, а значит $r_0(p_1^{\beta_1}) = 2$.

Перейдем теперь к рассмотрению общего случая. Рассуждая аналогично предыдущему, но с использованием формулы включения-исключения, с учетом формулы для ρ , получаем

$$\rho_0(v') = \sum_{(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r), \varepsilon_i = \pm 1} (-1)^{a(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r)} \prod_{i=1}^r (\beta_i + \varepsilon_i),$$

где $a(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r) = 0$ если четное число ε_i равно -1, и $a(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r) = 1$, в противном случае. Остается доказать, что выражение

$$S(\beta_1, \dots, \beta_r) = \sum_{(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r), \varepsilon_i = \pm 1} (-1)^{a(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r)} \prod_{i=1}^r (\beta_i + \varepsilon_i)$$

равно 2^r для всех возможных наборов $(\beta_1, \dots, \beta_r)$. Доказательство проведем индукцией по r . Для $r = 1$ и $r = 2$ утверждение проверяется непосредственно. Рассмотрим переход $r - 1 \rightarrow r$. В формуле для $S(\beta_1, \dots, \beta_r)$ отдельно соберем слагаемые, содержащие множитель $(\beta_r + 1)$ и вынесем этот множитель за скобки. В оставшейся части суммы вынесем за скобки множитель. Получим

$$S(\beta_1, \dots, \beta_r) = (\beta_r + 1)S(\beta_1, \dots, \beta_{r-1}) - (\beta_r - 1)S(\beta_1, \dots, \beta_{r-1}),$$

откуда выводим

$$S(\beta_1, \dots, \beta_r) = 2S(\beta_1, \dots, \beta_{r-1})$$

Учитывая предположение индукции, получаем требуемый результат.

Таким образом, теорема 4 полностью доказана.

Теорема 5. Если $m \neq 2^r$, $r \geq 0$ — целое, то число изомеров-генераторов с «нормированным» числом вершин v' не может быть равно m ни для какого «нормированного» числа вершин v' . Если же $m = 2^r$, то число изомеров-генераторов с «нормированным» числом вершин v' равно m тогда и только тогда, когда v' представимо в виде

$$v' = p_1^{\beta_1} p_2^{\beta_2} \dots p_{r+1}^{\beta_{r+1}}$$

Доказательство получается непосредственным применением предыдущей теоремы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №08-01-00326).

Список литературы

1. Caspar D.L.D., Klug A. Cold Spring Harbor Symp. // Quant. Biol. 1962. V. 27. P 1
2. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 1113–1127.
3. Войтеховский Ю.Л., Ярыгин О.Н. Теоретико-числовой подход к исследованию икосаэдрических фуллеренов // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента. Матер. I научн. конф. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 3–4 дек. 2002 г. Сыктывкар: Гепринт, 2002. С. 30–32.
4. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990.

СИММЕТРИИ ПОДОБИЯ КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Шутов А.В.¹, Малеев А.В.¹

¹Владимирский государственный гуманитарный университет,
Владимир, a1981@mail.ru

Аннотация.

Теория симметрии является одной из основных концепций кристаллографии. В работе обсуждается одно из возможных обобщений данной теории – теория самоподобий. Множество всех самоподобий не является группой, однако образует полугруппу. Наиболее интересным является случай квазипериодических структур. Мы показываем, что существует две различных теории самоподобий для квазипериодических структур: для квазипериодических точечных множеств (модельных множеств), а также для квазипериодических разбиений с фрактальными границами. В обоих случаях мы приводим ряд новых результатов и гипотез.

Summary.

Theory of symmetry is one of the basic concepts of crystallography. In the report we discuss one of possible generalizations of this theory: theory of self-similarities. The set of all self-similarities is not a group, but we can show that this set is a semigroup. The most interesting case is the case of quasiperiodic structures. We show that there are two different theories: for quasiperiodic point sets (model sets) and for quasiperiodic tilings with fractal boundaries. In both cases we represent some new results and conjectures.

Одной из основных частей кристаллографии является теория симметрии кристаллических структур. Данная теория базируется на представлении кристаллов в виде определенных математических моделей. В качестве таких моделей могут выступать системы точек определенного вида ((r, R) -системы Делоне), упаковки, а также разбиения (разбиения Вороного-Дирихле и их обобщения, L -разбиения и т.д.). Соответственно, построение теории симметрии кристаллов сводится к нахождению возможных симметрий для их математических моделей. Напомним, что преобразование g некоторой структуры M называется симметрией, если оно переводит эту структуру в точности на себя, то есть если выполняется равенство $g(M)=M$. Из приведенного определения немедленно вытекает, что множество симметрий любого объекта образует группу. Группы симметрии кристаллов называют кристаллографическими группами.

Главное свойство любой кристаллической структуры – периодичность. Из этого свойства вытекает, что любая кристаллографическая группа содержит в себе подгруппу параллельных переносов (трансляций), изоморф-

ную решетке, размерность которой равна размерности объемлющего пространства. Факторгруппа кристаллографической группы по ее подгруппе трансляций конечна. Приведенное ограничение является очень сильным и, в принципе, позволяет перечислить все кристаллографические группы при фиксированной размерности (можно доказать, что их число конечно). В наиболее важных для кристаллографии случаях $n=2$ и $n=3$ все кристаллографические группы были найдены в работах Шенфлиса и Федорова [11]. Эти работы лежат в основе всей современной кристаллографии. Основы многомерной теории симметрии были заложены в работах Бибербаха [2], [3]. На сегодняшний день кристаллографические группы перечислены в размерностях, не превосходящих шести [6].

В настоящее время известно, что периодичность не является необходимым условием существования дальнего атомного порядка. Упорядоченные структуры, отличные от кристаллов впервые обнаружили в 1984 году Шехтман, Блех, Гратиа и Кан [7] которые сообщили о наблюдении необычных картин дифракции электронов в быстроохлажденных сплавах $\text{Al}_{0,86}\text{Mn}_{0,14}$. Данная дифракционная картина содержала брэгговские пики, и имела ось симметрии десятого порядка, несовместимую с периодичностью. Дальнейший анализ показал, что структура данного сплава имеет точечную группу симметрии, совпадающую с группой симметрии икосаэдра, которая не является кристаллографической. В дальнейшем было открыто большое число веществ с подобными свойствами. Эти вещества были названы квазикристаллами.

В качестве моделей квазикристаллов могут выступать квазипериодические точечные системы и квазипериодические разбиения. Наиболее распространенный метод построения квазипериодических точечных систем получил название метода «среза и проекции». Соответствующие точечные системы получили название модельных множеств (model sets). Данный метод предполагает построение квазипериодической структуры при помощи проектирования периодической структуры из пространства более высокой размерности. Рассмотрим диаграмму

$$\begin{array}{c} R^n \xleftarrow{\pi_1} R^d \times G \xrightarrow{\pi_2} G \\ \cup \\ \tilde{L} \end{array},$$

в которой R^n – обычное евклидово пространство (*физическое пространство*), G – локально компактная абелева группа (*фазовое пространство*), π_1 и π_2 – отображения проектирования на них, $\tilde{L} \subset R^n \times G$ – обобщенная решетка, т.е. такая дискретная подгруппа в *гиперпространстве* $R^n \times G$, что факторгруппа

$R^n \times G / \mathbb{L}$ компактна. Предполагается, что π_1 относительно $\mathbb{L}$ взаимно однозначно, а $\pi_2(\mathbb{L})$ плотно в G . Обозначим $L = \pi_1(\mathbb{L})$ множество точек – проекций узлов решетки $\mathbb{L}$ в физическом пространстве. Так как π_1 для решетки обратимо, можно определить отображение

$$^* : L \rightarrow G : \mapsto \pi_2 \left(\pi_1|_L^{-1}(x) \right)$$

Непустое компактное подмножество $W \subset G$, которое называют окном, определяет соответствующее *модельное множество*:

$$\Lambda(W) = \left\{ \pi_1(x) \mid x \in \tilde{L}, \pi_2(x) \in W \right\} = \left\{ u \in L \mid u^* \in W \right\}.$$

Во многих случаях в качестве фазового пространства также выступает эвклидово пространство R^m , а в качестве обобщенной решетки $\mathbb{L}$ – обычная решетка.

Модельные множества являются непериодическими и их группы симметрий являются конечными. Однако нетрудно показать, что существует модельное множество, обладающее поворотной симметрией любого наперед заданного порядка. Это следует из того, что n -мерная целочисленная решетка Z^n обладает поворотной симметрией порядка n относительно главной диагонали единичного куба, то есть относительно направления $(1, 1, \dots, 1)$. Тем не менее, при фиксированных физическом и фазовом пространствах возможно только конечное число различных групп симметрии модельных множеств. Более того, если фазовое пространство эвклидово, то группа симметрии соответствующих модельных множеств является подгруппой кристаллографической группы размерности $n+m$. В настоящее время получена полная классификация групп симметрий модельных множеств в случае $m=n=2$ [1]. Дальнейшую классификацию затрудняет огромное число многомерных кристаллографических групп (в пятимерном пространстве их 222018, в шести-мерном – 28927922).

Еще со времен Федорова кристаллографы задумывались о различных обобщениях понятия симметрии. В качестве вариантов таких обобщений рассматривались антисимметрия и цветная симметрия. Другие обобщения основаны на использовании преобразований, более общих, чем движения: преобразований подобия и аффинных преобразований. Однако такие преобразования обычно рассматривались не для точечных систем или разбиений, а для различных спиральных структур. Целью данной работы будет изучение преобразований подобия в случаях дискретных точечных систем и разбиений.

Преобразование подобия g некоторой (r, R) -системы точек Делоне M называется самоподобием, если оно переводит эту структуру в себя, то есть если выполняется включение $g(M) \subseteq M$. Отметим, что симметрии являются частным случаем самоподобий. Однако легко видеть, что могут существо-

вать самоподобия, отличные от симметрий. Например, для квадратной и гексагональной решетки гомотетия с центром в начале координат и коэффициентом подобия, равным двум является самоподобием.

Из приведенного примера уже видно, что в общем случае множество всех самоподобий точечной системы не образует группу, так как если g – самоподобие, отличное от движения, то обратное преобразование g^{-1} уже не является самоподобием. Таким образом, множество всех самоподобий обычно не является группой. Тем не менее, для самоподобий выполнена аксиома ассоциативности. Кроме того, тождественное преобразование и композиция самоподобий являются самоподобиями. Это означает, что алгебраически множество всех самоподобий является полугруппой.

Рассмотрим самоподобия модельных множеств. В этом случае обычно существует огромное количество самоподобий с различными коэффициентами. В частности для модельного множества, образованного вершинами разбиения Пенроуза можно построить бесконечное семейство самоподобий, коэффициенты которых имеют вид $\lambda = j + k\tau$, где j и k целые, $2k - j + 1$ делится на пять и $j + k\tau' \in (-\tau/2, 1)$ [5]. Здесь $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ – золотое сечение и $\tau' = (1 - \sqrt{5})/2$. В общем случае многочисленные примеры самоподобий для модельных множеств построены в работе [4]. Однако известно, что конструкция упомянутой работы строит не все самоподобия. Более того, в настоящее время не известно ни одного модельного множества, для которого получено строгое описание всей полугруппы самоподобий.

Интересной является проблема обнаружения самоподобий в реальном физическом эксперименте. Стандартным способом изучения симметрий является изучение дифракционной картины точечной системы. Впервые связь самоподобий с дифракционной картиной модельного множества была рассмотрена в работе [8] на примере конкретного двумерного модельного множества, связанного с хорошо известным квазипериодическим разбиением Роза. В дальнейшем результаты были обобщены авторами данной работы на случай дифракции точечных систем, связанных с обобщенными разбиениями Роза. Исследование показало, что каждое самоподобие исходного модельного множества порождает самоподобие спектра дифракционной картины. Однако для дифракционного спектра преобразование, обратное самоподобию, также является самоподобием. Иными словами, множество самоподобий дифракционной картины образует группу. Геометрически это приводит к появлению на дифракционной картине спиралей, на которых расположены брэгговские пики (рис. 1). Интенсивность этих пиков убывает по мере приближения к центру спирали и возрастает по мере удаления от центра. К сожалению, можно показать, что множество самоподобий дифракционной картины может быть существенно больше, чем множество самоподобий исходного модельного множества. Это связано с тем, что расположение

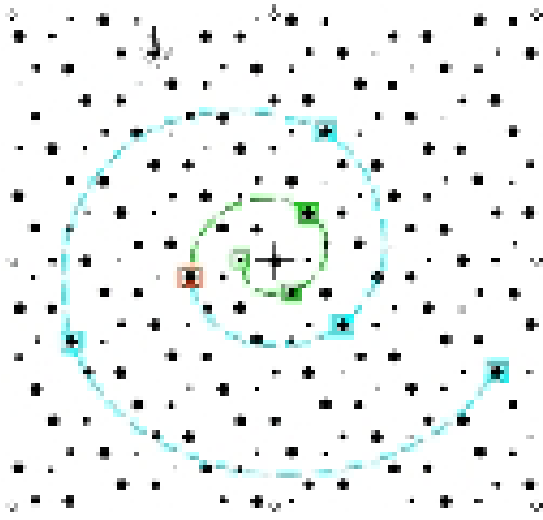


Рис. 1. Дифракционная картина модельного множества и одна из самоподобных спиралей, содержащей дифракционные пики.

брэгговских пиков (в отличие от их интенсивностей) определяется только физическим и фазовым пространствами и соответствующими проекциями и не зависит от выбора окна.

Задача переноса определения самоподобий с точечных систем на разбиения является нетривиальной. На наш взгляд, наилучшим является следующее определение. Преобразование подобия g называется самоподобием разбиения Til , если оно отображает множество границ данного разбиения в себя. Вновь ясно, что каждая симметрия разбиения является самоподобием. Правильные разбиения плоскости на квадраты и треугольники

обладают нетривиальными самоподобиями, например гомотетией с центром в начале координат и коэффициентом 2. Множество всех самоподобий вновь образует полугруппу. На рисунке 2 изображен пример конструкции квазипериодического разбиения, также обладающего самоподобием с коэффициентом 2.

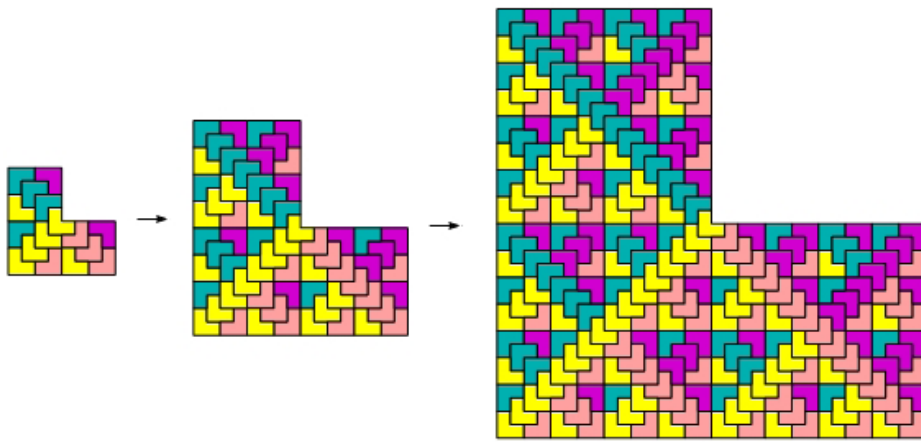


Рис. 2 Квазипериодическое разбиение, обладающее самоподобием с коэффициентом 2.

Интересным является тот факт, что коэффициент подобия для самоподобий квазипериодических разбиений может быть иррациональным числом. В этом случае соответствующее квазипериодическое разбиение должно иметь фрактальные границы. Примером такого разбиения является квазипериодическое разбиение Розы, изображенное на рисунке 3. В частности, можно показать, что оно обладает самоподобием, описываемым преобразованием комплексной плоскости $z \rightarrow \beta z$, где β – комплексный корень кубического уравнения $x^3 + x^2 + x = 1$.

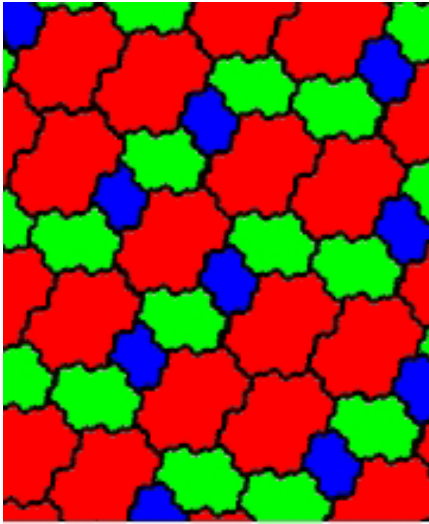


Рис. 3. Квазипериодическое разбиение Розы.

В общем случае можно показать, что иррациональное число является коэффициентом подобия некоторого самоподобия некоторого квазипериодического разбиения тогда и только тогда, когда оно является так называемым числом Перрона, то есть является корнем алгебраического уравнения с целыми коэффициентами, превосходящим по модулю все остальные корни того же уравнения (кроме своего комплексно сопряженного в случае комплексного корня).

Теория самоподобий для разбиения Розы построена в работах [9], [10]. В настоящее время ряд результатов указанных работ обобщен авторами на случай обобщенных разбиений Розы.

В результате исследования были получены следующие результаты:

- Множество возможных коэффициентов подобия имеет вид $\pm\beta^n$, где β – минимальный (по модулю) коэффициент подобия;
- Множество образующих полугруппы самоподобий бесконечно;
- Множество центров самоподобий всюду плотно. Более того, в сколь угодно малой окрестности любой точки существует центр самоподобия, поворачивающего плоскость на угол, сколь угодно близкий к любому наперед заданному углу;
- Множество центров самоподобий с фиксированным коэффициентом либо конечно, либо образует систему Делоне.

Отметим, что первое из перечисленных свойств резко отличает теорию самоподобий квазипериодических разбиений с фрактальными границами от теории самоподобий модельных множеств.

Тем не менее, изучение самоподобий разбиений может быть частично сведено к изучению самоподобий точечных систем. Дело в том, что фрактальные границы могут быть получены при помощи итераций некоторых ломаных (аналогично знаменитой конструкции фрактальной кривой Коха). Вершины ломаной, полученной при итерации порядка n образуют квазипериодическое точечное множество. Самоподобия квазипериодического разбиения являются так же и самоподобиями полученного точечного множества. Оказывается, что для достаточно больших n верно и обратное: самоподобия точечного множества являются самоподобиями квазипериодического разбиения. Отметим, что получаемые точечные множества не являются, вообще говоря, модельными множествами. Однако они представляют собой объединения конечного числа модельных множеств (с разными окнами) сдвинутых относительно друг друга. Это позволяет искать в явном виде их самоподобия, а значит и самоподобия квазипериодических разбиений.

В работе [9] на примере квазипериодического разбиения Розы было показано, что самоподобия также могут быть использованы для построения квазипериодических разбиений. В частности, тайл квазипериодического разбиения Розы может быть получен как замыкание множества центров подобия всех преобразований некоторой полугруппы подобий, порожденной двумя образующими. Аналогичная конструкция, включающая полугруппу с тремя образующими, строит участок фрактальной границы. Множество всех границ разбиения строится как орбита этого фрактального участка относительно упомянутой полугруппы подобий с двумя образующими.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-02-00576, №08-01-00326).

Список литературы

1. Artamonov V.A., Sanchez S. Remarks on symmetries of 2D quasicrystals // Proceedings of the Conference on Computational and Mathematical Methods in Science and Engineering (CMMSE-2006) (Spain, September 21–25, 2006), Univ. Rey Juan Carlos, Madrid, 2006. P. 59-50.
2. Bieberbach L. Ober die Bewegungsgruppen der Euklidischen Raume // I, Math. Ann. 70 (1911). P. 297-336.
3. Bieberbach L. Ober die Bewegungsgruppen der Euklidischen Raume. II // Math. Ann. 72 (1912), 400-412.
4. Cotfas N. On the self-similarities of a model set // Journal of Physics A: Mathematical and General 32 (1999). L165-L168.
5. Cotfas N. On the self-similarities of the rhombic Penrose tilings // 11th International Conference «Symmetry Methods in Physics», Prague, June 21-24, 2004. Eds. C. Burdik, O. Navratil and S. Posta.
6. Plesken W., Schulz T. Counting crystallographic groups in low dimensions // Experiment. Math. 9:3 (2000). P. 407-411.
7. Shechtman D et al. // Phys. Rev. Lett. 53 (1984), 1951-1953.
8. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Дифракция на двумерном квазипериодическом разбиении Розы // Кристаллография, 2008. Т. 53, 5. С. 779-787.
9. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Построение двумерного квазипериодического разбиения Розы с помощью преобразований подобия // Кристаллография, 2009. Т. 54, 3. С. 389-399.
10. Журавлев В.Г., Малеев А.В. Симметрия подобия двумерного квазипериодического разбиения Розы // Кристаллография, 2009. Т. 54, 3. С. 400-409.
11. Федоров Е.С. Симметрия и структура кристаллов. Издательство АН СССР, 1949. 632 с.

НЕПРЕРЫВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ТРЕХ СФЕРИЧЕСКИХ УПАКОВАННЫХ СТРУКТУР: ПРОСТАЯ, ОБЪЁМНОЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ И ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКАЯ РЕШЕТКА

Тэсима Е.¹, Мацумото Т.^{1,2}

¹ AIST (Государственный Институт передовых промышленных наук и технологий),
Цукуба, Япония, yoshinori.teshima@aist.go.jp

² Университет Канацава (почетный профессор), Канацава, Япония

Аннотация.

Мы демонстрируем существование непрерывной деформации трех сферических упаковок, соответствующих простой кубической, объёмноцентрированной кубической и гранецентрированной кубической решетки. Вследствие непрерывной деформации каждая сфера контактирует минимум с шестью сферами, а вся структура поддерживает структуру упаковки. Подробно описываются изменения в плотности упаковки, числе контактов и пространственной группе в процессе деформации.

Введение.

Впервые сведения о трех сферических упаковках, соответствующих простой кубической (ПК) решетке, объёмноцентрированной кубической (ОЦК) решетке и гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке, появились в учебниках химии для вузов.

Сферическая упаковка, соответствующая ПК решетке обладает следующими свойствами: плотность упаковки равна примерно 0.52, число контактов (с окружающими сферами) – 6, а пространственная группа $Pm\bar{3}m$. Сферическая упаковка, соответствующая ОЦК решетке, обладает следующими свойствами: плотность упаковки равна примерно 0.68, число контактов – 8, а пространственная группа – $Im\bar{3}m$. Сферическая упаковка, соответствующая ГЦК решетке, обладает следующими свойствами: плотность упаковки равна примерно 0.74, число контактов – 12, а пространственная группа $Fm\bar{3}m$.

Все три структуры укладываются в кубическую систему, а принадлежат к различным пространственным группам. В последних статьях, по видимому, не было информации о непрерывной деформации этих трех сферически упакованных структур.

ГЦК сферическая упаковка – это одна из многослойных структур гексагональной решетки.

Кеплер пришел к заключению «Многослойность гексагональной решетки является наиболее плотной упаковкой равных сфер» в 1611 г. Гаусс доказал это заключение в условиях периодической укладки в 1831 г. Хейлз доказал это заключение в общих условиях в 1998 г. Таким образом, ГЦК решетка – это одна из наиболее плотных структур сферической упаковки.

Каждый слой упаковки гексагональной решетки принадлежит трем видам положения: А-, В- или С. Упаковка ГЦК структуры описывается как непрерывная последовательность (...АВСАВСАВСАВС...); это называется

упаковкой АВС. В обычных университетских учебниках физики твердого тела имеется информация о том, что ГЦК сферическая упаковка создается с помощью упаковки АВС.

ПК и ОЦК сферические упаковки также являются упаковками АВС.

Каждую из ПК и ОЦК сферических упаковок можно рассматривать также как и упаковку АВС гексагональной решетки. Это – неизвестный для общественности факт, но мы можем подтвердить это путем классификации положения сфер, проектируемых на плоскость, расположенную по нормали к направлению $\langle 111 \rangle$. Положения, принадлежащие к различным высотам, являются положениями А-, В- или С. В ГЦК сферической упаковке гексагональная решетка состоит из взаимо контактирующих сфер. Но, в ПК и ОЦК сферической упаковке сферы в гексагональной решетке отстоят друг от друга на постоянном расстоянии.

Интуитивное объяснение непрерывной деформации.

В настоящее время, все три сферически упакованные структуры обладают общим свойством – многослойность гексагональной решетки. Таким образом, получается, что можно всесторонне описать все три структуры. В конечном итоге, мы обнаружили существование непрерывной деформации трех сферических упаковок.

Далее предлагается интуитивное объяснение. Начиная с гранецентрированной кубической решетки, установите расстояние между сферами в каждом слое немного больше. Сейчас, число контактов каждой сферы меняется от 12 до нуля. Если сжимать структуру по направлению укладки, пока слои не придут в соприкосновение, вся структура будет опять наследовать структуру упаковки.

Изменения в плотности упаковки, числе контактов и пространственной группе в процессе деформации.

Мы исследовали изменения в плотности упаковки, числе контактов и пространственной группе в процессе деформации. Было успешно подсчитано точное выражение плотности упаковки. В своем докладе я приведу этому более подробное описание.

Нехарактеристические орбиты.

В кристаллографии существует нерешенная проблема – нахождение нехарактеристических G-орбит для любой пространственной группы в трехмерном пространстве. В двумерном пространстве было получено общее решение для плоскостных групп [1].

Но в трехмерном пространстве данная задача была частично решена, но решение ограничивалось одним и тем же семейством кристаллов [2].

При непрерывной деформации пространственная группа $R\bar{3}m$ сменяется другими пространственными группами $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$, которые обладают более высокой симметрией, чем $R\bar{3}m$.

$Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$ находятся в кубической системе, но $R\bar{3}m$ – в тригональной системе. Следовательно, это – пример нехарактеристических орбит, которые распространяются на различные семейства кристаллов. Это – теоретическое значение данной работы.

Список литературы

1. Matsumoto T., Wondratschek H. The non-characteristic G-orbits of the plane groups, Z.Kristallogr. 1987. V. 179. P. 7-30.
2. Engel P., Matsumoto T., Steinmann G., Wondratschek H. The non-characteristic orbits of the space groups. Suppl.Issue Nr.1, Z.Kristallogr. Munchen: R. Oldenbourg GmbH, 1984. P 1-218.

CONTINUOUS DEFORMATION EXTENDING OVER THREE SPHERE PACKING STRUCTURES: SIMPLE, BODY-CENTRED AND FACE-CENTRED CUBIC LATTICE

Teshima Y.¹, Matsumoto T.^{1,2}

¹ AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), Tsukuba, Japan, yoshinori.teshima@aist.go.jp

² Kanazawa University (Emeritus Professor), Kanazawa, Japan

Summary.

We show the existence of a continuous deformation extending over three sphere packings corresponding to simple cubic lattice, body-centred cubic lattice and face-centred cubic lattice. Throughout the continuous deformation, each sphere makes contact with at least six spheres, and the entire structure sustains a packing structure. The changes in packing density, contact number and space group under the deformation process are explained in detail.

Introduction.

Three sphere packings corresponding to simple cubic (SC) lattice, body-centred cubic (BCC) lattice and face-centred cubic (FCC) lattice first appear in the textbook of high-school chemistry.

The sphere packing corresponding to SC-lattice has properties: the packing density is about 0.52, the contact number (with surrounding spheres) is 6, and the space group is $Pm\bar{3}m$. The sphere packing corresponding to BCC-lattice has properties: the packing density is about 0.68, the contact number is 8, and the space group is $Im\bar{3}m$.

The sphere packing corresponding to FCC-lattice has properties: the packing density is about 0.74, the contact number is 12, and the space group is $Fm\bar{3}m$.

All three structures are in the cubic system but belong to the different space groups. Continuous deformation extending over these three sphere packing structures seems have never reported in the past papers.

FCC-sphere packing is one of layer stacking structures of hexagonal lattice.

Kepler conjectured «Layer stacking of hexagonal lattice is the densest packing of equal spheres» in 1611. Gauss proved it under the periodic packing in 1831. Hales proved it under the general condition in 1998. Thus FCC is one of the densest sphere packing structures.

Each layer of hexagonal lattice stacking belongs three kinds of position: A-, B-, or C-site. The stacking of FCC structure is described as the infinite sequence

(...ABCABCABC...) and this is called ABC-stacking. Standard textbooks of solid state physics in university include the fact the FCC-sphere packing is constructed by the ABC-stacking.

SC- and BCC-sphere packings are also ABC-stacking.

Each of SC- and BCC-sphere packings can be regarded as the ABC-stacking of hexagonal lattice too. This is an unfamiliar fact to the public but we can confirm the fact by classifying the positions of spheres projected to the plane normal to a $\langle 111 \rangle$ -direction. Positions belonging to different heights are classified into A-, B-, or C-site. In FCC-sphere packing, a hexagonal lattice is consist of mutually contacted spheres. But in SC- and BCC-sphere packing, spheres in a hexagonal lattice are separated at regular intervals.

Intuitive explanation for the continuous deformation.

Now all three sphere packing structures have a common property, that is, layer stackings of hexagonal lattice. Therefore, it might be possible that three structures are described comprehensively. Finally, we found the existence of a continuous deformation extending over three sphere packings.

An intuitive explanation is given as follows. Starting from FCC, make distance of spheres in each layer a little larger. At the moment, contact number of each sphere changes from 12 to zero. If we compress the structure along stacking direction until layers are contact, the entire structure sustains a packing structure again.

Changes in packing density, contact number and space group under the deformation process.

We investigated changes in packing density, contact number and space group under the deformation process. An exact expression for the packing density was successfully calculated. We will explain the details in my talk.

The Non-characteristic Orbits.

There is an unsolved problem in crystallography, that is, «Find all non-characteristic G-orbits for any space group in 3D». In two-dimensional space, general solution for plane groups was obtained [1].

But in three-dimensional space, the problem was partly solved but the solution was limited into the same crystal family [2].

During the continuous deformation, the space group $R\bar{3}m$, changes to other space groups $Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$ which have higher symmetry than $R\bar{3}m$.

$Fm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$ are in the cubic system but $R\bar{3}m$ is in the trigonal system. Therefore, this is an example of non-characteristic orbits which extend over the different crystal family. This is the theoretical significance of the present work .

References

1. Matsumoto T., Wondratschek H. The non-characteristic G-orbits of the plane groups, Z.Kristallogr. 1987. V 179. P 7-30.
2. Engel P., Matsumoto T., Steinmann G., Wondratschek H. The non-characteristic orbits of the space groups. Suppl.Issue Nr.1, Z.Kristallogr. Munchen: R. Oldenbourg GmbH, 1984. P 1-218.

СОЗДАНИЕ ТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ИЗ МИРА МАТЕМАТИКИ И ДРУГИХ НАУК

**Тэсима Е. ¹, Фуджийоши М. ², Икегами Ю. ^{1,3}, Канеко Т. ⁴,
Мацуока А. ⁵, Накано Ц. ¹, Огава Т. ^{1,6}, Ооучи С. ⁴,
Танака А. ¹, Ватанабе Я. ^{1,3}, Ямазава К. ³**

¹ AIST (Государственный Институт передовых промышленных наук и технологий), Цукуба, Япония, yoshinori.teshima@aist.go.jp

² Национальный центр для сдачи вступительных экзаменов в университет, Токио, Япония

³ RIKEN Институт передовых наук (ASI), Сайтама, Япония

⁴ Государственный Институт Особого Образования, Канагава, Япония

⁵ Niigata University, Niigata, Japan

⁶ Университет Цукуба (почетный профессор), Цукуба, Япония

Аннотация.

Составлены точные модели математически определенных кривых поверхностей и полиэдров. Получены данные о точной форме с использованием персонального компьютера (ПК) и математического или автоматизированного программного обеспечения для проектирования (CAD). Затем, модели строились с помощью послойной технологии, которая удачно подходит для кривых поверхностей. Данный метод проявляет гибкость в том, что параметры уравнения и масштаб модели можно с легкостью изменить. Для моделей полиэдров мы использовали вместе с послойными технологиями и деревянные макеты.

Введение.

В прошлом проводилось систематическое исследование развития трехмерных (3D) математических моделей в Германии, которое было начато примерно в 1870 году [1]. Данное исследование требовало участия целого ряда лучших математиков в тесном сотрудничестве с высококвалифицированными работниками. Они разработали множество прекрасных моделей, но после прекращения их производства в наши дни встретить их – большая редкость.

Мы являемся участниками проекта «Исследование путем выявления трехмерных объектов инвалидов по зрению и разработка трехмерных обучающих материалов», начатого в Японии в 2006 [2, 3]. Одной из основных целей нашей работы является разработка обучающих материалов для обогащения тактильного мира слепых. Многие модели уже тогда продвинулись достаточно далеко.

Времена изменились. Ситуация сегодня совершенно отличается от 1870 г. Теперь, мы можем создавать математические модели без помощи лучших математиков и высококвалифицированных рабочих. В данной статье мы

опишем наши трехмерные модели математически определенных кривых поверхностей и полиэдров.

Модели колец, рогов и осевых торов.

Рассмотрим простой тор, который представляет собой поверхность с отверстием. Примем d за радиус от центра отверстия $(0,0,0)$ до центра тубы тора, а r – за радиус тубы. Имеется три типа торов в зависимости от относительных значений d и r . При $r < d$ мы имеем дело с кольцевым тором; если $r = d$ – с роговым тором, который является направленным по касательной к самому себе в точке $(0,0,0)$; и при $r > d$ – с самопересекающимся осевым тором.

Мы создали семь типов торов, которые включают в себя три вида кольцевых торов, один вид рогового тора и три вида осевых торов. Также была создана пара двух равноразделенных моделей для каждой из семи моделей. Данные модели используются для систематического и интуитивного изучения трех видов торов [3].

Модели поверхности типа «хула-хуп».

Роговой тор и осевой тор не имеют отверстий. Указанные выше три вида торов рассматриваются как локусы кругового движения окружности, которая является перпендикулярной к горизонтальной плоскости. Если мы изогнем перпендикулярный круг назад на 45° , в центре локуса кругового движения появится отверстие, не смотря на то, что относительный размер $r > d$. Такая поверхность называется поверхностью типа «хула-хуп» [4].

Если мы рассматриваем полукруговое движение (180°) наклонного круга, то мы получим интересные модели, являющиеся парой зеркальных изображений.

Модели Богемского купола.

Мы продолжаем рассмотрение вращательных движений круга. Но в данном случае, вращательное движение выполняется в вертикальной плоскости. В таком случае, круг постоянно поворачивает свою грань по вертикали. В результате, мы получаем неизвестную, но красивую поверхность. Такая поверхность называется Богемским куполом [1].

Другая красивая модель получается при рассмотрении эллиптического движения эллипса [5]

Модели бутылки Клейна.

Модель бутылки Клейна является неориентированной поверхностью. Поверхность не имеет четких «внутренних» и «внешних» сторон. Внутреннее пространство бутылки связано с внешним пространством. Но мы не можем создать такую модель в трехмерном пространстве, поскольку неизбежно самопересечение. Самопересечения можно избежать в четырехмерном пространстве.

Мы создали два вида модели для бутылки Клейна. Одна – это правильная бутылка Клейна, а другая – неправильная бутылка Клейна. Для каждой из бутылок Клейна создавались пары равноразделенных моделей.

Модели полиэдра.

Мы создали модели правильных полиэдров и полуправильных полиэдров. Шестнадцать архимедовых полиэдров включают как два зеркальных изображения, так и твердое тело Миллера. Мы представили их модели с помощью слоев и деревянных полиэдров.

Модели кристаллографической структуры.

Мы создали три вида заполненных полиэдров: куба, усеченного октаэдра и ромбического додекаэдра. Таким образом, они соответствуют областям Вороной для простой кубической SC, объёмноцентрированной кубической ВСС и гранецентрированной кубической FCC решетке.

Существует бесчисленное количество заполненных полиэдров (например, прямоугольный параллелепипед). Но эти три модели являются особыми, поскольку они, соответственно, представляют собой лишь один полиэдр от правильных полиэдров, квазиправильных полиэдров и их двойственных полиэдров.

Благодарности. Данное исследование частично финансировалось программой Grant-in-Aid для научных исследований (А) (18200049) Японского Общества Поддержки Науки (JSPS).

Список литературы

1. Fischer G. Mathematical Models, Vieweg, 1986.
2. Teshima Y. Three-dimensional Tactile Models for Blind People and Recognition of 3D Objects by Touch, Lecture Notes in Computer Science. 2010. V. 6180. P. 513-514.
3. Teshima Y. *et al.* Models of Mathematically Defined Curved Surfaces for Tactile Learning, Lecture Notes in Computer Science. 2010. V. 6180. P. 515-522.
4. Ogiue K., Takeuchi N. Hulahoop surfaces, Journal of Geometry. 1993. V. 46. P. 127-132.
5. Teshima Y., Ogawa T. Loci of circular movement of circle and their layered manufacturing models. To be published in The Journal of the International Society for the Interdisciplinary Study of Symmetry. 2010.

CREATING EXACT 3D MODELS OF MATHEMATICS AND SCIENCES

Teshima Y. ¹, **Fujiyoshi M.** ², **Ikegami Yu.** ^{1,3}, **Kaneko T.** ⁴,
Matsuoka A. ⁵, **Nakano Ts.** ¹, **Ogawa T.** ^{1,6}, **Oouchi S.** ⁴,
Tanaka A. ¹, **Watanabe Ya.** ^{1,3}, **Yamazawa K.** ³

¹ AIST (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),
 Tsukuba, Japan, yoshinori.teshima@aist.go.jp

² National Centre for University Entrance Examinations, Tokyo, Japan

³ RIKEN Advanced Science Institute (ASI), Saitama, Japan

⁴ National Institute of Special Needs Education, Kanagawa, Japan

⁵ Niigata University, Niigata, Japan

⁶ University of Tsukuba (Emeritus Professor), Tsukuba, Japan

Summary.

Accurate models of mathematically defined curved surfaces and polyhedra were constructed. Exact shape data were generated on a personal computer (PC) using mathematical or computer-aided design (CAD) software. Then models were constructed by layered manufacturing, which is well suited for curved surfaces. This method is flexible in that the equation parameters and model scale can be changed easily. For polyhedron models, we created wooden models in addition to layered manufacturing models.

Introduction.

In the past, there was a systematic study on the development of three-dimensional (3D) mathematical models in Germany which was started around 1870 [1]. This required a host of the best mathematicians to work in collaboration with skilled workmen. They developed many wonderful models, but since production ceased, these models are rarely found these days.

We have been involved with the ‘Research on the recognition of 3D objects by visually handicapped persons and development of 3D geometrical teaching materials’ project in Japan since 2006 [2, 3]. One of our main aims is to develop teaching materials to enrich the tactile world for the blind. Many models have been developed thus far.

Times have changed. The situation today is quite different from that in 1870. Now, we can construct mathematical models without the assistance of the best mathematicians and skilled workmen. In this paper, we describe our 3D models of mathematically defined curved surfaces and polyhedra.

Models of Ring, Horn, and Spindle Torus.

Consider an ordinary torus, which is a surface with a hole. Let d denote the radius from the centre of the hole $(0,0,0)$ to the centre of the torus tube and r denote the radius of the tube. There are three types of tori depending on the relative values of d and r . The condition $r < d$ corresponds to a ring torus; $r = d$, a horn torus, which is tangential to itself at the point $(0,0,0)$; and $r > d$, a self-intersecting spindle torus.

We created seven kinds of torus which includes three kinds of ring torus, one kind of horn torus, and three kinds of spindle torus. A pair of two equally partitioned models were also created for each of seven models. These models are useful for systematic and intuitive learning of three kinds of torus [3].

Models of Hula-Hoop Surface.

The horn torus and spindle torus do not have a hole. The abovementioned

three kinds of torus are regarded as the loci of circular movement of a circle, which is perpendicular to the horizontal plane. If we bend the perpendicular circle backward by 45° , a hole appears at the centre of locus of circular movement despite the relative size $r > d$. The surface is called Hula-Hoop surface [4].

If we consider a semicircular movement (180°) of the inclined circle, we obtain interesting models which are a pair of mirror images.

Models of Bohemian Dome.

We continue to consider circular movements of a circle. But in this case, a circular movement is performed in a vertical plane. Then, the circle always turns its face towards the vertical direction. As a result, we obtain an unfamiliar but beautiful surface. This surface is called Bohemian dome [1].

Another beautiful model is obtained by considering the elliptical movement of an ellipse [5].

Models of Klein Bottle.

The Klein bottle is a non-orientable surface. The surface has no distinct 'inner' and 'outer' sides. And the inside space of the bottle is linked to its outside space. But we cannot create such a model in 3D because a self-intersection is unavoidable. The self-intersection is avoidable in 4D.

We created two kinds of model for Klein bottle. One is the correct Klein bottle and the other is the incorrect Klein bottle. A pair of equally partitioned models were created for each of Klein bottles.

Models of Polyhedron.

We created models of regular polyhedra and semi-regular polyhedra. Sixteen Archimedean polyhedra that include both two mirror images and a Miller's solid. We presented their models by layered manufacturing and wooden polyhedra.

Models of Crystallographic Structure.

We created three kinds of space-filling polyhedron: cube, truncated octahedron, and rhombic dodecahedron. They are corresponding to Voronoi regions for SC (simple cubic), BCC (body-centred cubic) and FCC (face-centred cubic) lattice respectively.

There are innumerable space-filling polyhedra (e.g., rectangular parallelepiped). But these three are special because they are the only one polyhedron from regular polyhedra, quasi-regular polyhedra, and their dual polyhedra respectively.

Acknowledgments. This study was partially supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (18200049) from the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS).

References

1. Fischer G. Mathematical Models, Vieweg, 1986.
2. Teshima Y. Three-dimensional Tactile Models for Blind People and Recognition of 3D Objects by Touch, Lecture Notes in Computer Science. 2010. V 6180. P 513-514.
3. Teshima Y. *et al.* Models of Mathematically Defined Curved Surfaces for Tactile Learning, Lecture Notes in Computer Science. 2010. V 6180. P 515-522.
4. Ogiue K., Takeuchi N. Hulahoop surfaces, Journal of Geometry. 1993. V 46. P 127-132.
5. Teshima Y., Ogawa T. Loci of circular movement of circle and their layered manufacturing models. To be published in The Journal of the International Society for the Interdisciplinary Study of Symmetry. 2010.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПЕТРОГРАФИИ И ПЕТРОЛОГИИ



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ТЕМПЕРАТУРАМ ИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Диман Е.Н.

Институт геологии алмаза и благородных металлов ЯФ СО РАН.

diman@diamond.ysn.ru

Аннотация.

В продолжение исследований (Диман, 1997), связующих энтальпию соединений H в зависимости от кубов температур: $RZH=T^3$, где Z параметр, близкий к Z рентгенометрическому (количеству элементарных ячеек в формуле минерала), R – газовая постоянная, были определены энтальпии фазовых переходов ΔH химических элементов для трех состояний вещества: твердое-твердое, твердое-расплав и расплав-газ, по температурам их превращений.

Ключевые слова: Химические элементы, энтальпия, фазовые переходы.

Summary.

Continuation of research (Diman, 1997), enthalpy H of chemical substances connected of temperature cubed: $RZH=T^3$ are estimate. Here Z is parameter, like Z , getting from X-ray (number of unit cells into chemical formula of mineral), R – universal gas characteristics. Enthalpy of phase transitions chemical elements are estimate on temperature of its turning for three phases: solid-solid, solid-liquid, liquid-gas.

Key words: Chemical elements, enthalpy, phase transitions.

В основу исследований положено предположение: 1) энтальпия фазовых переходов всех веществ при 0° K равна нулю. Возможность определения фазовых переходов по одному параметру появилась после нанесения имеющихся данных на графики. Аппроксимируя данные лучами или сплайн-функциями, исходящими из начала координат (0° K), получили возможность по одному параметру (температуре), оценить энтальпию фазовых переходов. Температура выбрана по причине её более точного определения, чем энтальпия высокотемпературных фазовых переходов, которые, как правило, находятся в пределах $\pm 5 \%$. При отсутствии данных по температуре можно использовать данные по энтальпии для определения температуры фазового перехода, но погрешность в этом случае будет больше.

На рис. 1 представлены имеющиеся данные по фазовым переходам твердое-твердое и твердое-жидкость, включая лантаноиды и актиноиды ($n=116$). Для дальнейшего поясним, что линия А – это ассоциированные элементы типа B_2 , Cl_2 , Br_2 и т.д. Линия В – одинарные атомы. Линия С – фазовые переходы 1-го рода, в основном фазы, ближайшие по температурам к расплавному состоянию. Линия D – фазовый переход в твердом состоянии.

Отрезок L – лантаноиды и актиноиды, которые рассмотрены ниже.

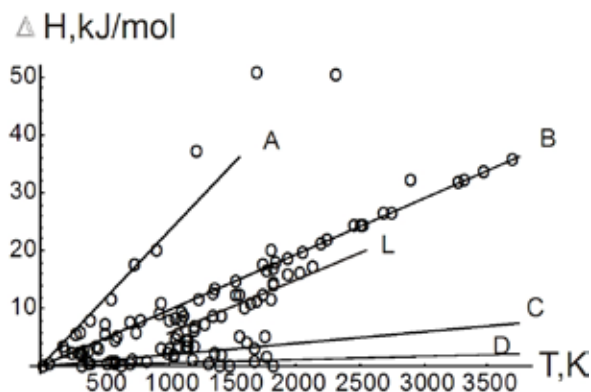


Рис. 1. ΔH твердое-твердое и твердое-расплав.

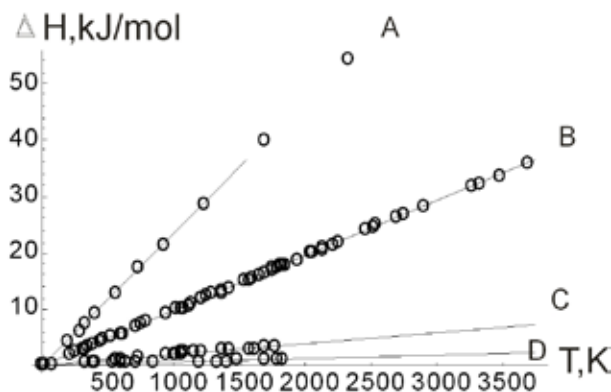


Рис. 2. Расчетные ΔH без лантаноидов.

Отметим, что величина энтальпии фазовых переходов твердое-расплав, измеренных в опытах для сложных ассоциатов (линия A) примерно в 2 раза больше, чем одинарных (линия B) и намного больше, чем энтальпия фазовых переходов в твердом состоянии (линии C и D). Экспериментальные данные брались из справочников [2-4, 6], при недостатке которых использовались расчетные данные [5, 7, 8]. Отклонение экспериментальных данных от расчетных может быть вызвано следующим: 1) расхождение в эксперименталь-

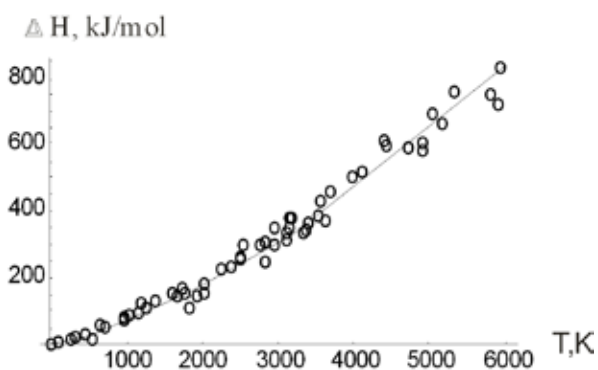


Рис. 3. ΔH расплав-газовая фаза.

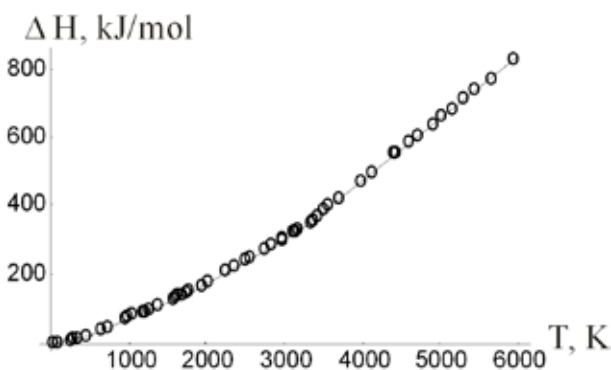


Рис. 4. Расчетные ΔH с лантаноидами.

ных данных; 2) несогласие между экспериментальными и расчетными данными; последние базируются или на усредненных экспериментальных данных, или на предпочтительных опытных данных; 3) возможны варианты замера энтальпии на дробных ассоциатах (т.е. устойчивая химическая связь между одинарными и парными ассоциатами; это точки, далеко отстоящие от расчетных линий). Так, расхождения между экспериментальными и расчетными данными в термодинамических справочниках по температурам плавления иногда достигают 30 градусов, а по энтальпии превращений до 6 кДж/моль.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости ΔH экспериментальных и расчетных данных элементов ($n=60$) для фазовых переходов расплав-газ. Наибольшие отклонения отмечаются для Bi, Rh, Th и Ru.

Рассмотрим легкоплавкие и летучие элементы: H_2 , F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 , и I_2 . На рис. 5 показаны выверенные с большой точностью их значения. По линии А – ассоциаты Cl_2 , Br_2 , и I_2 ; значения их ΔH деленные на 2 близки к одинарным атомам линии В. По линии С – низкотемпературные H_2 , F_2 , O_2 , рассмотренные ниже.

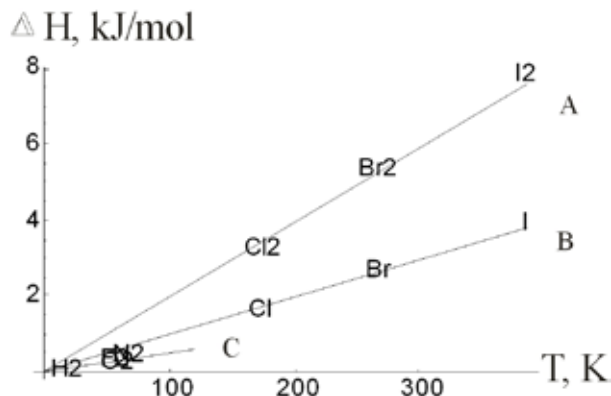
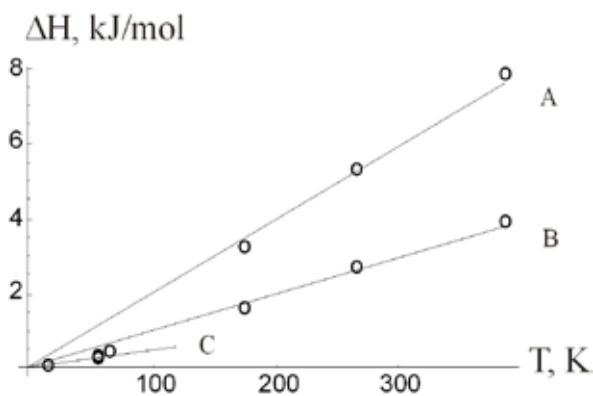


Рис. 5. Летучие компоненты твердое- Рис. 6. То же с обозначением элементов. расплав.

Точки, лежащие выше линии В представляют собой экзотермические реакции образования молекул из простых веществ. Это относится прежде всего к йоду и в меньшей мере к бромю (см. рис. 6). Хлор, лежащий ниже линии В, соответствует эндотермической реакции образования молекулы. В этом заключается возрастающая устойчивость молекул по ряду Cl_2 , Br_2 , и I_2 . В таблице 1 приведена вычисленная разница в значениях энтальпии образования молекул по данному ряду по сравнению с расчетными значениями ΔH .

Для реакции $\text{A} + \text{A} = \text{A}_2 + \Delta\text{H}$, где ΔH энтальпия образования ассоциата при температуре плавления, $T_{\text{пл}}$, значения ΔH по ряду Cl , Br , I и отклонения от расчетных приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Величина энтальпии образования ассоциатов при температуре плавления.

Элемент	$T_{\text{пл}}$, К	ΔH кДж/моль	$\Delta\text{H}_{\text{расчетное}}$	Отклонение	Процент
Cl_2	173	1.6015	1.764	-0.1625	-10.1467
Br_2	265.8	2.643	2.62	0.023	0.8702
I_2	386.5	3.912	3.78	0.132	3.3742

По отклонениям энтальпии от расчетных (кДж/моль) следует, что при $T_{\text{пл}}$ количество одинарных атомов хлора больше, чем для брома и тем более йода и потому хлор более летуч, чем другие гомологи, несмотря на более низкую температуру плавления.

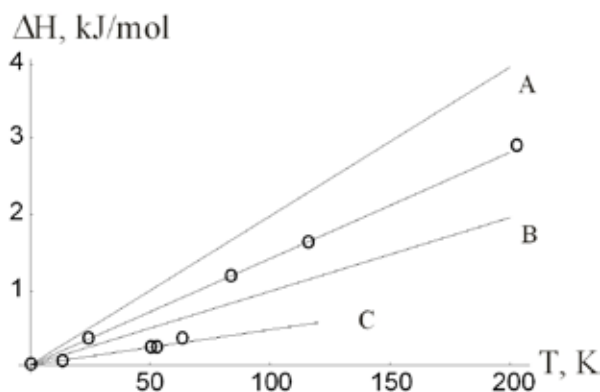


Рис. 7. Твёрдые фазы-расплав благородных газов.

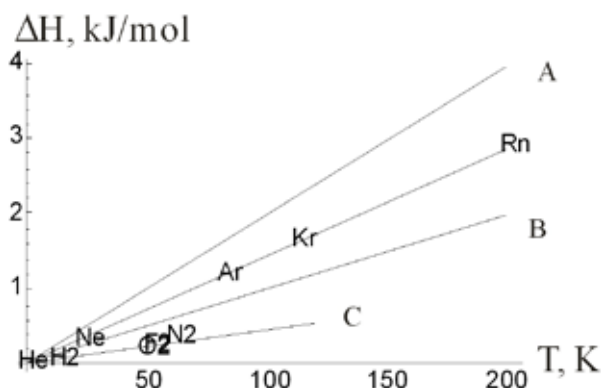


Рис. 8. То же с обозначением элементов.

Интересные результаты получены для благородных газов. На рисунках 7-8, построенных по экспериментальным данным, благородные газы находятся на луче, который расположен почти на равных расстояниях от лучей А (двойные ассоциаты) и В (одинарные атомы). По температуре плавления гелия (0.95 К) была оценена его энтальпия фазового перехода, равная 0.015 кДж/моль.

Такое необычное расположение благородных газов среди других элементов (см. также рис. 1, 2, 5, 6) может быть проинтерпретировано следующим образом. При динамическом равновесии электроны в возбужденном состоянии (температура перехода от твердого состояния к расплаву, на границе ликвидус-солидус), с довольно высокой частотой, (порядка $10^8 - 10^{10}$ актов в сек) перескакивают с атома на атом, так что внешняя S2P6 оболочка атомов изменяет электронную конфигурацию на S2P6S1 и S2P5, определяя их мгновенную валентность как 1 для одних атомов и более для других. Поэтому другие элементы с такой же или кратной частотой могут взаимодействовать с благородными газами. Кроме того, сами благородные газы при воздействии на более низкотемпературные могут образовывать твердые соединения (твердые растворы), так как их частоты близки друг другу. Этим объясняется их необычное расположение (рис. 7-8). По линии С располагаются водород, фтор, кислород и азот.

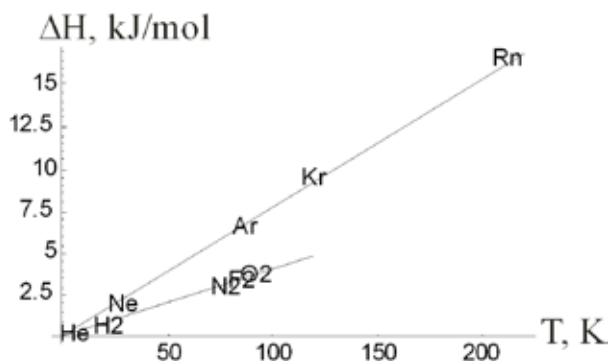


Рис. 9. Благородные газы. Фазовый переход расплав-газ.

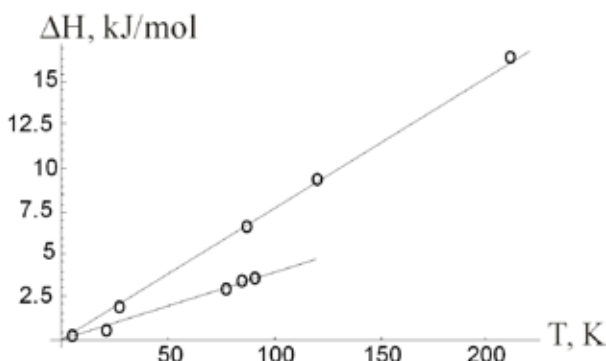


Рис. 10. То же с обозначением элементов.

Для фазового перехода расплав-газ, как видно из рисунков 9, 10 благородные газы также выстраиваются по прямой линии. Здесь H_2 , N_2 , F_2 , O_2 занимают более низкие позиции, чем благородные газы. Кроме того, меняется их последовательность (сравнить рис. 7-8 и 9-10).

Перейдем к более подробному рассмотрению фазовых переходов водорода, кислорода, фтора и азота.

При фазовом переходе жидкость-газ эти четыре элемента также расположены на прямой (рис. 11, 12), исходящей из начала координат, с более низким расположением водорода.

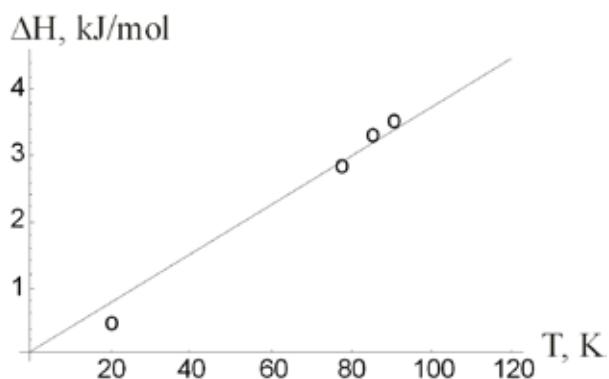


Рис. 11. Низкотемпературные элементы, жидкость-газ.

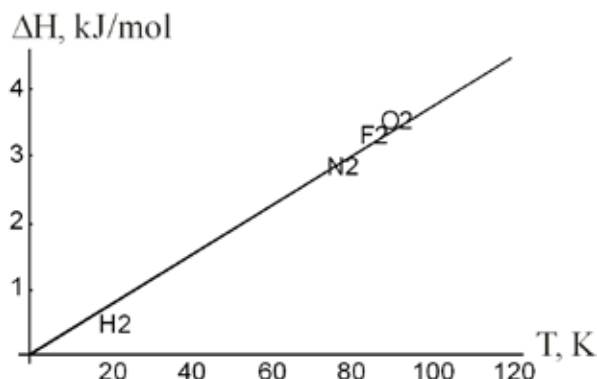


Рис. 12. То же с обозначением элементов.

Для фазового перехода твердое-жидкость эти же элементы представлены на рисунках 13 и 14.

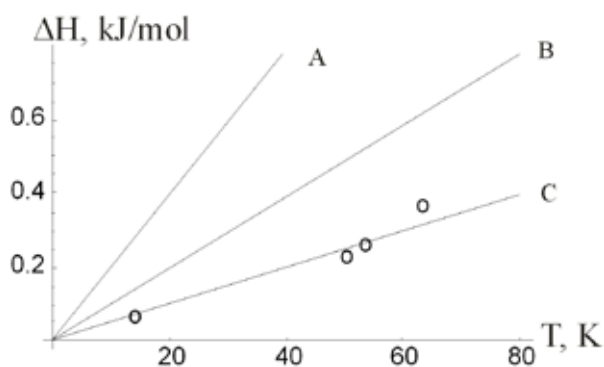


Рис. 13. Фазовый переход твердое-жидкость.

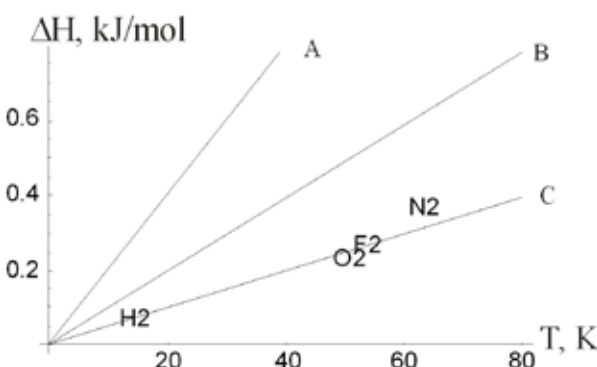


Рис. 14. То же с обозначением элементов.

Напомним, что линия А — это сложные ассоциаты (молекулы типа Cl_2 , Br_2 и т.д.), линия В — одинарные элементы (Cl , Br и т.д.). Водород, кислород, фтор и азот располагаются ниже линии В, представляя как бы «дробные атомы» (линия С). Но тот же атом водорода не может быть разделен на части, например $\frac{1}{2} H$. Разница в температурах термодинамически твердого состояния водорода и газовой фазой составляет порядка 4 К. А из рис. 11 видно, что водород в точке фазового перехода также расположен ниже, чем азот, фтор и

кислород. Это говорит о сохранении структуры жидкости вплоть до образования газовой фазы. Из этого можно заключить, что при любых давлениях и температурах водород не может существовать в твердом состоянии. Для кислорода, фтора и азота, расположенных также ниже линии одинарных атомов (линии В), но при более высоких температурах, чем водород, (рис. 13, 14) без внешнего воздействия (например, давления), получить твердое состояние невозможно. Но внешнее воздействие при температурах твердо-фазовых переходов может привести или к взрывоопасным смесям (воздействие химическими веществами) или образованию радиоактивных изотопов с большим выходом продукта (облучение альфа-частицами). В случае водорода может быть получен с большим выходом дейтерий или тритий.

В таблице 2 приведены оцененные данные как по температурам, так и по величине фазовых переходов элементов, заключенных в скобки. Из таблицы видно, что для углерода при $T_{пл} = 4130$ К, ΔH фазового перехода определена в 35.4 кДж/моль. Температуры его кипения по [4-6] отличаются на 20 градусов. Для одинарных атомов ванадия при $T_{кип} = 3675$ К величина фазового перехода расплав-газ составляет порядка 38.5 кДж/моль, что резко отличается от справочного значения, равного 5.5 [3] кДж/моль. Вряд ли столь низкие значения при столь высоких температурах соответствуют процессу кипения. Большой разброс значений по температурам плавления (1890, 1926, 2200) и температурам кипения (3380, 3401, 3675) для ванадия. Средним значениям температур плавления соответствует 21 кДж/моль. Оценка энтальпии кипения при данных температурах оценена как 38 кДж/моль. В справочниках для мышьяка температура кипения, 876 К, ниже, чем температура плавления, 1081 К. Энтальпия фазового перехода для мышьяка твердое-расплав при температуре 1081 К оценена в 11 кДж/моль.

Таблица 2.

Оценочные данные температур и энтальпии фазовых переходов элементов.

Элемент	Т плавления, К	Т кипения, К	ΔH твер- расп, кДж/м	ΔH расп.-газ, кДж/м
С, углерод	4130	4490, 5101	(35.4)	355.8
V, ванадий	1890, 1926, 2200	3380, 3401, 3675	20.9	(38.5)
As, мышьяк	1081	876, (3876)	(11.0)	34.76

Перейдем к рассмотрению лантаноидов и актиноидов. Они, как и инертные газы, занимают свою нишу в общем графике ΔH -Т, (см. рис. 1, 2 и 9-10 тезисов «Оценка энтальпии фазовых переходов химических элементов по температурам их фазовых переходов»). Их координаты укладываются на довольно сложной траектории, состоящей из 9 линий (рис. 1). Аномальными элементами, лежащими вне отрезков, являются (слева-направо) плутоний, нептуний, америций и протактиний.

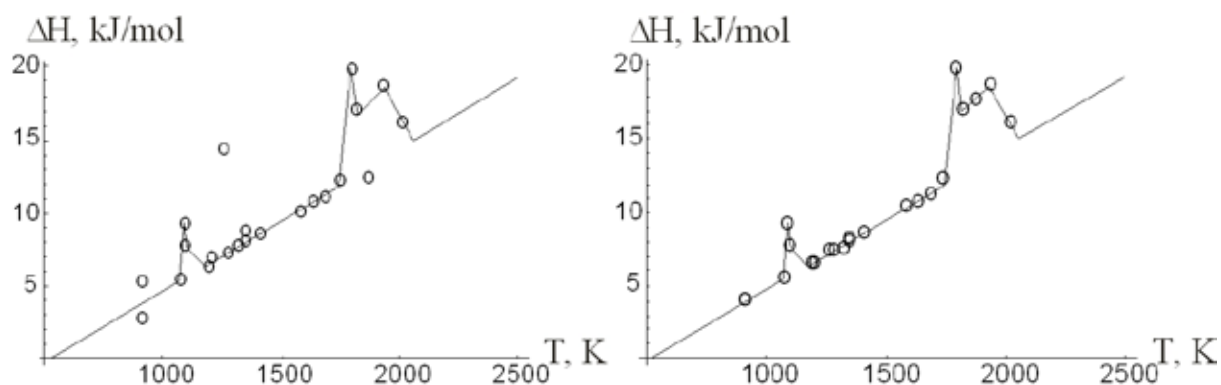


Рис. 15. Лантаноиды и актиноиды на графике ΔH - T для фазовых переходов твердое-расплав, слева-экспериментальные, справа-расчетные данные.

Таблица 3.

Величина ΔH фазовых переходов кристалл-расплав лантаноидов и актиноидов и разница расчетных и экспериментальных данных (кДж/моль) по температурам (Т, К) их фазовых переходов.

№ п/п	Эле- мент	Темпера- тура	$\Delta H_{\text{ТАБЛ}}$	$\Delta H_{\text{РАСЧЕТ}}$	Разница ΔH
		К	кДж/моль		
1	Np	913	5.19	3.909	1.281
2	Pu	914	2.84	3.919	-1.079
3	β Ce	1071	5.46	5.46	0
4	Eu	1095	9.21	9.21	0
5	β Yb	1097	7.66	7.66	0
6	γ La	1193	6.2	6.4	-0.2
7	β Pr	1204	6.89	6.649	0.241
8	Am	1267	14.4	7.384	7.016
9	β Nd	1283	7.14	7.462	-0.322
10	Ac	1327	7.6	7.6	0
11	β Sm	1345	8.63	8.101	0.529
12	Pm	1353	8.228	8.228	0
13	γ U	1405	8.52	8.719	-0.199
14	Gd	1584	10.05	10.562	-0.512
15	β Tb	1633	10.8	11.067	-0.267
16	Dy	1682	11.06	11.572	-0.512
17	Ho	1743	12.2	12.2	0
18	Er	1795	19.9	19.9	0
19	β Tm	1818	16.84	16.84	0
20	Pa	1873	12.3	17.6	-5.3
21	Lu	1929	18.6	18.6	0
22	β Th	2023	16.1	16.088	0.012

В таблице 3 показаны их координаты, где приведены табличные и расчетные значения энтальпий фазовых переходов твердое-расплав. Ближайшая к расплаву твердая фаза (α - β - γ) принималась за исходную. Наибольшие отклонения наблюдаются для америция (разница почти в 2 раза) и протактиния. Но если для америция экспериментальные данные превосходят расчетные, то для протактиния, наоборот, экспериментальные данные меньше, чем расчетные. Не столь значительные, но существенные отклонения для актиноидов нептуния и плутония (порядковый номер 1 и 2 табл. 3).

На рис.16 для тех же элементов приведены значения энтальпий фазовых переходов расплав-газ.

Значительные отклонения наблюдаются для Ho, Nd, Pr, Ce, La и U (рис. 16). В таблице 4 приведены их значения. В скобках указаны отсутствующие табличные данные, вместо которых приведены значения, лежащие на отрезке. Для протактиния оценена температура кипения, по которой определялась ΔH .

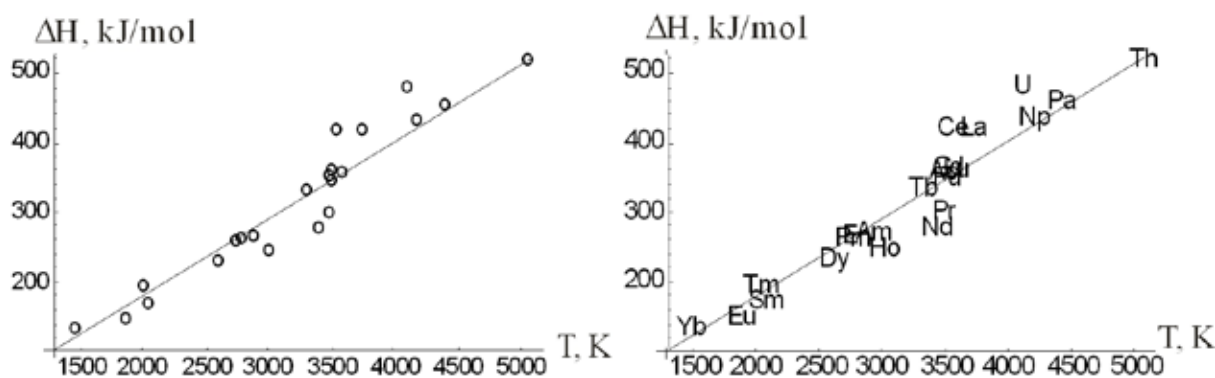


Рис. 16. Энтальпия фазовых переходов расплав-газ лантаноидов и актиноидов в зависимости от T , K.

Более сложным является определение энтальпии фазовых переходов твердое-твердое. Так на рисунке 17 приведены координаты табличных данных 39 элементов в твердом состоянии.

Обращают на себя внимание элементы между 1P и α Hf, лежащие на одной прямой, которая близка и чуть ниже к прямой, соединяющей Cl_2 , Br_2 , I_2 , (см. рис. 13-14). Это становится понятным, когда была определена газоподобная фаза на стыке фаз одного и того же вещества [1] и менее идеальная с уменьшением температуры фазового перехода и комплексообразования. Это значит, что данные элементы при замере энтальпии находились в ассоциированном состоянии, типа αHf_2 и так далее. Поэтому одинарные значения энтальпий фазовых переходов определялись делением их значений на два. На рис. 18 представлены эти значения (линия А) и концентрация элементов вокруг линий В и С. Причем близ линии В сосредоточены элементы, фазовые переходы которых в твердом состоянии являются ближайшими к расплавному состоянию. Напомним, что α -фаза означает переход между α и β фазами,

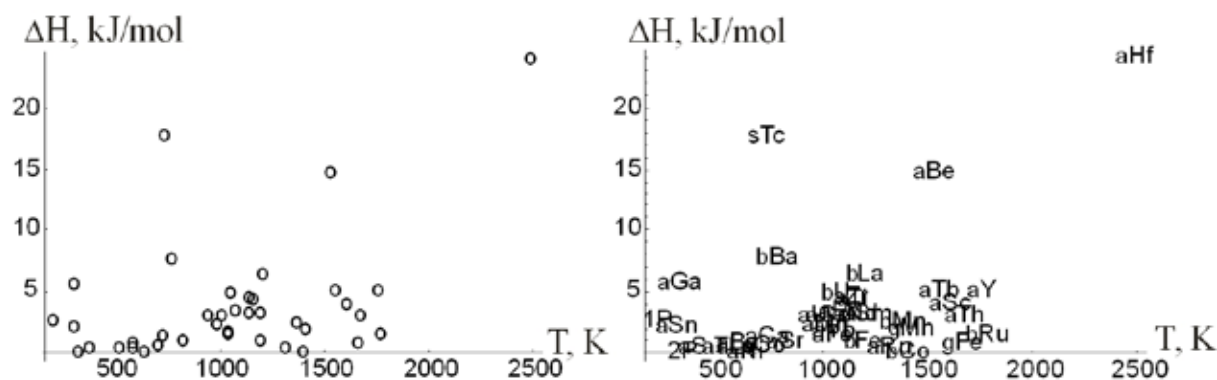


Рис. 17. Энтальпия фазовых переходов элементов твердое-твердое по табличным данным.

Таблица 4.

Энтальпия фазовых переходов расплав-газ лантаноидов и актиноидов в зависимости от T , К.

№ п/п	Элемент	T , К	$H_{\text{табл}}$	$H_{\text{расч}}$	ΔH	Процент
			кДж/моль			
1	Np	4175	(430)	420.29	9.71	2.26
2	Pu	3505	344	345.65	-1.65	-0.48
3	Ce	3530	414	348.44	65.57	15.84
4	Eu	1870	143.5	163.5	-20	-13.94
5	Yb	1466	128.9	118.49	10.41	8.07
6	La	3727	414	370.38	43.62	10.54
7	Pr	3485	296.8	343.42	-46.62	-15.71
8	Am	2880	(265)	276.02	-11.02	-4.16
9	Nd	3400	273	333.95	-60.95	-22.33
10	Ac	3473	(350)	342.09	7.92	2.26
11	Sm	2051	166.4	183.67	-17.27	-10.38
12	Pm	2733	(255)	259.65	-4.64	-1.82
13	U	4091	477	410.93	66.06	13.85
14	Gd	3506	359.4	345.76	13.63	3.79
15	Tb	3314	330.9	324.37	6.53	1.97
16	Dy	2608	230	245.72	-15.72	-6.83
17	Ho	2993	241	288.61	-47.61	-19.76
18	Er	2783	261	265.22	-4.21	-1.61
19	Tm	2000	191	177.98	13.02	6.81
20	Pa	(4400)	(455)	445.36	9.64	2.12
21	Lu	3588	355.9	354.9	1	0.28
22	Th	5063	514.4	519.22	-4.82	-0.94

β -фаза – переход между β и γ – фазами, γ -фаза – переход γ и ϵ (Fe), или γ и δ (Mn) – фазами. Кроме того концентрация элементов близ линии В в боль

Таблица 5.

Фазовые переходы элементов в твердом состоянии, включая лантаноиды и актиноиды.

№ п/п	Элемент	Т, К	ΔН _{корр.} кДж/моль	ΔН _{расч.}	Разница	Процент	ΔН _{табл}	Н _{таб} -Н _{корр}
							кДж/моль	
1	αBa	582	0.62762	0.77762	-0.15	-23.8998	0.62762	0
2	βBa	768	1.91423	1.99423	-0.08	-4.17923	7.6569	5.74267
3	αBe	1527	3.6611	3.9711	-0.31	-8.4674	14.6444	10.9833
4	αCa	716	1.12971	1.01	0.11971	10.5965	1.12971	0
5	αCe	1003	2.9289	2.5789	0.35	11.9499	2.9289	0
6	αCo	700.1	0.4519	0.4019	0.05	11.0644	0.4519	0
7	βCo	1394	0.82	0.82	0	0	0	0.82
8	αFe	1042	1.364	1.514	-0.15	-10.9971	1.364	0
9	βFe	1184	0.89958	0.75	0.14958	16.6278	0.89958	0
10	γFe	1665	0.69038	1.03038	-0.34	-49.2482	0.69038	0
11	αGa	302.9	0.69875	0.68	0.01875	2.68336	5.59	4.89125
12	αHf	2495	6.01475	6.46475	-0.45	-7.48161	24.059	18.0443
13	αLa	583	0.3682	0.3182	0.05	13.5796	0.3682	0
14	βLa	1193	3.1	3.1	0	0	3.1	0
15	αMn	990	2.23849	2.51849	-0.28	-12.5084	2.23849	0
16	βMn	1367	2.28033	2.07033	0.21	9.20919	2.28033	0
17	γMn	1411	1.79916	2.18016	-0.381	-21.1765	1.79916	0
18	αNd	1135	3.0251	2.8751	0.15	4.95851	3.0251	0
19	αNi	631	0.83	0.83	0	0	0	0.83
20	1P	195.4	0.62762	0.45762	0.17	27.0865	2.51046	1.88284
21	2P	317.3	0.3	0.3	0	0	0	2.3

Продолжение таблицы 5.									
22	α Pr	1071	3.19247	2.71247	0.48	15.0354	3.19247	0	
23	α Ru	1308	0.25105	0.76105	-0.51	-203.147	0.25105	0	
24	β Ru	1773	1.33891	1.08891	0.25	18.6719	1.33891	0	
25	α S	368.3	0.40167	0.40167	0	0	0.40167	0	
26	α Sc	1608	3.90377	4.10377	-0.2	-5.12325	3.90377	0	
27	α Sn	286.2	0.52301	0.64301	-0.12	-22.9441	2.09205	1.56904	
28	α Sm	1190	3.11297	3.0603	0.052673	1.69205	3.11297	0	
29	α Sr	820	0.83682	1.15682	-0.32	-38.24	0.83682	0	
30	α Tb	1560	2.14812	2.42812	-0.28	-13.0347	4.96234	2.81422	
31	sTc	722.95	2.18619	1.84619	0.34	15.5522	17.4895	15.3033	
32	α Th	1673	2.80335	2.63335	0.17	6.06417	2.80335	0	
33	α Ti	1155	2.11297	1.70297	0.41	19.404	4.22594	2.11297	
34	α Tl	507	0.37657	0.26657	0.11	29.211	0.37657	0	
35	α U	941	2.78661	2.41661	0.37	13.2778	2.78661	0	
36	β U	1048	2.37657	2.67657	-0.3	-12.6232	4.75314	2.37657	
37	α Y	1758	4.96234	4.56243	0.39991	8.0589	4.96234	0	
38	α Yb	1033	1.75314	1.53314	0.22	12.5489	1.75314	0	
39	α Zr	1135	2.17573	2.92573	-0.75	-34.4712	4.35146	2.17573	

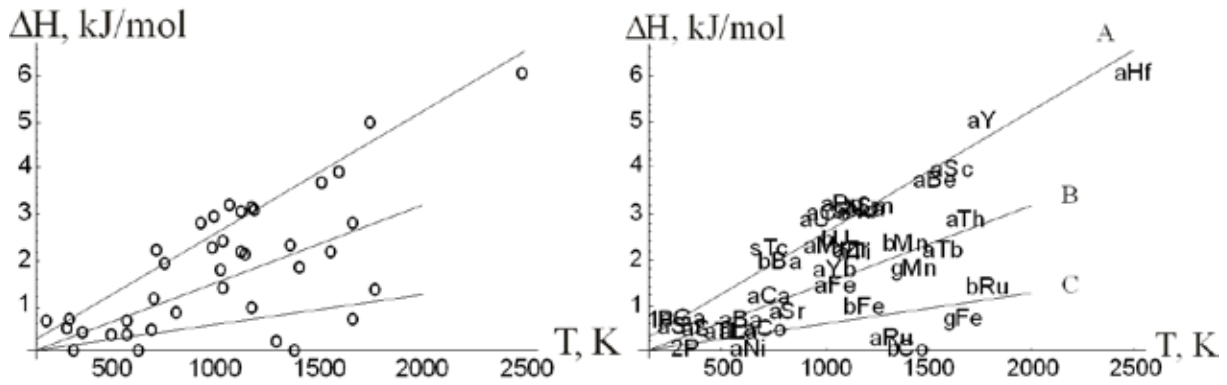


Рис. 18. Распределение энтальпий элементов фазовых переходов твердое-твердое.

шинстве случаев определяет фазовые переходы 1-го рода. Элементы близ линии С характеризуются в основном фазовыми переходами более высоких порядков. В таблице 5 приведены табличные и расчетные данные энтальпий фазовых переходов в твердом состоянии 39 элементов, три из которых были определены по их температурам (2P, α Ni, β Co). Как видно из таблицы 5 разница между скорректированными и расчетными данными незначительна, но процент велик для γ Fe и α Ru, объяснить который затруднительно.

Заключение.

Все процессы, связанные с образованием месторождений, происходят в узком слое фазовых переходов, поэтому знание энтальпий фазовых переходов, как химических элементов, так и алюмосиликатов представляет неподдельный интерес. Определение энтальпии фазовых переходов по их температурам является новым вкладом в развитие термодинамики природных процессов и образованию месторождений редких и рассеянных элементов.

Дополнение.

О металлическом водороде.

Появившиеся сведения о получении «металлического водорода» сопровождаются необъяснимыми явлениями.

- Эксплозивные явления при давлениях и температурах равных или меньших его образования (взрыв, направленный наружу), или проявления коллапса (взрыв, направленный внутрь).
- Имплотивное состояние при сбросе давления (взрыва не происходит).
- Коллапс при сбросе давления (взрыв, направленный внутрь).
- Фазовый переход при медленном сбросе давления при тех же или чуть меньших давлениях (переход от «металлического водорода» к жидкому состоянию).
- При быстром сбросе давления «металлический водород не сохраняется (сопровождается взрывами).
- Сверхпроводимость «металлического водорода» неполная (90-95%).

Объяснение этим явлениям может быть найдено иным путем. Практи-

чески все наблюдаемые явления объясняются с позиций фазового перехода жидкость-жидкость.

- При сверхвысоких давлениях и низких температурах у жидкого водорода сминаются электронные оболочки и происходит обобществление электронов между протонами водорода: $\text{H}_2 = \text{H}^+ + \text{H}^+ + 2e$. Обобщенные электроны могут быть между 2, 3, 4 и более протонами, цепочки которых образуются и разрушаются с частотой примерно 10^{12} циклов в секунду и направлены в разные стороны.
- Любое, весьма малое воздействие со стороны (слабое магнитное поле или просто проводимый замер сопротивления или электропроводности, создающие свои слабые электромагнитные поля), упорядочивают образующиеся цепочки электронов и протонов, создавая высокую степень проводимости, близкую к сверхпроводимости.
- При сбросе давления цепочки разрушаются, образуя мгновенно одинарные элементы: $\text{H}^+ + \text{H}^+ + 2e = \text{H} + \text{H}$ и в дальнейшем: $2\text{H} = \text{H}_2$.
- Практически этими тремя реакциями и объясняются все наблюдаемые в экспериментах явления. Следует лишь учесть, что при постоянном давлении обобщенные протоны занимают больший объем, чем одинарные элементы. В свою очередь одинарные элементы занимают больший объем, чем молекула водорода при том же постоянном давлении.
- С этих позиций, наблюдаемые явления объясняются разным режимом сброса давления.

Список литературы

1. Диман Е.Н. Золото в магматогенно-пневматолитовом процессе (раздел темы: «Минералогия и геохимия золота рудно-магматических узлов Восточной и Южной Якутии»). Фондовая литература ИГАБМ СО РАН, 1997. 185 с.
2. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии, Иркутск, СО АН СССР, 1971. 386 с.
3. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981. 247 с.
4. Наумов Г.Б., Раженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов), М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
5. Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R., Frurip D.J., McDonald R.A., Syverud A.N. JANAF thermochemical tables. Third edition. Thermal Group, 1707 Building, Dow chemical. U.S.A., Midland, Michigan, 48674, USA, 1856 p.
6. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. Modelling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms. American journal of science, 1997. 806 p.
7. Richard A. Robie, Bruce S. Hemingway, and James R. Fisher. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. Geological survey bulletin, 1452, 456 p.
8. Harumi Yokokawa, Masao Fujishige, Seiichi Ujiie, Masayuki Dokiya. CTC: chemical thermodynamic computation system, 1988. 121p.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В БИОЛОГИИ



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 3D ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ОБУЧЕНИИ ЛЕПКЕ ИЗ ГЛИНЫ ДЕТЕЙ С ОГРАНИЧЕННЫМИ ВОЗМОЖНОСТЯМИ ПО ЗДОРОВЬЮ

Груздева И.Н.

Отдел по культуре и делам молодежи при администрации г. Апатиты



Автором разработана программа обучения технике лепки, ручной формовки и декорированию керамических изделий для детей с ограниченными возможностями по здоровью. Её цель – активизация познавательной деятельности, интеллектуальное и речевое развитие, социальная адаптация ребёнка через его погружение в творчество, т.е. в мир положительных эмоций. Именно

в этом состоянии есть уникальная возможность скорректировать сенсорные или интеллектуальные нарушения. Итогом специального образования детей с физическими и психическими отклонениями должно быть их максимальное приближение к полноценной жизни в обществе. Опыт убедительно показывает, что «здоровье детей находится на кончиках их пальцев».

Первое знакомство с материалом происходит на примере простейших геометрических фигур: шара, конуса, цилиндра и т.д. Ведь в основе любой художественной формы лежат простейшие геометрические фигуры. Одновременно изучаются специфические свойства материала. Так, глина рвётся, режется, рассекается, ломается, легко подвергается различным деформациям, предоставляя ребёнку благодатную почву для развития творческих идей. Она мягка, податлива, её легко можно трансформировать по своему желанию. Но это и требовательный материал. Глина не терпит резких движений, пересушенной поверхности, слабых соединений. Она пробуждает и развивает фантазию, но внутренне дисциплинирует. Самая совершенная и любимая детьми форма – сфера. Это воплощение гармонии и покоя. Демокрит говорил, что «из всех форм наиболее подвижна шаровидная, таковы ум и огонь». Мир как целое тоже шарообразен. Небесные тела – шары, они движутся друг относительно друга по эллипсам. Плоскостной аналог шара – круг, подчеркивающий тему цикличности, бесконечности, времён года, бесконечно сменяющих друг друга. В них же заключена идея совершенного, гармоничного мира, разнообразно представленная в изделиях народного творчества.









СИММЕТРИЯ ПЕЛАГИЧЕСКИХ РЫБ НА ПРИМЕРЕ ТУНЦА ОБЫКНОВЕННОГО (THUNNUS THUNNUS)

Тимофеева М.Г., Степенщиков Д.Г.

Геологический институт Кольского НЦ РАН, Апатиты

Введение.

Симметрией в биологии называется совпадение частей тела организмов, имеющих, в общем случае, одинаковые форму и размер. Обычно, эти части располагаются на противоположных сторонах от плоскости деления, вокруг центральной точки или оси. За исключением редких случаев, внешняя форма имеет мало отношения к внутренней анатомии, так как организмы, очень различные по анатомии, могут иметь один тип симметрии [2]. Можно утверждать, что внешняя форма организма подчиняется правилу «максимального удобства», обеспечивающего наиболее эффективные приспособленческие качества, которые облегчают его движение, питание, размножение и т.п. Важную роль при этом играет среда обитания, которая также может быть описана в терминах симметрии.

В работе дан краткий обзор симметрии животных и сделана попытка объяснить симметрию некоторых пелагических (живущих в водной толще) рыб с привлечением действия симметрии среды на основании принципа диссимметрии Кюри.

Краткий обзор симметрии животных.

Основное богатство симметрии наблюдается среди примитивных животных. С увеличением размеров организма симметрия, как правило, понижается. Первый тип – *анаксонная форма* – характеризуется полным отсутствием элементов симметрии и встречается у наиболее примитивных форм жизни, не обладающих постоянной формой тела (рис. 1, а). Противоположный случай – *сферическая форма*, имеет бесконечное число осей и плоскостей симметрии, проходящих через центр тела (рис. 1, b). Рассматривая простейших, можно говорить о тождественности этих двух форм, т.к. они являются следствием безразличия к любому направлению и ориентировке в пространстве.

Подробно классифицированную группу составляют *радиально-симметричные* формы. *Правильно полиаксонные* (т.е. многоосные) формы широко распространены среди радиолярий и имеют строго определённое число осей симметрии определённого порядка, которые расходятся под строго определёнными углами (рис. 1, c). Число типов таких форм ограничено числом правильных многогранников. *Неопределённо полиаксонные формы*, отличаются от правильных большим числом осей симметрии и их произвольной ориентировкой (рис. 1, d). *Ставраксонные* (т.е. с пересекающимися осями) *гомополярные* формы, имеют одну главную ось симметрии с

перпендикулярными к ней двойными осями и плоскостями симметрии, идущими вдоль главной оси. Сюда также добавляется плоскость симметрии, перпендикулярная главной оси. Термин «гомополярный» означает, что оба конца главной оси одинаковы (рис. 1, е); в случае гетерополярности они различны. *Моноаксонные гетерополярные формы* в отличие от ставраксонных не имеют ни осей, ни плоскости, перпендикулярных главной оси; из них отдельно выделяют *двулучевые формы* – с двумя перпендикулярными плоскостями, пересекающимися по главной оси второго порядка. Если главная ось симметрии имеет конечный порядок, то у аксонных форм можно выделить отдельные участки тела, совмещаемые элементами симметрии – антимеры (рис. 1, f). У примитивных форм с главной осью симметрии бесконечного порядка антимеры отсутствуют (рис. 1, g). Обособленной формой, имеющую главную ось является *вращательная форма*, характеризующаяся наличием винтовой оси (рис. 1, h). Примечательно, что эта ось может частично или полностью проходить вне тела животного. При прохождении оси вращения через центр симметрии тела, вращательная форма эквивалентна ставраксонной гомополярной.

Формы метамерии характерны для многих беспозвоночных и определяются повторением одинаковых частей тела вдоль некоторого направления (рис. 1, i). В отличие от антимер, повторяемые участки тела называются метамерами. Метамерия реализуется также в виде винтовых осей с постоянно уменьшающимися деталями, следующими вдоль оси (спирально завитые конусовидные раковины мягкотелых моллюсков) (рис. 1, j). Частным случаем данной симметрии, соотносящейся также с радиально-симметричными формами, является *спиральная форма* – с одной стороны, налицо метамерия при отсутствии сдвига вдоль главной оси, с другой – совпадение антимер при повороте вокруг главной оси на некоторый угол с одновременным уменьшением их размера (рис. 1, k).

Почти все высшие организмы характеризуются *билатеральной формой*. Здесь присутствует всего одна плоскость симметрии (рис. 1, l), делящая организм на две равные левую и правую половины тела.

Все указанные симметрии носят приближённый характер – антимеры или метамеры тела животного совпадают не с абсолютной точностью, зачастую сводясь к подобию (особенно, при метамерии). Более того, под влиянием дополнительных факторов, ожидаемая симметрия может понижаться вплоть до тривиальной или иметь характер антисимметрии, когда, например, антимеры, разделяемые плоскостью, резко отличаются друг от друга по функциональным признакам (левая и правая рука человека, хвост и голова животного). Но, без сомнения, все симметричные или ассиметричные свойства животных имеют в своей основе причины или условия, которые, при внимательном изучении, можно описать в тех же терминах симметрии.

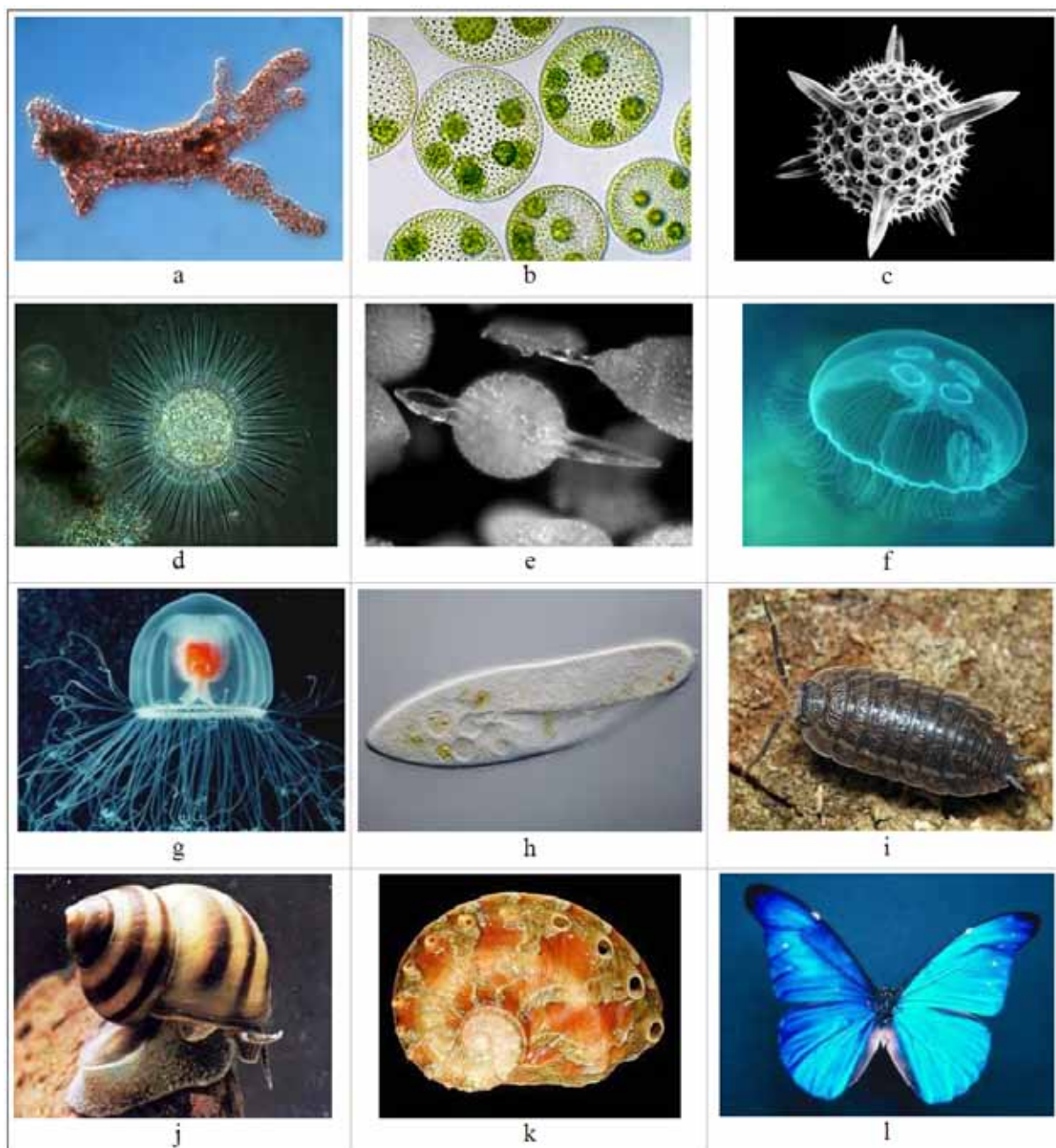


Рис. 1. Разнообразие симметрии живых организмов (пояснения в тексте).

Принцип диссимметрии Кюри и его использование в биологии.

Для описания среды используются предельные группы симметрии, выведенные П. Кюри из точечных групп путём увеличения порядка, по крайней мере, одной оси симметрии до бесконечности. Всего таких групп 7 (или 10 с учётом энантиоморфных разновидностей). Их можно отождествить с определёнными геометрическими телами (рис. 2). Считается, что среде присуща некоторая предельная группа симметрии, если свойства среды в каждой точке пространства одинаковы при отображении тем или иным элементом симметрии данной предельной группы. Так, например изотропная среда, то есть та, свойства которой в любом направлении одинаковы, может быть описана сим-

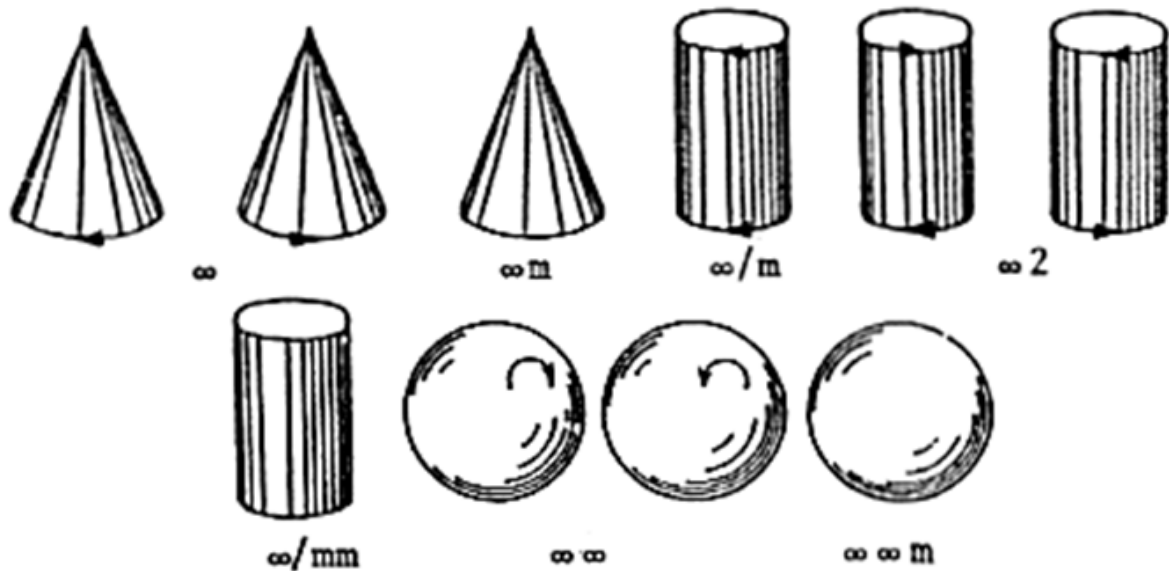


Рис. 2. Предельные группы симметрии Кюри.

метрией шара (предельная группа $\infty/\infty m$). Среда, в которой выделяется одно направление (поток воды, гравитация), описывается симметрией конуса (∞m), а при двух тождественных и диаметрально противоположных направлениях (растяжение или сжатие) – симметрией цилиндра (∞/mm). В более сложных случаях используются остальные предельные группы. Отметим, что если одновременно существует несколько различных физических свойств, совместно влияющих на объект, находящийся в среде, симметрия последней определяется суперпозицией предельных групп симметрии, присущих каждому свойству в отдельности. Результат суперпозиции зависит от взаимной ориентировки главных направлений всех имеющихся свойств среды [5].

Применительно к живой природе, предельные группы симметрии позволяют объяснить, как та или иная форма животных зависит от внешних условий их обитания и поведения. Для этого используется принцип диссимметрии Кюри, который в упрощенном виде гласит, что внешняя симметрия объекта сохраняет на себе те элементы симметрии, которые являются общими как для самого объекта, так и для окружающей его среды. На взвешенные в воде микроорганизмы воздействие среды одинаково со всех сторон (среда имеет симметрию шара) и их форма определяется, в основном, способом передвижения: при пассивном движении, она будет сферической или правильно-полиаксонной, при активном направленном движении – радиально-симметричной. Та же радиально-симметричная форма будет наблюдаться для организмов, прикрепленных к субстрату – действующая на них гравитация, аналогично направленному движению, также имеет симметрию конуса. В случае, когда собственная симметрия организма является радиально-симметричной, а сам он прикреплен к субстрату наклонно по отношению к вектору силы тяжести, его форма будет стремиться к билате-

ральной, являющейся результатом пересечения двух предельных групп симметрии ∞t с расположенными под углом главными осями. То же самое относится ко всем животным, движущимся под углом к вектору силы тяжести (в основном – под прямым, по горизонтальной поверхности) или перпендикулярно прикрепленным к субстрату и находящимся под действием неколлинеарных вектору силы тяжести факторов (поток воды, ветер и т.п.) [6].

Сила тяжести и движение относительно среды являются одними из главных причин, определяющих внешнюю симметрию организмов, однако, не исключены и другие, в общем случае, понижающие (диссимметризирующие) причины. По мнению Д.В. Наливкина, исчезнувшие элементы симметрии превращаются в элементы криволинейной симметрии. Учёт последних позволяет внести важное уточнение в понятие диссимметрии: часть элементов в процессе эволюции не исчезает, а переходит в изогнутые элементы симметрии.

Разумеется, не все случаи внешней симметрии, наблюдаемые в природе, могут быть объяснены достаточно ясно и убедительно. Но без сомнения, широкое разнообразие форм является следствием приспособляемости живых организмов к различным условиям. Там, где это возможно, принцип диссимметрии Кюри следует применять для более глубокого понимания взаимосвязей между естественными причинами и вызываемыми ими следствиями.

Двулучевая симметрия рыб.

Инициацией данной работы послужила приобретённая одним из авторов редкая книга-каталог [7], в которой приведены превосходные изображения рыб промыслового значения (всего 365). Просматривая иллюстрации, автор заметил, что у многих рыб наблюдается приближённое или почти точное равенство нижней и верхней половины тела, как если бы существовала плоскость симметрии, отождествляющая верх и низ. Знакомый с принципом диссимметрии Кюри, он попытался объяснить это явление с точки зрения воздействия окружающей среды. Предварительные обсуждения вопроса со знакомыми специалистами-биологами привели нас к следующим соображениям.

Просматривая различные литературные источники, мы не обнаружили явного упоминания о возможной тождественности верха и низа тела рыб. Одно из подробных описаний типов форм рыб приведено в [1], где различают: торпедовидный (веретенообразный) тип, змеевидный, лентовидный, стреловидный, сплюснутый, плоский и шаровидный. Этими типами не исчерпывается многообразие – у некоторых рыб форма тела является как бы промежуточной комбинацией нескольких типов. Наш случай касается именно первого – торпедовидного типа, когда тело рыб похоже на торпеду или веретено, хорошо обтекаемо, немного сжато с боков и утончается к хвосту. Рыбы с данной формой тела приспособлены к быстрому длительному плаванию в толще воды. Это наилучшие пловцы, совершающие продолжительные миграции к местам нагула и к местам икрометания (нерестилищам):

тунец, макрель, сельдь, треска, лососи. Такая же форма тела выработалась и у других хорошо плавающих водных животных, далеко отстоящих от рыб (китообразные и вымершие ихтиозавры).

Причину появления такой формы тела у рыб можно объяснить следующим образом: в процессе эволюционного перехода, их предки, имеющие билатеральную симметрию, сменили среду обитания с придонной на пелагиальную. В результате, действие силы тяжести компенсировалось силой Архимеда, и среда вновь приобрела симметрию шара. В сочетании с направленным активным движением, она оставляет симметрию конуса. То есть пелагические нектонные организмы в идеале должны иметь радиальную симметрию, что как раз и свойственно для торпедообразных и веретенообразных форм. В действительности же, дополнение билатеральной симметрии до радиально-симметричной остановилось на минимальной возможной – двулучевой симметрии, которая включает в себя ось второго порядка и проходящие через неё взаимно-перпендикулярные плоскости. Этого оказалось достаточно, чтобы соответствовать симметрии конуса и лучшим образом приспособиться к новым условиям обитания. В литературе дополнительная плоскость, перпендикулярная билатеральной, называется дорсовентральной. Эта плоскость хорошо прослеживается на формах тела многих рыб, взятых из каталога [7].

Указанная симметрия определяется только движением и влиянием силы тяжести – основными, рассматриваемыми с позиции принципа Кюри факторами. Для многих рыб двулучевая симметрия осложняется морфологией плавников, рыла и других частей тела, несущих различные функциональные нагрузки. Например, форма рыла, в частности положение рта, определяется способом питания (карповые [1]), а в некоторых случаях способом передвижения (марлин). Различие в расположении плавников, возможно, объясняется эволюционными причинами – придонные предки рыб имели конечности преимущественно в нижней части тела. С другой стороны, расположение и форма плавников, не участвующих в активном движении, могут определяться не только стабилизирующей, но и другими функциями. Известны случаи, когда рыбы, опять перешедшие к придонному образу жизни, развили характерные нижние плавники, понизив свою общую симметрию до билатеральной (илистый прыгун, хендфиш). Идеальная двулучевая симметрия одного из видов рыбы-луны, приводит к интересному способу её поведения (а возможно, является следствием этого поведения) – рыба вблизи поверхности воды поворачивается на 90° и плавает на боку. При этом дорсовентральная плоскость выполняет роль билатеральной. Примечательно, что такое поведение наблюдается на границе водной и воздушной сред, описываемой симметрией конуса.

Двулучевая симметрия не является категорической характеристикой всех без исключения рыб и водных организмов. Скорее всего, она свойствен-

на только определённым видам, ведущим образ жизни, при котором указанная симметрия является оптимальной. Ниже будет рассмотрен характерный пример – семейство скумбриевых.

Двулучевая симметрия семейства скумбриевых на примере тунца синего или обыкновенного (*Thunnus thynnus*).

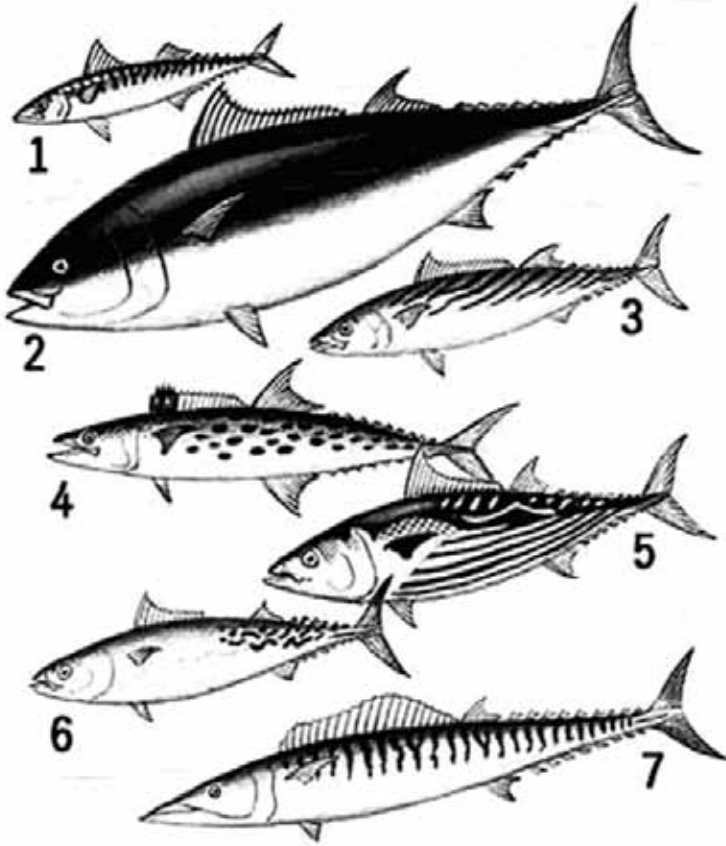


Рис. 3. Скумбриевые: 1 – скумбрия; 2 – синепёрый тунец; 3 – пелагида; 4 – королевская макрель; 5 – полосатый тунец; 6 – макрелевый тунец; 7 – ваху.

Двулучевая симметрия наиболее ярко выражена у представителей семейства скумбриевых. Все они обитают в море и ведут исключительно пелагический образ жизни. Тело рыб торпедообразное, многие анатомические признаки свидетельствуют, что они хорошо приспособлены к активной жизни в толще воды (рис. 3) [4].

Одним из представителей этого семейства является тунец обыкновенный (*Thunnus thynnus*) (рис. 3, 2). Постоянное плавание – наиболее характерная особенность тунцов. При остановке у них даже затрудняется дыхание, т.к. механизм, открывающий жаберные

крышки, связан у этих рыб с поперечным изгибанием тела вправо и влево при движении хвостового плавника. Вода в жаберную полость поступает у них лишь через постоянно открытый рот при поступательном передвижении. Таким образом, специализация тунцов направлена на достижение высоких скоростей и активное перемещение на дальние расстояния.

На рисунке видна ярко выраженная симметричность рыбы в направлении верх-низ, осложняемая расположением грудных и спинного плавников. Особо отчетливо дорсовентральная плоскость проявляется в строении хвостового плавника – у всех скумбриевых и большинства других пелагических рыб он имеет почти идеально одинаково развитые верхнее и нижнее перья. Грудные плавники тунца также располагаются симметрично относительно верха и низа в дорсовентральной плоскости.

У тунцов имеется уникальная система подкожных кровеносных сосудов, снабжающих кровью боковую мускулатуру, среди которой обособляются прилегающие к позвоночному столбу участки со своеобразным строением – красные мышцы. На поперечном срезе тушки тунца эти мышцы располагаются точно на дорсовентральной плоскости симметрии. Обе плоскости (билатеральная и дорсовентральная) делят движущую мускулатуру тунца на 4 хорошо различимых мышечных жгута (рис. 4). Отметим, что двулучевая симметрия тунца и многих других рыб проявляется не во всех аспектах, а только в отношении силового воздействия среды обитания и способа перемещения, которые можно обобщить понятием «динамической симметрии». При этом, расположение двигательной мускулатуры может свидетельствовать в пользу двулучевой симметрии, при очевидном подчеркивании последней.



Рис. 4. Поперечный срез тушки тунца (фото О.В. Попова).

С оптической точки зрения, дорсовентральная плоскость становится плоскостью антисимметрии, что хорошо показано на рис. 3. Светлый низ рыбы противопоставлен более тёмному верху, что является следствием приобретённой покровительственной окраски: рыба незаметна снизу, на фоне освещённой поверхности воды, и сверху, на фоне глубины.

Заключение.

Симметрия живых организмов очень разнообразна и, безусловно, является следствием их адаптации к различным условиям обитания. Вместе с тем, симметрия высших животных долгое время ограничивалась всего двумя видами симметрии – аксиальной (малоподвижный или сидячий образ жизни) и билатеральной (активное направленное движение, или наклонный рост). Такой взгляд нам представляется упрощённым и требующим дальнейшего развития, попытка которого и является целью этой работы.

Говоря о симметрии в биологии, следует иметь в виду её приближённый характер. Ни один живой организм не является идеально симметричным при детальном рассмотрении. Вместе с тем, общей форме организма можно сопоставить некую симметрию, являющуюся следствием суммарного действия всех, оказываемых на него факторов. Может оказаться, что общая форма организма в целом ассиметрична, но по отдельным её признакам, отвечающим одному фактору, симметрия может быть прослежена. Например, у пелагических рыб, плавники, обеспечивающие быстрое движение, соответ-

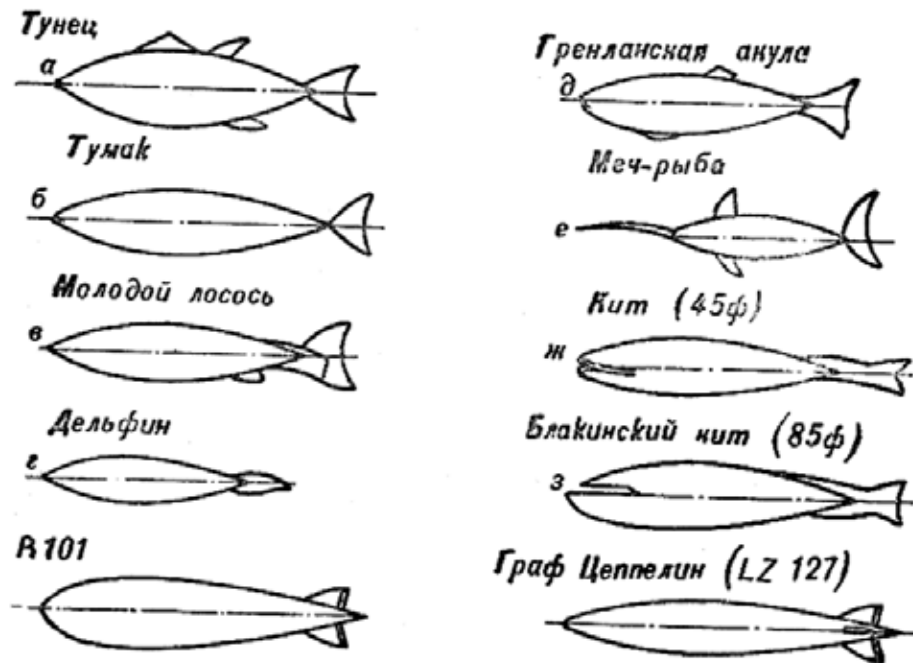


Рис. 5. Сопоставление формы дирижабля с формой крупных морских рыб и животных.

ствуют дорсовентральной плоскости симметрии, в то время как плавники, отвечающие за стабилизацию, в целом, нарушают её.

В поиске дополнительных фактов, подтверждающих нашу гипотезу, мы обнаружили интересный источник, который в силу своей специфичности не мог быть вынесен в основные разделы статьи. Это книга «Дирижабли и их военное применение» [3], в которой автор, сравнивая форму дирижабля с формой морских животных, выделяет (возможно, неосознанно) дорсовентральную плоскость симметрии (рис. 5). Примечательно, что помимо силуэтов рыб, автор использует для сравнения и силуэты морских млекопитающих и также проводит дорсовентральную плоскость у этих, изначально билатерально-симметричных, животных, приобретших приближённую к двулучевой симметрию при переходе к водному образу жизни.

Список литературы

1. Анисимова И.М., Лавровский В.В. Ихтиология. М.: Агропромиздат, 1991. 288 с.
2. Беклемишев В.Н. Основы сравнительной анатомии беспозвоночных. Проморфология. Изд-во «Наука», 1964. Т. 1. 432 с.
3. Ионов П. Дирижабли и их военное применение. – М.: Государственное военное издательство, 1933. 120 с.
4. Жизнь животных. В 6 томах. Том 4. Рыбы. Под ред. проф. Рассе Т.С. М.: изд-во «Просвещение», 1971. 656 с.
5. Степенчиков Д.Г. О предельных группах симметрии и формах кристаллов альмандин // ЗРМО, Ч. 139, №4, 2010. – С. 107-110.
6. Шафрановский И.И. Симметрия в природе. М.: изд-во «Недра», 1968. 184 С.
7. 365 Fish A. Vida, T. Kotai. Könnemann, 2006, 398 p.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ, БАЗЫ ДАННЫХ



КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОМ КЛАСТЕРЕ КАК ОСНОВА ОЦЕНКИ СТРУКТУРНЫХ И ФИЛЬТРАЦИОННО-ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ СЫПУЧИХ СМЕСЕЙ

Амосова О.Е.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
kramosova@geo.komisc.ru

Аннотация.

Разработаны алгоритмы и компьютерные программы на языках программирования Паскаль и Си моделирования сыпучих смесей и гравитационных терригенных осадков с заданной гранулометрической кривой и вычисления их геометрических и емкостных характеристик. Проведены эксперименты на моноразмерных и двухразмерных моделях. Дано краткое описание одного из способов распараллеливания компьютерной программы для исполнения её на вычислительном кластере. Получены оценочные характеристики исполнения параллельной и последовательной программ моделирования моноразмерных и трёхразмерных смесей. Анализ результатов работы программы моделирования сыпучих смесей на кластере и на одном компьютере показал, что наблюдается значительное (в разы) уменьшение времени вычисления параллельной программы по сравнению с последовательной версией. Это позволяет сократить время, затрачиваемое на проведение экспериментов.

Summary.

Algorithms and computer programs in programming languages of Paskal and Si of simulation of loose mixes and gravitational terrigenous sediments with the set granulometric curve and calculation of their geometrical and capacitive characteristics have been developed. Experiments with unicomponent and two-component simulations of particle mixes have been performed. The short description of one of the ways of paralleling of computer program for its execution on a computing cluster has been given. Estimated characteristics of execution of parallel and consecutive programs of simulating unicomponent and three-component mixes of particles have been received. The analysis of results of work of the program of simulation of loose mixes on a computing cluster and on one computer has shown that the considerable (in times) reduction of calculation time of the parallel program is observed in comparison with the consecutive version. It allows reducing time spent for experiments.

Свойства композиционных материалов, создаваемых обработкой сыпучих смесей, в значительной степени зависят от структуры этих смесей. Под

структурой здесь понимается распределение частиц сыпучего материала по размерам, их форма и взаимное расположение, координационные числа отдельных частиц, сферическое распределение точек касания, пористость, размеры каналов между частицами.

С целью исследования емкостных и других структурных свойств сыпучих материалов было проведено компьютерное моделирование осаждения частиц. Эта задача имеет большое значение в технологии получения композиционных материалов.

Ранее были разработаны алгоритмы и созданы программы на языке программирования Pascal моделирования сыпучих смесей и гравитационных терригенных осадков с заданной гранулометрической характеристикой и вычисления их геометрических и емкостных характеристик [2].

Предложенное нами компьютерное моделирование смеси заключается в следующем. Пусть задана функция распределения частиц смеси (или осадка) по размерам $f(d)$ – гранулометрическая кривая. В первом приближении будем считать частицы шарообразными и осаждающимися в некой абстрактной среде (газе, жидкости, пустоте), никак не взаимодействующей с осаждающимися частицами. В этой среде нет вихрей, нет упругих аэро- или гидродинамических, электрических, магнитных сил, сил трения, действующих на частицы, а есть только сила тяжести и силы реакции опоры, возникающие при соприкосновении частиц. Моделирование осаждения производится в емкость или седиментационный «контейнер» параллелепипедальной формы. При визуализации на экране компьютера емкость простирается на всю ширину и высоту экрана и на заданную величину вглубь экрана. Над емкостью моделируется шарообразная частица диаметра d , получаемого с вероятностями, снятыми с гранулометрической кривой. Центр частицы находится на заданной высоте. Две другие координаты (горизонтальные) имеют случайное равномерное распределение над емкостью. Частица движется вертикально вниз, пока не опустится на дно, либо не коснется уже покоящихся частиц. Коснувшись одной из них, частица будет скатываться по ней, пока не коснется следующей частицы и так далее, пока по сложной траектории, скатываясь в ямки или проникая глубоко в смесь по поровым каналам, не опустится на дно, либо не займет устойчивое положение (получит три точки опоры внутри смеси). Траектория движения осаждающейся частицы представляет собой кривую в пространстве, состоящую из отдельных элементов – дуг окружностей и отрезков прямых (рис. 1).

По окончании осаждения одной частицы по той же схеме моделируется осаждение следующей. Диаметры частиц могут быть одинаковыми или моделироваться случайным образом с вероятностями, соответствующими заданной гранулометрической кривой. По окончании осаждения всех частиц их координаты запоминаются, записываются в файлы и в дальнейшем используются для определения емкостных характеристик полученной смеси:



Рис. 1. Траектория мелкой частицы в толще крупных.

Состоит из чередования трех типов движений: 1 – свободное падение; 2 – спуск по поверхности шара; 3 – спуск по ложбине между двумя шарами.

первичной пористости, поперечников пор, координационных чисел, как для пор, так и для частиц, размера поровых каналов и т.д. Более подробно результаты изложены в работах [1], [2], [3], [5].

Были проведены эксперименты на моноразмерных и двухразмерных моделях, отношения диаметров d_k/d_m крупных и мелких частиц которых изменяются от 2 до 10. При этом исследовались как насыщенные смеси, так и недосыщенные и пересыщенные в 1.5-2 раза мелкой фракцией. Насыщенная смесь – смесь, мелкая фракция которой по объему в точности заполняет поровое пространство, образуемое крупной фракцией, с учетом пористости, образуемой мелкой фракцией. Практически насыщенная смесь получается от засыпки пор моноразмерой смеси очень мелкой фракцией.

Ранее для моделирования мы использовали ПК: Pentium MMX 233 и AMD Athlon XP 1600+ 785 904К6 ОЗУ, тем не менее, программа оказалась критической

как по размеру используемой памяти, так и по времени выполнения (на Pentium MMX 233). Максимальное число частиц в смеси достигало только 7700, тогда как для статистики необходимо, чтобы смесь состояла из нескольких десятков тысяч частиц. Один эксперимент на Pentium MMX 233 непрерывно обсчитывался около недели. На AMD Athlon XP 1600+, гораздо более мощном по производительности, моделирование заняло несколько минут, так моноразмерная смесь, состоящая из 7000 частиц была получена за 3 минуты 10 секунд, двухразмерная насыщенная, с отношением диаметров крупных и мелких частиц равным 5, состоящая из 7360 частиц, – за 6 минут. Нам удалось получить характеристики структуры лишь самых простых «смесей»: шарообразных частиц одного и двух размеров. Смоделировать смеси, состоящие из огромного числа частиц различной формы и размеров, не представлялось возможным ввиду резкого увеличения времени счета (около недели на один вид смеси).

Для уменьшения времени счёта программы и увеличения числа моделируемых частиц была подготовлена компьютерная программа на языке программирования Си для её исполнения на вычислительном кластере Коми

научного центра. Для этого проведен математический анализ задачи и предложены несколько способов её распараллеливания [4]. Параллельная технология программирования на кластере компьютеров подразумевает обмен сообщениями между одновременно исполняемыми ветвями параллельной программы. Традиционно в таком подходе используется стандарт MPI [6] и его реализация MPICH [8] (набор библиотечных функций MPI, подключаемый к Си-программе). Кластер состоит из 16 вычислительных модулей. Каждый модуль содержит по 2 процессора Intel Xeon 2.8 ГГц и по 2 Гбайта оперативной памяти. На тесте HPL [7] кластер имеет максимальную производительность 47 Гфлопс (47 миллиардов операций с плавающей точкой в секунду).

На данном этапе была проведена работа по распараллеливанию программы моделирования сыпучих смесей и гравитационных терригенных осадков только одним способом, заключающимся в следующем.

Необходимо по условию задачи осадить некоторое число m частиц. Параллельная программа представляет собой N одновременно исполняемых независимо друг от друга ветвей. Пронумеруем ветви программы от 0 до $N-1$. Выделим ветвь с номером 0 для анализа результатов и для краткости изложения назовём её анализатором. Другие $N-1$ ветвей будут вычислять процесс осаждения одной частицы, и поэтому эти ветви будем называть вычислителями.

Процесс взаимодействия вычислителей и анализатора организуем по следующему алгоритму.

Каждый вычислитель начинает осаждать свою частицу. Как только вычислитель найдёт устойчивое положение частицы, то информацию о координатах положения и диаметре этой частицы он отправит сообщением анализатору. Анализатор последовательно ожидает эти сообщения от каждого вычислителя. После того как получит все сообщения, анализатор выполнит процедуру проверки. Суть процедуры заключается в последовательном поиске частиц, которые виртуально пересекаются с предыдущими. Такие частицы, которые будем называть «забракованными», анализатор отбрасывает из формируемого массива вновь осевших частиц. Появление таких частиц обусловлено тем, что каждый вычислитель находит положение своей частицы независимо от других вычислителей. Сформированный массив новых осевших частиц анализатор отправляет сообщениями каждому вычислителю. Вычислители принимают это сообщение и добавляют в свой массив осевших частиц. После этого вычислители осаждают новые частицы, а анализатор ждёт новых сообщений от вычислителей, пока не будет осаждена последняя частица. Возможен случай, когда один из вычислителей параллельной программы может заикнуться в ходе вычислений, что приведет к зависанию работы всей параллельной программы. В анализаторе учтен такой случай. Если время ожидания сообщения от зависшего вычислителя превысит определенное значение, программа завершает своё исполнение в аварийном режиме.

С целью исследования и сравнения времени работы распараллеленной и последовательной программ были проведены моделирования смесей, состоящих из моно- и трехразмерных фракций.

На компьютере с процессором AMD Athlon XP 1600+ 785 904Кб ОЗУ было проведено моделирование моноразмерных смесей с числом частиц варьирующим от 10000 до 100000 (табл. 1).

Таблица 1.
Время моделирования моноразмерных смесей на одном компьютере AMD Athlon.

Число частиц в моделируемой смеси	Время моделирования
10000	1 минута 30 секунд
20000	6 минут 30 секунд
30000	14 минут 45 секунд
40000	26 минут 45 секунд
50000	44 минуты
100000	2 часа 49 минут

Зависимость времени моделирования от числа частиц имеет параболический характер и хорошо аппроксимируется многочленом второй степени $t = 1.67 \cdot 10^{-8} m^2 + 2.71 \cdot 10^{-5} m - 0.42$, где t время моделирования в минутах, m число частиц (рис. 2). Таким образом, можно спрогнозировать оценочное время моделирования моноразмерной смеси, состоящей например из 1 000 000 частиц, оно составит 11 дней.

На кластере было проведено моделирование моноразмерной смеси, со-

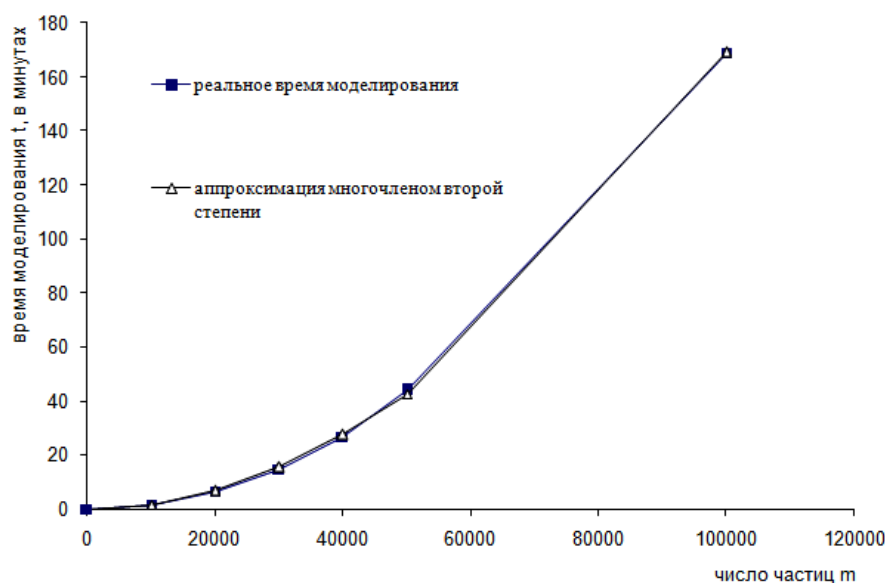


Рис. 2. Зависимость времени моделирования моноразмерной смеси от числа частиц.

стоящей из 10000, 30000 и 100000 частиц. Фиксировалось время работы программы, число осажженных частиц и число «забракованных» частиц (табл. 2).

Первые две строки таблицы 2 свидетельствуют о свойстве задачи, благодаря которому программа может иметь заметно-разное время выполнения при одних и тех же условиях.

Видно, что, моделируя 10 000 частиц, при увеличении числа процессов с 4-х до 9-и удалось сократить время вычислений в 2.1 раза при увеличении числа процессов в 2.25 раза ($9/4$), с 4-х до 17-и процессов – наблюдается ускорение времени в 2.6 раза. Указанные величины дают лишь оценку приведенных значений времени вычислений.

Таблица 2.

Оценочные характеристики исполнения параллельной программы моделирования моноразмерных смесей на кластере.

Число процессов	Время моделирования, в секундах	Число осажженных частиц	Число «забракованных» частиц
4	54	10 000	30
4	66 (1 мин. 6 сек.)	10 000	35
9	37	10 000	128
17	32	10 000	304
4	728 (12 мин. 28 сек.)	30 000	40
9	349 (5 мин. 49 сек.)	30 000	141
17	277 (4 мин. 37 сек.)	30 000	299
4	4186 (1 час 9 мин. 46 сек.)	100 000	422
8	2229 (37 мин. 10 сек.)	100 000	1213
16	1230 (20 мин. 30 сек.)	100 000	2810

Следует отметить, что доля забракованных частиц не превышает 3% от общего числа смоделированных частиц. Это свидетельствует о достаточно эффективном способе моделирования.

Моделирование моноразмерной смеси, состоящей из 30000 частиц, на AMD Athlon заняло 885 секунд (14 минут 45 секунд), из 100000 частиц 10140 секунд (2 часа 49 минут). Анализ результатов работы программы на

кластере и на одном компьютере, показал, что наблюдается значительное уменьшение времени вычисления параллельной программы по сравнению с последовательной версией.

На компьютере с процессором AMD Athlon было проведено моделирование трехразмерных насыщенных смесей с постоянными диаметрами частиц крупной d_K и мелкой d_M фракций, отношение которых d_K/d_M равно 12, варьировался только диаметр частиц средней фракции d_C . Отношение d_K/d_C принимало значения 2, 3, 4, 5, 6. Например, время моделирования трехразмерных смесей с $d_K/d_C = 5$ и $d_K/d_C = 6$ с числом частиц 117075 и 129563 составило 6 часов 7 минут и 7 часов 41 минуту 52 секунды, соответственно.

Компьютерное моделирование на кластере, проводимое с запуском 17 процессов на 16 процессорах, смеси, состоящей из 129564 частиц с $d_K/d_C = 6$, заняло по времени 4167 секунд (1 час 9 минут 27 секунд), забраковано было 1637 частиц. Зависимость времени моделирования этой смеси от числа осажденных частиц можно аппроксимировать многочленом третьей степени $t = 1.88 \cdot 10^{-13} \cdot m^3 + 2.35 \cdot 10^{-7} \cdot m^2 + 1.6 \cdot 10^{-3} \cdot m + 10.3$ (рис. 3).

Моделирование смеси, состоящей из 117075 частиц с $d_K/d_C = 5$, параллельной программой с 16-ю процессами продолжалось 4457 секунд (чуть больше 1 часа и 14 минут), забраковано было 1650 частиц. Зависимость времени моделирования этой смеси от числа осажденных частиц можно аппроксимировать многочленом третьей степени $t = 5.95 \cdot 10^{-14} \cdot m^3 + 3.6 \cdot 10^{-7} \cdot m^2 - 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot m + 11.44$ (рис. 4).

Отсюда можно оценить время моделирования трехразмерной смеси с

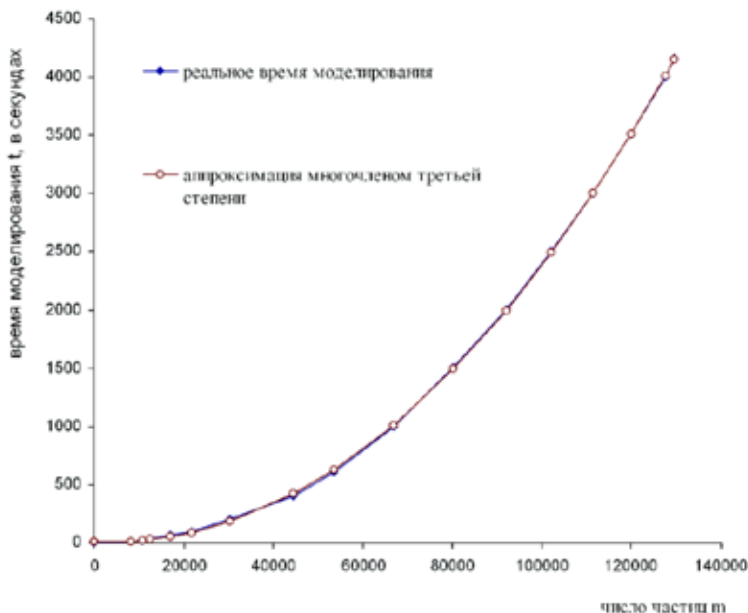


Рис. 3. Зависимость времени моделирования от числа частиц смеси, состоящей из 129564 частиц с $d_K/d_C = 6$, проводимого с запуском 17 процессов на 16 процессорах.

$d_K/d_C = 5$, состоящей из 1 000 000 частиц, и, вычисляемого 16-ю процессорами, которое будет равным приблизительно 3 дням и 11 часам. Моделирование трехразмерной смеси с $d_K/d_C = 6$, состоящей из 1 000 000 частиц, займет на 16 процессорах 4 дня и 21 час.

Таким образом, использование кластера позволяет существенно сократить время счёта, увеличить число моделируемых частиц смесей. Это даст возможность моделировать смеси разноо-

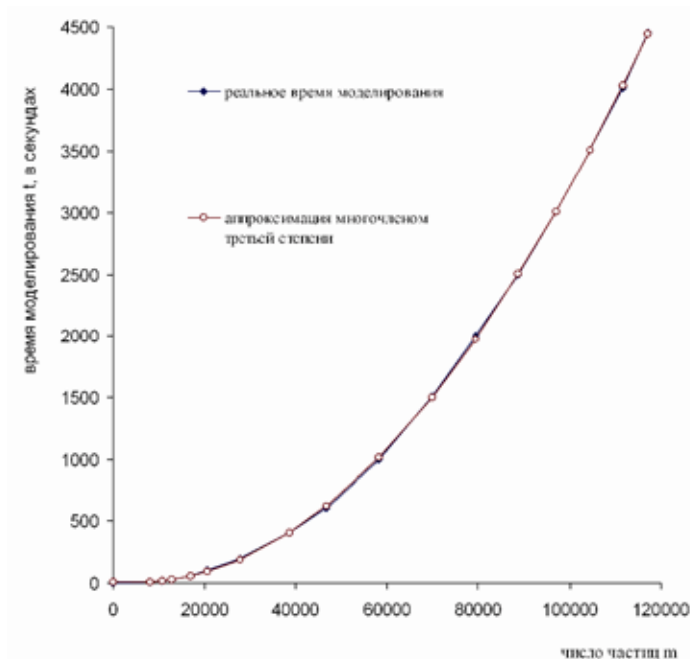


Рис. 4. Зависимость времени моделирования от числа частиц смеси, состоящей из 117075 частиц с $d_k/d_c = 5$, проводимого с запуском 16 процессов на 16 процессорах.

бразного гранулометрического состава.

Применение компьютерного моделирования позволяет предсказывать структурные и емкостно-фильтрационные свойства сыпучих смесей исходя из их гранулометрических составов, что важно для строительного материаловедения. Результаты компьютерного моделирования могут применяться в создании композитных материалов с каркасом сыпучих смесей частиц, в химической технологии и структурной химии.

Автор статьи выражает благодарность за советы и помощь в распараллеливании

компьютерной программы на языке Си администратору кластера Коми НЦ УрО РАН, научному сотруднику отдела математики А.В. Карпову.

Список литературы

1. Амосова О.Е. Компьютерное моделирование первичной пористой среды нефтегазоносных пород // Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений. Доклады юбилейной конференции. Т. I, Санкт-Петербург, 1999. С. 328-336.
2. Амосова О.Е. Компьютерное моделирование структуры и порового пространства терригенных осадков. Диссертация. канд. геол.-мин. наук, 2000, Сыктывкар, Коми НЦ УрО РАН.
3. Амосова О.Е., Ткачев Ю.А. Компьютерное моделирование структуры сыпучих материалов // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцевого региона в технологии строительных и технических материалов. Матер. III Международной научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, 2007, С. 135-138.
4. Амосова О.Е., Ткачев Ю.А. Моделирование гравитационного терригенного осадка // Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах: Материалы V международного научно-практического семинара. – Нижний Новгород, 2005. С. 20-25.
5. Ткачев Ю.А., Амосова О.Е. Терригенный осадок...с изнанки // Вестник Института геологии, Сыктывкар, 1999. №2.
6. <http://www.mpi-forum.org/>
7. <http://www.netlib.org/benchmark/hpl/>
8. <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpich1/>

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОКИСЛОТ

Бельская Л.В., Солоненко А.П., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск,
LudaB2005@mail.ru

Аннотация.

Проведено термодинамическое моделирование химических равновесий в ротовой жидкости, учтено комплексообразование с аминокислотами. Показано, что комплексообразование с аминокислотами (при физиологических концентрациях) не является основной причиной ингибирования кристаллизации фосфатов кальция.

Ротовая жидкость человека является многокомпонентным раствором, пересыщенным относительно фосфатов кальция. В полости рта постоянно протекают процессы растворения кристаллов гидроксилапатита зубной эмали и их образования. Важную роль в них играют присутствующие в слюне органические вещества, в частности аминокислоты. В настоящее время известно, что аминокислоты оказывают ингибирующее влияние на процессы кристаллизации фосфатов кальция [1, 2 и др.]. Это может быть обусловлено: 1) адсорбционным взаимодействием, приводящим к изменению скорости роста кристаллов [3]; 2) образованием комплексов ионов кальция с аминокислотами в объеме раствора.

Цель работы – термодинамическое моделирование химических равновесий в ротовой жидкости с учетом влияния аминокислот.

При проведении термодинамического расчета в качестве прототипа биологической жидкости был взят модельный раствор, минеральный состав (неорганические макрокомпоненты), температура, ионная сила и pH (4.5–8.0) которого соответствуют составу ротовой жидкости здорового взрослого человека [4]. При этом в изучаемых системах не учитывалось влияние микроэлементов (в частности ионов тяжелых металлов) на образование твердой минеральной фазы. Для расчета были выбраны аминокислоты ротовой жидкости, которые имеют высокие значения констант устойчивости комплексов с ионами кальция (табл. 1).

Значения термодинамических произведений растворимости (pK_s°) малорастворимых соединений, которые могут образоваться в исследуемом растворе $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O, Ca(H_2PO_4)_2, CaHPO_4 \cdot 2H_2O, Ca_8H(PO_4)_6 \cdot 5H_2O, \alpha-Ca_3(PO_4)_2, \beta-Ca_3(PO_4)_2, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, CaCO_3 \text{ (арагонит)}, CaCO_3 \text{ (кальцит)}, Ca(OH)_2, MgHPO_4 \cdot 3H_2O, MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O, Mg_3(PO_4)_2, MgCO_3 \cdot 3H_2O, Mg(OH)_2]$, соответствуют данным базы констант нестойкости комплексов SC-database (SCQUERY Version 1.37 (1993)).

Таблица 1.

Аминокислотный состав ротовой жидкости.

Аминокислота (АК)	Концентрация аминокислоты, моль/л			Константы устойчивости комплексов кальция с аминокислотами [5]	
	min	mid	max	lgK	K
Тирозин	$8.3 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	1.50	0.22
Аргинин	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2.20	0.11
Аспарагиновая кислота	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	1.60	0.20
Аланин	$5.9 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	1.20	0.30
Серин	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	1.40	0.25
Глицин	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	1.40	0.25
Глутаминовая кислота	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	1.40	0.25
Суммарная конц.	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$		

Таким образом, при уточнении термодинамической модели, описанной в работе [6], были приняты следующие условия: 1) учитывалось влияние аминокислот, которые имеют высокие значения констант устойчивости комплексов с ионами кальция; предполагали, что образуются комплексы только состава 1:1; 2) расчет коэффициентов активности осадкообразующих ионов проводился по уравнению Девиса, ионная сила раствора в исследуемом диапазоне рН считалась постоянной и равной среднему значению диапазона рассчитанного для каждой изучаемой системы, вклад ионизированных форм аминокислот в ионную силу не учитывался.

I. На первом этапе рассчитаны показатели условных произведений растворимости pK_s' исследуемых малорастворимых соединений с учетом комплексообразования с аминокислотами и рН раствора. При этом расчет коэффициентов активности осадкообразующих ионов проводили по уравнению второго приближения теории Дебая-Гюккеля, так как ионная сила исследуемого раствора < 0.1 М. Оценку возможности формирования труднорастворимого соединения в растворе проводили по значениям энергии Гиббса кристаллизации, а также по рассчитанным значениям индексов пересыщения SI [7], при этом, если $SI > 0$, а $\Delta G < 0$, то в данных условиях термодинамически вероятно осаждение твердой фазы из раствора.

Согласно полученным результатам в исследуемых растворах термодинамически вероятно образование следующих малорастворимых соединений: $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; $Ca_3(PO_4)_2$ (α , β) и $CaCO_3$. В условиях комплексообразования с аминокислотами концентрация

свободных ионов кальция, которые участвуют в процессах фазообразования, снижается (табл.2). Однако изменение количества ионов кальция при средней суммарной физиологической концентрации аминокислот незначительно и не оказывает влияния на условные произведения растворимости кристаллических фаз, последовательность и рН начала осаждения (табл. 3, столбцы 3, 4).

Таблица 2.

Равновесные концентрации ионов кальция в присутствии аминокислот, ммоль/л.

$C(\text{Ca}) \backslash C(\text{AK}), \text{M}$	0	0.0159	1.59	7.95	15.9
Минимум	1.0	0.999(6)	0.965	0.845	0.731
Среднее	1.5	1.499	1.447	1.267	1.097
Максимум	2.0	1.999	1.929	1.690	1.463

Таблица 3.

Диапазон рН образования твердых фаз в модельных растворах
(с учетом комплексообразования).

№ п/п	Малорастворимое соединение	$C(\text{AK})=0$	$C(\text{AK})=0.0159 \text{ M}$	$C(\text{AK})=1.59 \text{ M}$	$C(\text{AK})=7.95 \text{ M}$	$C(\text{AK})=15.9 \text{ M}$
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	4.8 – 8.0	4.8 – 8.0	4.8 – 8.0	4.8 – 8.0	4.9 – 8.0
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5.6 – 8.0	5.6 – 8.0	5.6 – 8.0	5.6 – 8.0	5.7 – 8.0
3	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	6.3 – 8.0	6.3 – 8.0	6.3 – 8.0	6.4 – 8.0	6.4 – 8.0
4	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.4 – 8.0	6.4 – 8.0	6.4 – 8.0	6.5 – 8.0	6.6 – 8.0
5	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.5 – 8.0	6.5 – 8.0	6.6 – 8.0	6.6 – 8.0	6.7 – 8.0
6	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7.5 – 8.0	7.5 – 8.0	7.5 – 8.0	7.6 – 8.0	7.7 – 8.0
7	CaCO_3 (кальцит)	7.6 – 8.0	7.6 – 8.0	7.7 – 8.0	7.7 – 8.0	7.8 – 8.0
8	CaCO_3 (арагонит)	7.8 – 8.0	7.8 – 8.0	7.8 – 8.0	7.8 – 8.0	7.9 – 8.0

Несущественный сдвиг рН начала осаждения малорастворимых соединений (0.1 – 0.2 единицы рН) наблюдается лишь при концентрации аминокислот в 100 и более раз превышающей физиологическую ($C(\text{AK}) \geq 1.59 \text{ M}$), что никогда не достигается в организме человека. При этом условные произведения растворимости фосфатов и карбонатов кальция увеличиваются, энергия Гиббса процесса кристаллизации приобретает более положительные значения, однако, как показали расчеты, в присутствии исследуемых аминокислот энергия Гиббса не изменяется значительно даже при высоком уровне концентрации органических молекул (табл. 3).

Сопоставляя индексы пересыщения, рассчитанные для фосфатов кальция различного стехиометрического состава, следует отметить, что в рамках

выбранной термодинамической модели во всех изучаемых системах (при pH 4.5 – 8.0) наибольшую степень пересыщения, в соответствии с используемым критерием, имеет гидроксилапатит. При pH < 7.00 по убыванию значений SI исследуемые фосфаты кальция можно ранжировать следующим образом: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; тогда как при pH > 7.0 последовательность имеет вид: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аналогичные ряды были получены для модельной системы, в состав которой входили только неорганические компоненты [6]. Таким образом, существенное повышение концентрации аминокислот в ротовой жидкости не влияет на образование фосфатов кальция различного стехиометрического состава. Из литературных данных [3] известно, что витлокит, октакальция фосфат и брушит являются метастабильными фазами по отношению к гидроксилапатиту. Данные термодинамического расчета показали, что $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеют меньшие по сравнению с гидроксилапатитом значения SI (а также ΔG). Это свидетельствует о том, что данные фазы менее устойчивы в исследуемых условиях.

Таблица 4.

Показатели условных произведений растворимости и энергия Гиббса кристаллизации в зависимости от состава модельной системы и pH раствора (на примере гидроксилапатита).

Соединение	Среда	pH=5.0	pH=6.0	pH=7.0	pH=8.0
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Слюна, C(AK)=0	<u>124.74</u> 2.48	<u>110.87</u> -2.09	<u>97.97</u> -6.34	<u>87.85</u> -9.68
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Слюна, C(AK)=0.0159 M	<u>124.74</u> 2.48	<u>110.87</u> -2.09	<u>97.97</u> -6.34	<u>87.85</u> -9.68
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Слюна, C(AK)=1.59 M	<u>124.88</u> 2.53	<u>111.02</u> -2.04	<u>98.12</u> -6.29	<u>88.00</u> -9.63
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Слюна, C(AK)=7.95 M	<u>125.43</u> 2.71	<u>111.57</u> -1.86	<u>98.66</u> -6.11	<u>88.54</u> -9.45
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Слюна, C(AK)=15.9 M	<u>126.03</u> 2.91	<u>112.16</u> -1.66	<u>99.26</u> -5.91	<u>89.14</u> -9.25

* Над чертой указаны показатели произведений растворимости гидроксилапатита, под чертой энергия Гиббса кристаллизации.

Таким образом, термодинамический расчет возможности кристаллизации минеральных фаз из модельного раствора показал, что комплексообразование при биологических концентрациях аминокислот не оказывает влияния на условия и последовательность выпадения солей кальция.

II. На следующем этапе проведен расчет с учетом вклада ионизированных форм аминокислот в ионную силу раствора. Для этого рассчитали ион-

ные диаграммы 15 аминокислот, определенных в составе ротовой жидкости человека (рис.1).

Проведенные расчеты показали, что заряженные формы аминокислот вносят значительный вклад в ионную силу раствора и уже при физиологической концентрации ионная сила увеличивается почти в полтора раза. Для теоретического изучения также проведен расчет для случаев, когда концентрация аминокислот превышает физиологическую (табл. 5).

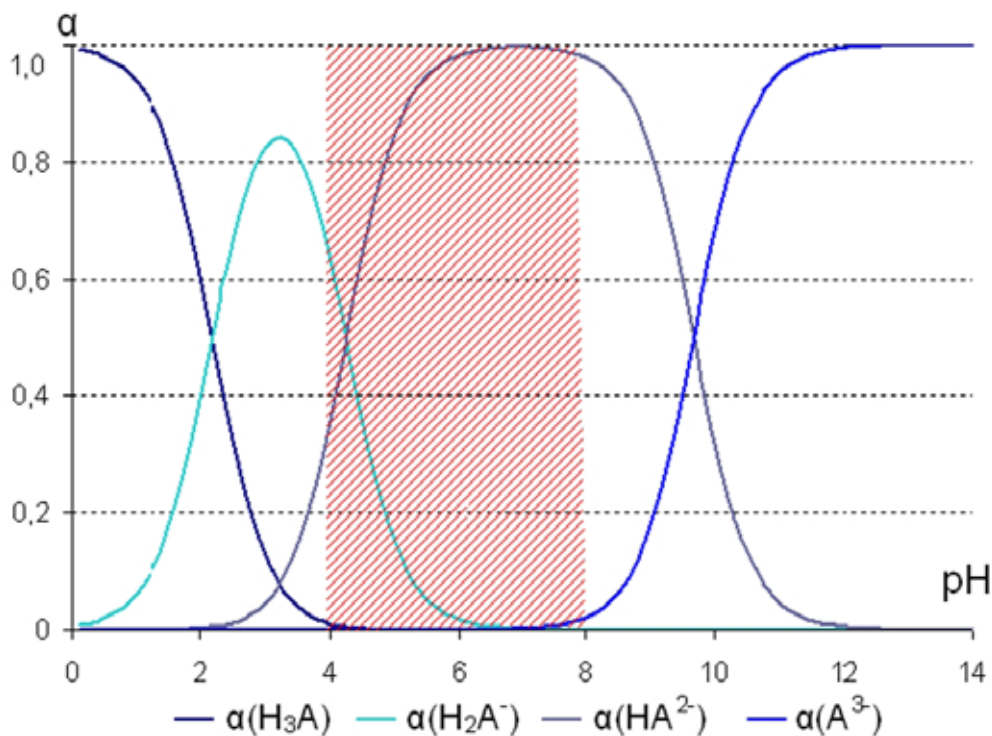


Рис. 1. Ионная диаграмма глутаминовой кислоты.

В изучаемых условиях возможна кристаллизация следующих фаз: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α , β) и CaCO_3 . Согласно рассчитанным величинам SI для малорастворимых соединений во всех исследуемых системах наибольшую степень пересыщения имеют фтор- и гидроксилapatит. При $\text{pH} < 7.00$ по убыванию значений SI исследуемые фосфаты кальция можно ранжировать следующим образом: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; тогда как при $\text{pH} > 7.0$ последовательность имеет вид: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 > \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 > \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 > \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для наглядной иллюстрации и определения возможности образования малорастворимых соединений кальция в растворе, моделирующем ионный состав биологической жидкости, с разной концентрацией аминокислот построены графические зависимости вида $SI = f(\text{pH})$. При этом в качестве исследуемых фаз выбраны соединения, имеющие высокие положитель-

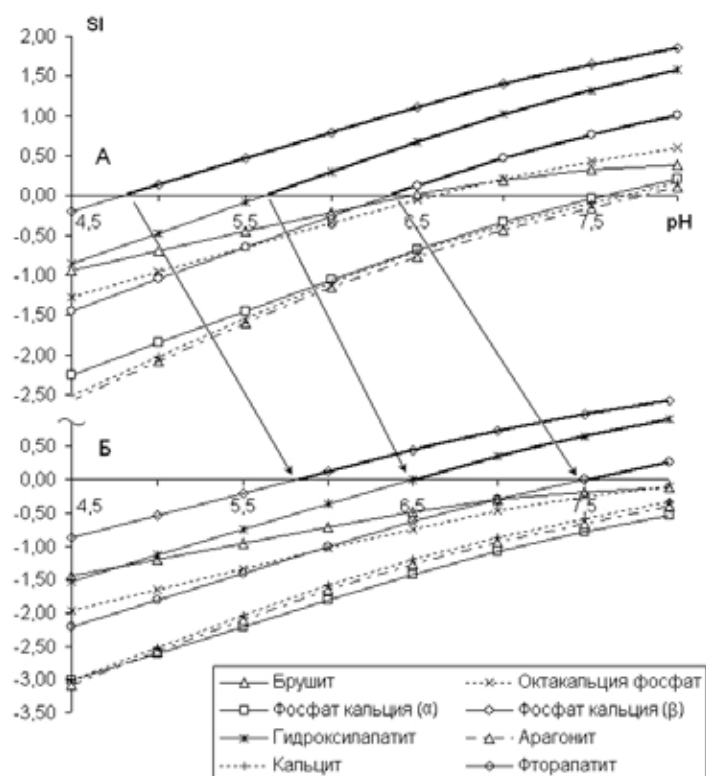


Рис. 2. Зависимость индекса пересыщения от рН раствора: А - для системы II, Б – для системы V.

ные значения индексов пересыщения в диапазоне рН = 4.5 – 8.0 (рис. 2).

С ростом ионной силы гипотетического раствора происходит увеличение условных произведений растворимости фосфатов и карбонатов кальция, а энергия Гиббса процесса кристаллизации каждого из соединений приобретает более положительные значения. При этом для каждой системы диапазоны рН, при которых достигаются условия осаждения малорастворимых соединений, значительно различаются (табл. 6).

Таблица 5.

Изменение ионной силы раствора в зависимости от концентрации аминокислот.

№ п/п	Система	Концентрация аминокислот, моль/л	Ионная сила раствора, моль/л
I	Слюна неорг.	0	0.039
II	Слюна + АК (физиол.)	0.0159	0.051
III	Слюна + АК (физиол.)*5	0.0795	0.104
IV	Слюна + АК (физиол.)*10	0.159	0.169
V	Слюна + АК (физиол.)*20	0.318	0.299
VI	Слюна + АК (физиол.)*30	0.477	0.429
VII	Слюна + АК (физиол.)*40	0.636	0.560
VIII	Слюна + АК (физиол.)*50	0.795	0.690
IX	Слюна + АК (физиол.)*75	1.160	0.999
X	Слюна + АК (физиол.)*100	1.590	1.342

При физиологической концентрации аминокислот в модельной системе (II) происходит сдвиг рН начала осаждения практически всех соединений. Дальнейшее увеличение количества органических веществ в растворе ($C(АК) = 0.0795 - 0.159$ моль/л) приводит к тому, что в исследуемом диапазоне кислотности среды становится невоз-

можной кристаллизация α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, кальцита и арагонита, а при $\text{C (AK)} > 0.3$ моль/л неустойчивы $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, изменение количественного аминокислотного состава раствора, сопровождающееся ростом ионной силы, приводит к смещению в щелочную область рН начала осаждения малорастворимых соединений тем большим, чем выше ионная сила.

По данным термодинамического расчета установлено, что аминокислоты (за счет ионизированных форм) вносят значительный вклад в ионную силу раствора. При этом рН начала осаждения малорастворимых солей кальция смещается в более щелочную область, однако ряд термодинамической устойчивости соединений друг относительно друга при этом не изменяется.

III. Поскольку в реальном растворе (ротовой жидкости) аминокислоты участвуют как в процессах образования комплексов, так и ионизации, проведен термодинамический расчет при одновременном учете влияния аминокислот как комплексообразующих, так и ионогенных молекул.

Проведенные расчеты показали, что изменение концентрации ионов кальция в растворе, вызванное комплексообразованием с аминокислотами, очень мало (табл. 2) и не сказывается на величине ионной силы системы (табл. 5).

Таблица 6.

рН начала осаждения твердых фаз в модельных растворах
(с учетом ионной силы раствора).

№ п/п	Система Соединение									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	4.8	4.9	5.2	5.5	5.9	6.2	6.5	6.7	7.4
2	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	5.6	5.6	6.0	6.2	6.5	6.8	7.1	7.4	—
3	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	6.3	6.4	6.7	7.0	7.5	8.0	—	—	—
4	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.4	6.5	7.0	7.4	—	—	—	—	—
5	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.5	6.6	7.1	7.5	—	—	—	—	—
6	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7.5	7.6	—	—	—	—	—	—	—
7	CaCO_3 (кальцит)	7.6	7.7	—	—	—	—	—	—	—
8	CaCO_3 (арагонит)	7.8	7.9	—	—	—	—	—	—	—

В изучаемых условиях, согласно рассчитанным значениям индексов пересыщения и энергий Гиббса для процесса кристаллизации, возможно осаждение $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α , β) и CaCO_3 . Устойчивость и порядок выпадения солей не изменяется по сравнению с таковыми, установленными в пунктах I и II. При этом для каждой системы диапазоны рН, при которых достигаются условия осаждения малорастворимых соединений, совпадают с определенными в пункте II. Таким

образом, по сравнению с расчетом без учета комплексообразования уменьшение степени пересыщения раствора, вызванное связыванием части свободных ионов кальция в комплексы с аминокислотами, мало и не приводит к существенному изменению условных произведений растворимости, SI и энергий Гиббса для процесса кристаллизации исследуемых минеральных фаз.

Полученные результаты указывают на то, что аминокислоты обладают довольно слабой способностью связывать ионы кальция в комплексы, поскольку формирование ионных пар растворенных аминокислот с Ca^{2+} не приводит к значительному снижению пересыщения раствора, в результате которого наблюдались бы изменения в ходе кристаллизации минеральных фаз. В связи с этим, влиянием органических веществ как лигандов в процессах комплексообразования можно пренебречь для упрощения дальнейших термодинамических расчетов для модельной системы. Однако в силу того, что при физиологических значениях pH большая часть молекул аминокислот находится в ионизированном состоянии, необходимо учитывать их вклад в ионную силу раствора.

В целом по результатам термодинамического моделирования возможности фазообразования в прототипе биологической жидкости (слюны человека) можно сделать вывод, что комплексообразование аминокислот с ионами кальция не является главной причиной ингибирующего действия аминокислот в процессах кристаллизации фосфатов кальция. Вероятно, замедление роста и уменьшение размеров образующихся кристаллов в присутствии аминокислот в кристаллизационной среде связано, главным образом, с адсорбционным взаимодействием ионизированных форм аминокислот с заряженными участками поверхности твердой фазы.

Список литературы

1. Koutsopoulos, S. Hydroxyapatite crystallization in the presence of serine, tyrosine and hydroxyproline amino acids with polar side groups / S. Koutsopoulos, E. Dalas // *Journal of Crystal Growth*. 2000. № 216. P. 443 – 449.
2. Koutsopoulos, S. The effect of acidic amino acids on hydroxyapatite crystallization / S. Koutsopoulos, E. Dalas // *Journal of Crystal Growth*. 2000. № 217. P. 410 – 415.
3. Вересов, А.Г. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция / А.Г. Вересов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // *Российский химический журнал*. 2004. № 4. С. 52 – 64.
4. Забросаева, Л.И. Биохимия слюны. / Забросаева Л.И., Козлов Н.Б. – Омск, 1992. 44 с.
5. Досон, Р. Справочник биохимика. / Р. Досон, Д. Эллиот, У. Эллиот, К.Джонс. – М.: Мир, 1991. 544с.
6. Бельская, Л.В. Термодинамическое моделирование процесса образования зубного камня / Л.В. Бельская, О.А. Голованова // *Вестник Омского университета*. 2008. № 4. С. 49 – 53.
7. Mullin, J.W. Crystallization / J.W. Mullin. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993. P. 118-122.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА В УСЛОВИЯХ КАМНЕОБРАЗОВАНИЯ В ПОЛОСТИ РТА

Бельская Л.В., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск,
LudaB2005@mail.ru

Аннотация.

Исследован состав ротовой жидкости в норме и в условиях камнеобразования в полости рта. Показано, что в условиях патогенного минералообразования происходит отклонение параметров слюны от нормы: сдвиг pH в щелочную сторону; уменьшение содержания ионов кальция и белка, увеличение содержания ионов фосфора и электролитных компонентов, что является результатом нарушения ее структурных и минерализующих свойств.

Камнеобразование в полости рта является довольно распространенным заболеванием. С. Boucher [18] определил зубной камень как отложения на зубах, образующиеся в результате преципитации из слюны фосфатов и карбонатов кальция и магния в органическую матрицу зубного камня, являющуюся ядром образования. В докладе научной группы ВОЗ [8] зубной камень определяется как минерализованная зубная бляшка, прикрепленная к эмали и покрывающая поверхность корня.

Различают два типа зубного камня в соответствии с расположением по отношению к краю десны – наддесневой и поддесневой. Кроме того, выделяют смешанные зубные камни, состоящие частично из наддесневых, а частично из поддесневых камней. Выделяют зубные камни трех цветов: белые, желтые и коричневые. Белые и желтые камни представляют собой мягкие образования, легко снимающиеся с поверхности зуба. Содержание минерального вещества в них колеблется от 56.5 до 76.0 масс.%. Коричневые дентолиты более плотные по своей консистенции и более сложно отделяются от поверхности зуба. Обычно они возникают в виде каймы вдоль губной поверхности зуба нижней челюсти, несколько реже – верхней челюсти. Содержание минерального вещества в них около 87.0 масс.% [13]. Зубные камни редко достигают больших размеров, хотя и встречаются иногда у людей пожилого возраста, плохо следящих за состоянием зубов. Крупные камни имеют размеры от финиковой косточки до грецкого ореха.

Ряд авторов указывают на важную роль слюны в образовании зубных и слюнных камней [3, 4, 5, 9]. Слюна – это жидкость, продуцируемая специализированными железами: околоушной слюнной железой (ОУСЖ), подчелюстной (ПЧСЖ), подъязычной (ПЯСЖ), открывающимися своими протоками в полость рта. Слюна образуется в результате энергозависимых

процессов и по своим свойствам резко отличается от ультрафильтрата плазмы. Из больших слюнных желез ПЧСЖ выделяет около 70 %, ОУСЖ – 25%, ПЯСЖ – 3-4 %, малые слюнные железы – 1-2 % слюны. Эти цифры могут колебаться в зависимости от стимуляции и других факторов [1]. Следует уточнить, что в полости рта находится не чистый секрет слюнных желез, а биологическая жидкость, часто называемая ротовой жидкостью. Она представляет собой суммарный секрет всех слюнных желез, включающий также микрофлору полости рта, содержимое десневых карманов, десневую жидкость, продукты жизнедеятельности микрофлоры мягкого зубного налета, распада мигрирующих из слизистой оболочки и выделившихся со слюной лейкоцитов, остатки пищевых продуктов т.д. [3]. Часто понятия слюна и ротовая жидкость используются как синонимы.

В целом, нормальный состав ротовой жидкости достаточно хорошо изучен. Однако исследования ротовой жидкости в условиях камнеобразования в полости рта носят единичный характер. Представляет интерес содержание макро- и микроэлементов и аминокислот в слюне человека в норме и в условиях камнеобразования в полости рта, а также в зубных камнях, и выявление особенностей среды их формирования. Поэтому целью данного исследования являлось определение состава зубных камней и ротовой жидкости в норме и в условиях камнеобразования.

Материалы и методы. В качестве материала исследования использована надосадочная жидкость слюны лиц с зубными отложениями и здоровых, выбранных в качестве контрольной группы (всего 250 образцов). Слюну собирали утром, натощак, до чистки зубов, центрифугировали при 3000 об/мин. Во всех порциях слюны определяли следующие показатели: pH, pK, pNa, концентрацию кальция, фосфора, белок и тип микрокристаллизации. Параметры pH, pK, pNa слюны определяли методом прямой потенциометрии с помощью ионоселективных электродов на иономере ЭВ-74. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Белок определяли фотометрически по методу Бенедикта. Неорганический фосфор в слюне определяли по методу Больца и Льюка в модификации Конвая В.Д., Леонтьева В.К. [10], общую концентрацию кальция – методом комплексонометрического титрования. Математическая обработка данных проводилась с помощью статистического пакета STATISTICA 6.0 (Stat Soft Inc. USA).

Элементный состав образцов ротовой жидкости определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) [7, 16, 19]. Измерения проводились на ИПС-спектрометре OPTIMA 2000 DV (Perkin Elmer, Германия). Обработку результатов производилась с использованием программного обеспечения спектрометра. При количественном расчете использовался метод градуировочного графика.

Все исследуемые образцы камней были подвергнуты анализу на станции энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного элементного анализа

ВЭПП-3 Центра синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск, аналитик Н.В. Максимова). Эмиссионные спектры исследуемых проб возбуждались пучком поляризованного монохроматизированного излучения энергией 25 кэВ. Образцы готовились прессованием порошка в таблетки весом 30 мг и диаметром 5 мм с поверхностной плотностью 0.15 г/см². Использовались два уровня энергии возбуждения: 22 кэВ для количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U; 42 кэВ для количественного определения Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La и Ce. Расчет содержания элементов проводился методом внешнего стандарта. Образцами сравнения служили стандарты горных пород: СТ-1а (трапп), СА-1 (алевролит), СГ-2 (гранит), СИ-1 (известняк), ВСР-32 (фосфорит). Нормировочные коэффициенты для расчета содержаний элементов, не аттестованных в указанных стандартах, были получены интерполяцией соответствующих величин для соседних групп элементов. Пределы обнаружения элементов при загрузке спектрометрического тракта с частотой 10 кГц и временем измерения 1000 секунд варьируется от $(0.1-2.0) \cdot 10^{-4}$, %. Обработка эмиссионных спектров производилась с помощью специализированной программы. При количественном расчете использовался метод «внешнего стандарта». Погрешность определений элементов находилась в пределах 2-5 отн. %.

Определение аминокислотного состава проведено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе классического гидролиза по методу Мура и Штейна с последующим хроматографированием полученного гидролизата, предварительно прошедшего стадию дериватизации [14]. Для проведения измерений использовали хроматограф жидкостный Series 200 (Perkin Elmer) с флуоресцентным детектором (диапазон длин волн возбуждения от 200 до 850 нм, диапазон длин волн эмиссии от 250 до 900 нм, точность установки длины волны ± 4 нм, относительное СКО выходного сигнала — не более 1.5%) и автодозатором (точность не хуже 0.5% СКО по площади пика). Хроматографический анализ проводят в следующих условиях: колонка — resosphere 3 x 3 C18 (33 x 4.6 мм, 3 мкм), подвижная фаза: метанол и 1.5% ТГФ в растворе ацетата натрия с концентрацией 50 ммоль/л (рН=5.9); скорость подвижной фазы — 2.5 мл/мин.

Определение основных параметров слюны в норме и в условиях камнеобразования в полости рта. Для установления роли ротовой жидкости в образовании зубного камня проведены исследования слюны лиц с зубными отложениями (42 пациента) и здоровых, выбранных в качестве контрольной группы (47 человек). Группа пациентов с зубными отложениями была разбита на две подгруппы: 11 пациентов с камнеобразованием в полости рта без каких-либо иных заболеваний (группа № 2) и 31 пациент, принимающие сердечные лекарственные препараты (группа № 1) (табл. 1).

Согласно экспериментальным данным (табл. 1) ротовая жидкость лиц с наддесневыми зубными отложениями имеет слабощелочную реакцию сре-

ды, средние значения рН колеблются в пределах от 7.04 ± 0.12 (группа № 1) до 7.28 ± 0.26 (группа № 2). Различия величины этого показателя для группы № 2 с контрольной группой статистически значимы. Колебания общего содержания натрия, концентрации калия и неорганического фосфора также статистически достоверны.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика электролитного состава ротовой жидкости лиц с различным состоянием полости рта.

Показатель	Контрольная группа n=47; t=1.96	Камнеобразование в полости рта	
		Группа № 1 (n=31; t=1.96)	Группа № 2 (n=11; t=2.23)
рН	6.80 ± 0.11	7.04 ± 0.12	7.28 ± 0.26
С (Na), г/л	0.30 ± 0.04	0.38 ± 0.08	0.24 ± 0.06
С (K), г/л	0.72 ± 0.05	1.15 ± 0.13	0.76 ± 0.13
Общий кальций, г/л	0.051 ± 0.004	0.055 ± 0.005	0.045 ± 0.009
Фосфор, г/л	0.16 ± 0.01	0.20 ± 0.02	0.17 ± 0.04
Белок, мг/мл	1.73 ± 0.24	1.39 ± 0.39	1.38 ± 0.62

По данным табл. 1, состав смешанной слюны лиц с зубными отложениями (группа №1) статистически достоверно отличается по двум (калий и неорганический фосфор) и пациентов группы №2 также по двум (рН и калий) параметрам от состава ротовой жидкости пациентов контрольной группы. Между группами № 1 и 2 также установлены статистически достоверные различия в двух параметрах (калий и натрий), которые содержатся в значительно меньших количествах в ротовой жидкости пациентов группы №2, что, вероятно, связано с приемом сердечных лекарственных препаратов пациентами группы №1. Следует также отметить повышенное содержание калия в зубных отложениях пациентов группы №1, источником поступления которого является ротовая жидкость пациентов, принимающих сердечные лекарственные препараты, содержащие калий [14]. У пациентов группы №1 завышено содержание общего и активного кальция и неорганического фосфора в слюне, что может благоприятствовать образованию нерастворимых фосфатов.

Таким образом, в условиях камнеобразования в полости рта происходит сдвиг рН в щелочную сторону. Именно при этих значениях рН создаются оптимальные условия для образования гидроксилатапата [12]. Отмечено также снижение содержания белка, что возможно связано с переходом составляющих белка в состав комплексов с минеральными компонентами ротовой жидкости и зубных камней.

Элементный состав ротовой жидкости по данным АЭС-ИСП. По результатам проведенного ранее элементного анализа зубных камней [6] были выбраны элементы, содержание которых далее определяли в ротовой жидкости: Ca, P, Na, K, Mg (элементы, образующие минеральную основу камня) и Zn, Cu, Fe, Mn, Al (микроэлементы, содержание которых максимально в проанализированных образцах зубных камней).

Методом АЭС-ИСП определен элементный состав образцов слюны в зависимости от принадлежности к определенной группе (табл. 2): пациенты, имеющие зубные отложения в полости рта и контрольная группа. Взятую в качестве сравнения группу лиц, резистентных (устойчивых) к заболеваниям, составили люди с одинаковым соматическим статусом «практически здоровые», а также без заболеваний пародонта и слизистой оболочки полости рта.

Таблица 2.

Характеристика элементного состава ротовой жидкости
в исследуемых группах заболеваний, мг/л.

Элемент	Нормальный элементный состав	Камнеобразование в полости рта
Кальций	54.9 ± 8.1	19.2 ± 13.1
Фосфор	145.3 ± 35.8	170.0 ± 102.6
Натрий	131.6 ± 30.7	301.4 ± 94.3
Калий	569.8 ± 193.6	723.1 ± 78.7
Магний	13.4 ± 7.8	13.5 ± 8.5
Цинк	0.476 ± 0.183	1.082 ± 1.010
Медь	0.342 ± 0.314	0.054 ± 0.033
Железо	0.278 ± 0.041	0.399 ± 0.185
Марганец	0.050 ± 0.014	Нет данных
Алюминий	0.705 ± 0.094	Нет данных

Как видно из приведенных данных (табл. 2), при возникновении различных заболеваний полости рта происходит существенное отклонение параметров ротовой жидкости от нормы. Так, при образовании зубных камней уменьшается содержание ионов кальция, но увеличивается содержание фосфора и электролитных компонентов – ионов натрия и калия.

Минерализующая функция слюны во многом обусловлена электролитными компонентами, так как основным веществом эмали является гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Благодаря этому эмаль способна к обратимому изоморфному замещению своих ионов на ионы ротовой жидкости без разрушения кристаллической структуры и резкого изменения свойств. Установлено [9], что минерализующая функция ротовой жидкости осуществляется вследствие ее пересыщенности ионами Ca^{2+} и HPO_4^{2-} . Основной механизм поддержания пересыщенности слюны этими ионами – в их мицеллярном

состоянии. Ядро мицеллы состоит из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, потенциалоопределяющие ионы – HPO_4^{2-} , противоионы – Ca^{2+} , они же входят в состав диффузного слоя. Мицеллы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ являются структурными единицами ротовой жидкости, минерализующая функция которой зависит от их устойчивости. В ротовой жидкости мицеллы защищены от агрегации в основном гликопротеидом муцином, который в силу своей высокой поверхностной активности способен адсорбироваться на коллоидных частицах, проявляя защитное действие.

Доминирующие катионы слюны (Na^+ и K^+) наряду с другими ионами обуславливают осмотическое давление слюны, ее ионную силу и входят в состав солевых компонентов буферных систем. Поскольку физиологические концентрации ионов натрия и калия в ротовой жидкости довольно велики, то, очевидно, им принадлежит важная роль в регуляции гомеостатических механизмов в системе эмаль зубов – слюна.

Учитывая значительную роль элементов Ca, P, Na, K в протекании физиологических процессов полости рта, рассмотрим подробнее распределение этих элементов в исследуемых группах. Так, в группе пациентов с зубными отложениями концентрация ионов натрия максимальна, при этом во всех исследованных группах содержание ионов калия значительно выше нормы. Содержание ионов кальция в группах пациентов с зубными камнями и кариесом зубов значительно ниже нормального, а фосфора – слегка завышено. При этом слюна становится менее насыщенной Ca и P, из минерализующей жидкости превращается в деминерализующую.

Таким образом, можно говорить об особенностях микроэлементного состава ротовой жидкости в условиях камнеобразования в полости рта: отмечается повышенное содержание цинка и железа. В целом, достаточно высокие концентрации Zn, Cu, Fe, Mn, Al в ротовой жидкости пациентов Омского региона можно объяснить местными условиями и состоянием окружающей среды. По сравнению ряда средних концентраций химических элементов в зубных камнях жителей г. Омска: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Mn}$ с рядом средних концентраций данных элементов в ротовой жидкости: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Ni}$ видно, что последовательность расположения элементов в рядах одинакова и, следовательно, вероятным источником поступления микроэлементов в состав зубных отложений является смешанная слюна.

Аминокислотный состав ротовой жидкости. Исследование образцов ротовой жидкости позволило определить количественное содержание 15 аминокислот (табл. 4).

Ранее показано, что среднее содержание аминокислот в группах пациентов с зубными и слюнными камнями существенных отличий не имеет [2], однако значительно выше, чем в ротовой жидкости, что может свидетельствовать о накоплении соединений белковой природы в процессе роста патогенного образования, причиной которого является химическое или адсорбционное взаимодействие аминокислот с минеральными компонентами

камня. Вместе с тем, соотношение аминокислот в каждой группе позволяет выделить некоторые межгрупповые различия. При использовании метода дискриминантного анализа на рис. 1 видно разделение всех трех групп.

Таблица 4.

Аминокислотный состав ротовой жидкости (n=11, t=2.23), масс. %.

Аминокислота	Ротовая жидкость	Аминокислота	Ротовая жидкость
Аспарагиновая кислота	0.0170±0.0109	Тирозин	0.0095±0.0080
Глутаминовая кислота	0.0276±0.0211	Метионин	0.0028±0.0010
Серин	0.0175±0.0068	Валин	0.0129±0.0083
Гистидин	0.0083±0.0046	Фенилаланин	0.0078±0.0058
Глицин	0.0145±0.0085	Изолейцин	0.0085±0.0062
Треонин	0.0109±0.0065	Лейцин	0.0168±0.0132
Аргинин	0.0108±0.0098	Лизин	0.0184±0.0138
Аланин	0.0137±0.0084		

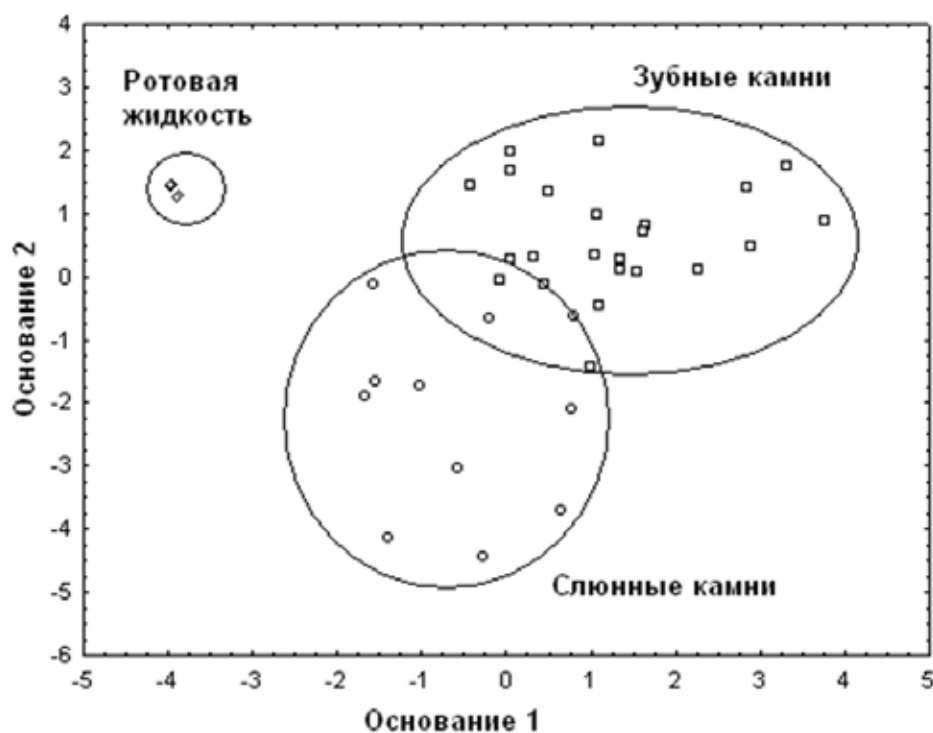


Рис. 1. Диаграмма разделения групп зубных (ЗК), слюнных (СК) камней, ротовой жидкости (РЖ).

При этом принадлежность аминокислотного набора тому или иному типу можно с погрешностью 4,9% описать соответствующими функциями классификации.

$$CK = 37.8 \times Leu - 0.96 \times Ala - 27.6 \times Thr + 13.7 \times Phe - 10.1 \times Met - 16.8 \times Arg + 30.8 \times Ile + 1.2 \times Ser - 4.1 \times His + 14.5 \times Lys - 14.1$$

$$3K = 16.0 \times Leu + 38.7 \times Ala - 47.6 \times Thr + 21.5 \times Phe - 31.3 \times Met - 39.4 \times Arg + 55.1 \times Ile - 11.7 \times Ser + 7.8 \times His + 19.3 \times Lys - 14.9$$

$$PЖ = 2.14 \times Leu - 0.49 \times Ala - 0.88 \times Thr - 0.11 \times Phe - 0.46 \times Met - 1.21 \times Arg + 1.4 \times Ile + 0.09 \times Ser + 0.12 \times His + 0.67 \times Lys - 1.94$$

По нашим данным, в условиях камнеобразования в полости рта происходит изменение аминокислотного состава ротовой жидкости (табл. 5), что может способствовать образованию соответствующих ОМА.

Таблица 5.

Аминокислотный состав слюны в норме и в условиях камнеобразования .

Аминокислота	Нормальное содержание	Камнеобразование в полости рта
Аспарагиновая кислота	0.0076±0.0011	0.0248±0.0087
Глутаминовая кислота	0.0108±0.0033	0.0400±0.0205
Серин	0.0128±0.0032	0.0215±0.0065
Гистидин	0.0066±0.0035	0.0097±0.0053
Глицин	0.0092±0.0022	0.0188±0.0095
Треонин	0.0058±0.0018	0.0152±0.0058
Аргинин	0.0038±0.0011	0.0166±0.0099
Аланин	0.0070±0.0019	0.0193±0.0073
Тирозин	0.0036±0.0009	0.0143±0.0080
Метионин	0.0010±0.0001	0.0043±0.0030
Валин	0.0064±0.0017	0.0183±0.0076
Фенилаланин	0.0072±0.0022	0.0083±0.0080
Изолейцин	0.0042±0.0005	0.0120±0.0065
Лейцин	0.0070±0.0016	0.0250±0.0132
Лизин	0.0088±0.0032	0.0265±0.0143

Суммарное содержание аминокислот в ротовой жидкости пациентов контрольной группы составляет 0.1018±0.0182 масс.%, тогда как для пациентов с камнеобразованием в полости рта это значение достоверно выше – 0.2748±0.1209 масс.%. Содержание индивидуальных аминокислот в ротовой жидкости в условиях камнеобразования также превышает содержание соответствующих аминокислот в норме (табл. 5).

Поскольку свободные аминокислоты смешанной слюны в основном имеют бактериальное происхождение [11], увеличение содержания ряда

аминокислот, преимущественно тех, которые обладают хеляционным действием (аспарагиновой, глутаминовой кислот, серина и т.д.), можно объяснить жизнедеятельностью микрофлоры полости рта в условиях камнеобразования и поступлением в слюну продуктов распада органических веществ.

Различия в содержании аминокислот подтверждаются также результатами кластерного анализа, согласно которым происходит разделение на два кластера (рис. 2): кластер №1 (образцы 1 – 6), объединяющий пациентов без твердых зубных отложений, и кластер №2 (образцы 7 – 11), объединяющий пациентов с камнеобразованием в полости рта.

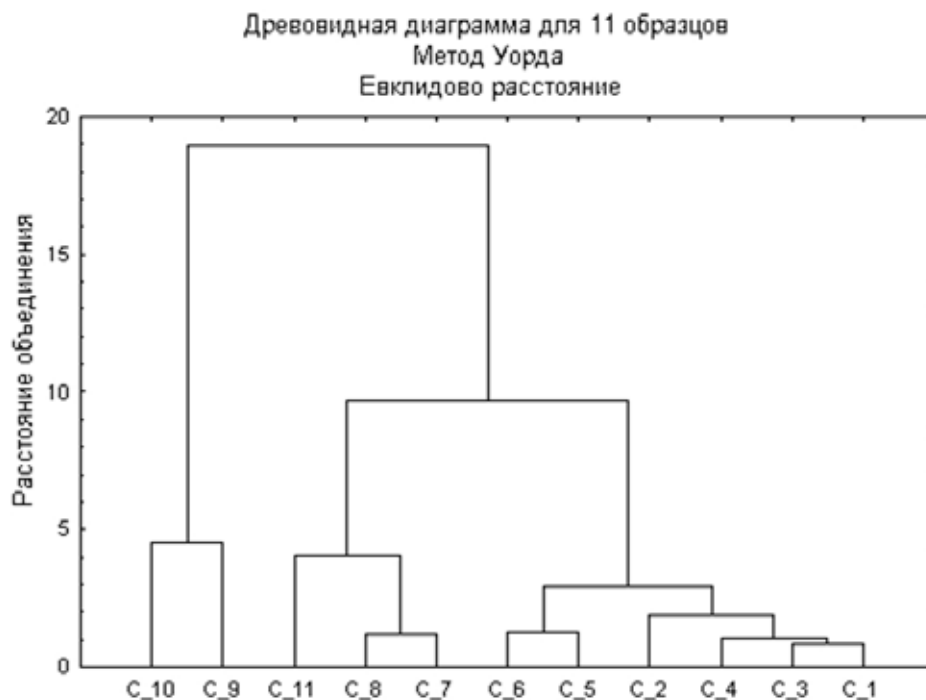


Рис. 2. Дерево объединения образцов ротовой жидкости.

Установление корреляционных зависимостей между содержанием микроэлементов и аминокислот в составе ротовой жидкости. По результатам определения аминокислотного и элементного состава ротовой жидкости был проведен корреляционный анализ. Показано, что наблюдаются существенные отличия по распределению элементов и аминокислот в исследуемых группах (табл. 6). Так, при нормальном состоянии полости рта наблюдаются достаточно высокие значения коэффициентов корреляции ряда аминокислот с ионами Cu, Zn, Fe и Mn, благодаря чему аминокислоты в виде прочных комплексов находятся в растворе и препятствуют агрегации коллоидных частиц слюны и образованию камней в полости рта.

В норме следует отметить положительную корреляцию содержания ионов кальция и фосфора с рядом аминокислот (глутаминовая кислота, серин и др.), что также свидетельствует о наличии устойчивой коллоидной системы. В условиях камнеобразования в полости рта наблюдается обратная тенденция:

при относительно высоком содержании аминокислот содержание кальция снижено, что может являться результатом нарушения структурных и минерализующих свойств слюны и как следствие – образование камней в полости рта.

Таблица 6.

Коэффициенты корреляции содержания аминокислот и элементов в ротовой жидкости в норме и в условиях камнеобразования в полости рта.

Элемент АМК	Контрольная группа	Камнеобразование в полости рта
Аспарагиновая кислота	-	Ca (r = -0.82)
Глутаминовая кислота	P (r = 0.89), K (r = 0.94)	Ca (r = -0.72)
Серин	Ca (r = 0.72), Zn (r = 0.92), Fe (r = 0.91)	-
Гистидин	Ca (r = 0.90), Al (r = 0.86), Mn (r = 0.83)	-
Глицин	Ca (r = 0.86), P (r = 0.82), Zn (r = 0.73), Fe (r = 0.76)	-
Треонин	Cu (r = -0.85)	Ca (r = -0.73)
Аргинин	Cu (r = 0.86), Al (r = 0.84)	-
Аланин	Zn (r = 0.82), Fe (r = 0.80)	Ca (r = -0.72)
Тирозин	Ca (r = 0.81), Zn (r = 0.85), Fe (r = 0.85)	-
Валин	Ca (r = 0.77), Mn (r = 0.94)	-
Фенилаланин	Ca (r = 0.91), Al (r = 0.99), Mn (r = 0.96)	-
Изолейцин	Ca (r = 0.83), Zn (r = 0.99), Fe (r = 1.00)	-
Лейцин	Mn (r = 0.78)	-

В норме следует отметить положительную корреляцию содержания ионов кальция и фосфора с рядом аминокислот (глутаминовая кислота, серин и др.), что также свидетельствует о наличии устойчивой коллоидной системы. В условиях камнеобразования в полости рта наблюдается обратная тенденция: при относительно высоком содержании аминокислот содержание кальция снижено, что может являться результатом нарушения структурных и минерализующих свойств слюны и как следствие – образование камней в полости рта.

Установление корреляционных зависимостей между содержанием микроэлементов в составе слюны и зубных камней. Анализ полученных результатов по определению элементного состава зубных камней (табл. 7) показывает, что микроэлементы K, Zn, Ba, Zr, Rb, Mn, Fe, Cu, Ti, V, Ni и т.д. концентрируются в камнях. Высокое содержание перечисленных элементов в образцах, возможно, объясняется их изоморфным внедрением в апатит – основную минеральную компоненту зубных камней человека. С учетом возможных изоморфных замещений формулу стехиометрического апатита мож-

но представить в виде: $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, где $\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Y}^{3+}$; $\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{S}^{6+}, \text{Mn}^{7+}, \text{As}^{5+}$; $\text{Y} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}$, таким образом для апатита характерен как гетеровалентный, так и изовалентный изоморфизм. Возможность изоморфного внедрения объясняется близостью ионных радиусов элементов: $r(\text{Ca}^{2+}) = 0.106$ нм, $r(\text{Sr}^{2+}) = 0.127$ нм, $r(\text{Ba}^{2+}) = 0.143$ нм, $r(\text{Mn}^{2+}) = 0.091$ нм, $r(\text{Zn}^{2+}) = 0.083$ нм, $r(\text{Na}^+) = 0.098$ нм, $r(\text{K}^+) = 0.133$ нм, $r(\text{Rb}^+) = 0.149$ нм, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.078$ нм, $r(\text{Cu}^+) = 0.096$ нм, $r(\text{Ag}^{2+}) = 0.113$ нм и $r(\text{Cl}^-) = 0.181$ нм, $r(\text{Br}^-) = 0.196$ нм, $r(\text{I}^-) = 0.220$ нм [17].

Таблица 7.

Содержание микроэлементов в зубных камнях жителей Омского региона, масс. %.

Элемент	Содержание элемента (экспериментальные данные)	Содержание элемента (лит. данные [15])
Fe	$(8.19 \pm 2.57) \cdot 10^{-3}$	$(1.46 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
Ti	$(7.62 \pm 3.63) \cdot 10^{-3}$	$(6.4 \pm 3.3) \cdot 10^{-3}$
Mn	$(2.41 \pm 0.73) \cdot 10^{-3}$	$(1.3 \pm 0.085) \cdot 10^{-3}$
V	$(4.27 \pm 1.43) \cdot 10^{-3}$	$(2.4 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$
Ni	$(1.60 \pm 0.59) \cdot 10^{-3}$	$(0.3 \pm 0.016) \cdot 10^{-3}$
Cu	$(1.53 \pm 0.61) \cdot 10^{-3}$	$(1.6 \pm 0.078) \cdot 10^{-4}$
Zn	$(2.52 \pm 0.53) \cdot 10^{-2}$	$(1.6 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$

Сравнение полученных экспериментальных данных по зубным камням с литературными (табл. 7) позволяет выделить элементы, содержание которых характерно для Омского региона: Mn – на 46%; Ni – на 81% больше, чем по данным [15]. Значительно превышено содержание V (в 178 раз), Cu (в 95 раз) и Zn (в 16 раз). В зубных камнях жителей г. Омска обнаружены также Ag, Sn, I, Br и Rb.

По результатам определения содержания микроэлементов в составе зубных камней и ротовой жидкости рассчитаны коэффициенты корреляции (табл. 8).

Таблица 8.

Коэффициенты корреляции содержания элементов в ротовой жидкости в условиях камнеобразования в полости рта и в зубных камнях.

Зубной камень Слюна	Коэффициент корреляции
Калий	Fe ($r=0.71$), Ni ($r=0.71$), Zn ($r=0.66$), V ($r=0.72$)
Кальций общий	Ba ($r=0.77$), Mn ($r=-0.80$), Rb ($r=-0.68$), Ag ($r=-0.68$)
Кальций активный	Ba ($r=0.78$), Mn ($r=-0.82$), Rb ($r=-0.66$), Ag ($r=-0.65$)
Фосфор	Ba ($r=0.65$), Br ($r=-0.73$), Rb ($r=-0.88$), Ag ($r=-0.88$)

Показано существование положительной корреляции между содержанием калия в составе ротовой жидкости и железа, цинка, никеля и ванадия в составе зубных камней. Поскольку ионы калия входят в состав гидратных оболочек мицелл слюны, то в процессе формирования и роста камня могут включаться в его состав, а затем изоморфно замещаться на ионы железа, цинка, никеля и ванадия, что подтверждается близостью атомных и ионных радиусов данных элементов. Аналогичная закономерность обнаружена для ионов кальция в составе слюны и ионов бария в составе зубных камней.

Заключение. На основании приведенных экспериментальных данных можно выделить изменения, происходящие в ротовой жидкости в условиях камнеобразования в полости рта:

В условиях камнеобразования в полости рта происходит сдвиг pH в щелочную сторону, что создает благоприятные условия для образования гидроксилапатита.

При образовании зубных камней в ротовой жидкости уменьшается содержание ионов кальция, но увеличивается содержание фосфора и электролитных компонентов – ионов натрия и калия.

Наблюдается снижение содержания белка в ротовой жидкости пациентов с зубными камнями, что свидетельствует о нарушении структурных свойств слюны.

Установлено, что в условиях камнеобразования в полости рта повышается содержание цинка и железа.

Показано, что в условиях камнеобразования в ротовой полости происходит изменение аминокислотного состава слюны; наблюдается как увеличение содержания индивидуальных аминокислот, так и их суммарное количество. Данный факт можно объяснить образованием комплексов аминокислот с микроэлементами, содержание которых повышается в условиях камнеобразования в полости рта, а также усилением жизнедеятельности микрофлоры полости рта на фоне камнеобразования и поступлением в слюну продуктов распада органических веществ.

Список литературы

1. Безруков В. М. Справочник по стоматологии. М.: Медицина, 1998. 656 с.
2. Бельская Л. В., Голованова О. А. Комплексное изучение процессов камнеобразования в ротовой полости человека // Известия ВУЗов. Х и ХТ. 2008. Т.51. №6. С.18-20.
3. Боровский Е. В., Леонтьев В. К. Биология полости рта. М.: Медицина, 1991. 304с.
4. Галиулина М. В. Электролитные компоненты смешанной слюны человека в условиях физиологии и патологии полости рта: Автореф. дис. ...канд. биол. наук. М., 1988. 19 с.
5. Галиулина М. В., Ганзина И. В. Структурные свойства смешанной слюны в за-

висимости от состояния полости рта. Омск.: Изд-во ОмГМА, 2000. С.44-48.

6. Голованова О. А., Бельская Л. В., Лемешева С. А. Микроэлементный состав патогенных биоминералов как индикатор экологического состояния Омского региона // Физика и химия стекла. 2007. Т.33. №4. С.587–593.
7. ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
8. Доклад научной группы ВОЗ. Эпидемиология, этиология и профилактика болезней пародонта. М., 1980. С. 65.
9. Леонтьев В. К., Галиулина М. В. О мицеллярном состоянии слюны // Стоматология, 1991. №5. С. 17-20.
10. Леонтьев В. К., Петрович Ю. А. Биохимические методы исследования в клинической и экспериментальной стоматологии. Омск, 1976. С. 32-33.
11. Моисейцева Л. А. Свободные аминокислоты и аминотрансферазы слюны при множественном кариесе зубов. Автореферат дис. на соискание. Донецк, 1976. 22 с.
12. Пальчик Н. А., Мороз Т. Н., Леонова И. В., Колмогоров Ю. П., Толмачев В. Е. Минеральный и микроэлементный состав слюнных камней // Журнал неорганической химии, 2004. №8. С.1353-1361.
13. Пихур О. Л. Особенности химического состава дентолитов// Институт стоматологии, 2001. №4. С.4-5.
14. Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М., 1986. 199с.
15. Ткаленко А.Ф. Влияние физико-химических характеристик слюны, слюнных и зубных отложений на исход лечения больных слюннокаменной болезнью. Автореф. канд. дис., М., 2004. С.16-24.
16. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 174 с.
17. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
18. Boucher C. Current Clinical Dental Terminology. St. Louis, 1963.
19. Charles B. Boss, Kenneth J. Fredeen Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Second Edition, 1997. 258 с.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕРИОДОВ ДЛЯ ОЦЕНОК КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ И РАСЧЕТА КЛИМАТИЧЕСКИХ НОРМ

Дёмин В.И.

Полярный геофизический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Аннотация.

Проведен анализ динамики среднегодовой температуры воздуха в Мурманской области. Показано, что тренд на потепление, наблюдаемый в регионе со второй половины XIX в., начинает проявлять себя на интервалах времени от 20 лет и более. Вариации меньшего временного масштаба следует считать климатической изменчивостью.

Изучение изменений климата по определению предполагает использование максимально длительных (по времени) рядов метеорологических измерений, чтобы отделить климатические тенденции, имеющих, предположительно, характер монотонных изменений на протяжении десятков и сотен лет, от климатической изменчивости в масштабе от нескольких до нескольких десятков лет [1]. Однако другая задача – выбор минимально возможной для этих целей выборки – остается, как правило, вне поля внимания исследователей. Даже в научной печати широко практикуется фактически произвольный метод выбора начальной точки отсчета (по времени), позволяющий исследователям, в т.ч., «подгонять» данные под ту или иную концепцию. Так, например, аномалии среднегодовой температуры воздуха в г. Мурманске с 2007 года снижаются, что можно, при желании, трактовать как снижение темпов глобального потепления и смену даже знака тренда на похолодание, при всем том, что температуры в регионе остаются заведомо более высокими как по отношению к периоду начала инструментальных наблюдений, так и к 1960-1980-ым гг. Но, почему в данном примере, мы должны брать в качестве точки отсчета 2007 год, а не 2006 или 2005 гг.?

Совершенно очевидно, что выбор времени, с которого можно говорить о переломе тенденций не может быть сделан без соответствующего обоснования, так как, например, даже в стационарном временном ряду с постоянными математическим ожиданием и дисперсией, на отдельных интервалах можно без труда найти тенденции как на повышение, так и на понижение.

В данной работе для определения минимально возможной продолжительности ряда, на котором можно обнаружить изменения климата, предлагается сравнить реально наблюдаемую динамику среднегодовых температур и некоторого стационарного ряда, обладающим схожими статистическими характеристиками. В качестве последнего взята однородная цепь Маркова (для любого момента времени t_0 вероятность любого состояния системы при

$t > t_0$ зависит только от ее состояния при $t = t_0$ и не зависит от того, как и когда система пришла в это состояние).

Для моделирования марковского случайного процесса были этого рассчитаны аномалии среднегодовой температуры на севере Кольского п-ова в градациях «очень холодный год» ($\Delta T \leq -0.7^\circ \text{C}$), «холодный год»: $-0.7^\circ \text{C} < \Delta T \leq -0.4^\circ \text{C}$, норма: $-0.4^\circ \text{C} < \Delta T < 0.4^\circ \text{C}$, «теплый год»: $0.4^\circ \text{C} \leq \Delta T < 0.7^\circ \text{C}$, «очень теплый год»: $\Delta T \geq 0.7^\circ \text{C}$.

Полученный базисный вектор вероятности состояний системы:

$$P(t_0) = \begin{bmatrix} 0.265 \\ 0.083 \\ 0.295 \\ 0.068 \\ 0.288 \end{bmatrix}$$

В случае Марковского процесса вектор состояния такой системы в момент времени t (через n переходов (лет)):

$$F(n) = P(t_0) \cdot \tilde{A}^n,$$

где $\tilde{A}$ – матрица перехода системы.

Для рассматриваемого случая:

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} 0.400 & 0.029 & 0.286 & 0.028 & 0.257 \\ 0.363 & 0.182 & 0.454 & 0 & 0 \\ 0.231 & 0.154 & 0.282 & 0.077 & 0.256 \\ 0.222 & 0 & 0.444 & 0 & 0.333 \\ 0.158 & 0.052 & 0.210 & 0.132 & 0.421 \end{pmatrix}$$

При $n \rightarrow \infty$ матрица $\tilde{A}$ стремится к предельной матрице с одинаковыми строками (после достаточно большого количества переходов (лет) уже не имеет значение начальное состояние системы). Графический вид функций $F(n)$ представлен на рисунке.

По определению в ряду $F(n)$ тренд отсутствует. По этой причине расхождение реального ряда аномалий и ряда $F(n)$ можно трактовать как появление в первом систематической составляющей. С этой целью на рисунке представлены также средние значения: вероятности попадания в ту или иную градацию после n переходов в системе (лет), полученные по исходному ряду с использованием метода скользящего среднего. Сравнение стационарного процесса с реально наблюдаемым показывает, что на интервале от 1 до 20 лет ординаты функций практически совпадают, т.е. ряд среднегодовых аномалий ведет себя почти также как простая однородная цепь Маркова. Тренд на потепление начинает проявлять себя при $n > 20$ лет, что заметно по возрастанию вероятности появления аномалий в градациях «теплый» (4) и «очень теплый год» (5).

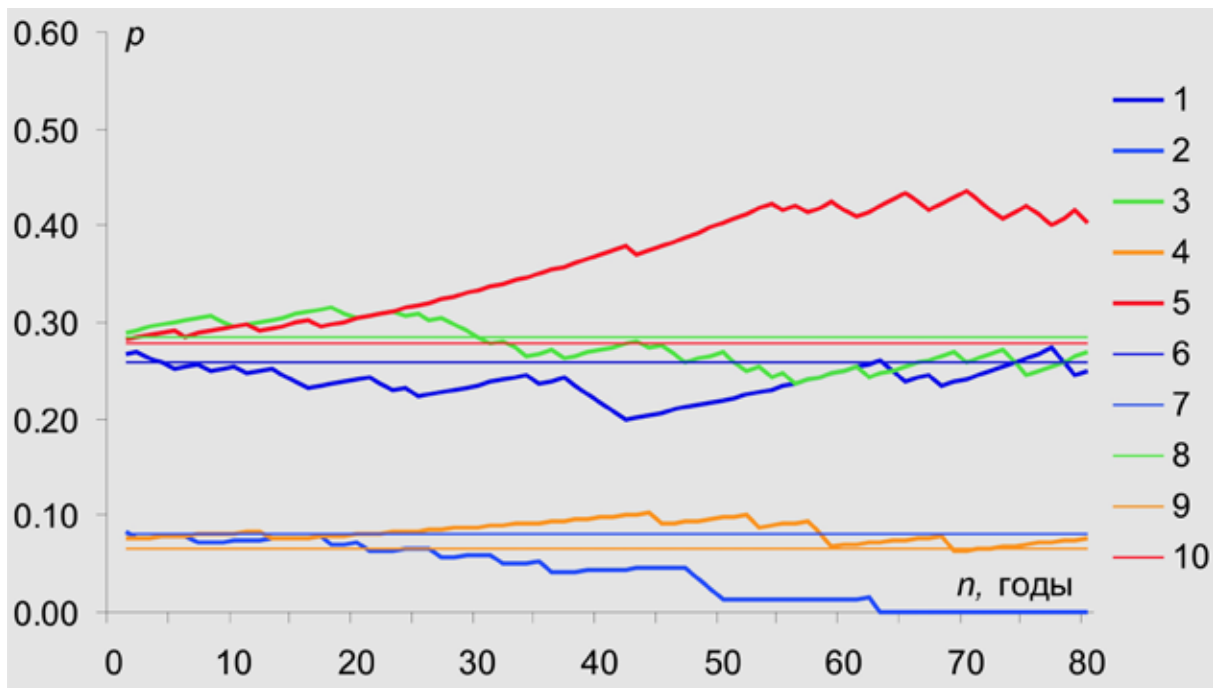


Рис. Вероятности (p) попадания аномалии среднегодовой температуры в градации: -0.7°C и ниже – 1, $-0.7...-0.4^{\circ}\text{C}$ – 2, $-0.4...0.4^{\circ}\text{C}$ – 3, $0.4...0.7^{\circ}\text{C}$ – 4, 0.7°C и выше – 5; 6, 7, 8, 9, 10 – те же градации при моделировании простой однородной цепью Маркова.

Проведенный таким образом анализ позволяет установить предельный порог, необходимый для выявления долговременного тренда температуры на Кольском п-ове: 20-25 лет. На меньших интервалах времени тренд потепления практически не проявляется и попытка его нахождения, по всей видимости, может оказаться безуспешной и методически неоправданной: климатическая изменчивость на данных временных масштабах оказывается большей по величине, а обусловленные ими флуктуации на интервалах несколько лет могут иметь различные знаки, что искажает долговременный тренд.

Таким образом, при необходимости проведения оценки современной тенденции изменения среднегодовой температуры на Кольском п-ове, начальная точка отсчета времени не должна быть ближе 20-25 лет от текущего момента (т.е., нельзя, например, в 2010 г. говорить о смене тенденции потепления на похолодание, наступившей с 2005 или 2008 года).

При иных временных характеристиках ряда (иной регион, другая продолжительность или иной параметр), оценки могут оказаться несколько иными, однако, правомерность примененного приема должна сохранить свою силу.

Интересно отметить, что в работе применен несколько иной подход к выявлению тренда на потепления, а именно – потепление рассматривается как возрастание вероятности появления положительной аномалии температуры (от некоего исходного уровня) в отличие от широко распространенного «графического», когда тренд заранее задается в виде линейной, экспоненциальной или иной функции.

Другой вывод, который следует из работы: ряд среднегодовых температур на интервалах более 20-25 лет нельзя считать стационарным по причине отсутствия тенденции потепления (в рассматриваемом случае). Иными словами, «климатические нормы», полученные за 30-ти летние промежутки времени (интервал, рекомендованный Всемирной метеорологической организацией) заведомо «устаревают» на последующие 30 лет и не характеризуют состояние современного климата. Это можно продемонстрировать следующим примером: при действующей в настоящее время норме «1961-1990 гг.» среднегодовая температура в г. Мурманске около 0°C , в то время как за период с 1990 по 2009 год она составила почти 1°C (из 20 прошедших лет в 18 случаях аномалия оказалась с положительным знаком). Между тем, 1°C – это среднегодовая температура регионов Карелии, расположенные примерно на 450 км южнее (см, например, [1]). С одной стороны, этот пример демонстрирует масштаб произошедших изменений, с другой – свидетельство неадекватности некогда принятых норм для планирования хозяйственной деятельности в регионе на предстоящие десятилетия.

Список литературы

1. Климат России. Под ред. Н.В. Кобышевой.– СПб., Гидрометеиздат, 2001 г., 656 с.

ПОИСК ГЛОБАЛЬНОГО МИНИМУМА ПОТЕНЦИАЛА АТОМНОГО КЛАСТЕРА

Деянов Р.З.

МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет ВМК; Москва;
deyanov@math-lab.ru

Аннотация.

Для поиска глобального минимума функции многих переменных заданной на односвязном компактном множестве разработан алгоритм последовательного спуска по системе локальных минимумов. В случае конечного числа точек локального минимума и знания оценки глобального минимума алгоритм за конечное число шагов находит точку глобального минимума. Метод применен к поиску глобального минимума потенциала атомного кластера; полученные результаты совпадают со значениями Кембриджской базой данных, также получена оптимальная конфигурация кластера для 148 атомов. Используемая программа может применяться для широкого круга задач минимизации при обработке экспериментальных данных.

Ключевые слова: глобальный минимум, многоэкстремальная оптимизация, метод наименьших квадратов, парные потенциалы, кластеры, Леннард-Джонс, Морзе, Сазерленд, Букингем.

Summary.

For the search of a global minimum of function of many variables set on one-coherent compact domain the algorithm of consecutive descent on system of local minima is developed. In case of final number of points of a local minimum and knowledge of an estimation of a global minimum the algorithm for final number of steps finds a point of a global minimum. The method is applied to search a global minimum of potential atom cluster. The received results coincide with values of the Cambridge database. The optimum configuration of the cluster for 148 atoms also is received. The program can be applied for a wide range of minimization problems at processing of experimental data.

Key words: global minimum, multiextreme optimization, least squares method, clusters, pair potentials, Lennard-Jones, Morse, Sutherland, Buckingham.

Многие задачи обработки данных эксперимента требуют применения методов минимизации. При этом, как правило, достижение глобального минимума является принципиальным, т.к. наименьшее значение целевой функции обеспечивает наилучшее значение параметров математической модели. Для этих целей разработан и апробирован алгоритм поиска глобального минимума функции многих переменных, когда число локальных минимумов конечно [1-4]. Алгоритм сводится к стратегии выхода из точки локального

минимума (куда попадаем посредством стандартной программы) в область притяжения другой точки локального минимума со значением функции меньшим, чем в предыдущей.

Эффективность алгоритма покажем на задаче определения оптимальной конфигурации кластера атомов состоящих из однотипных атомов. Под кластером будем понимать «группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсных частиц» [5], для которых будем считать допустимым учитывать только парное взаимодействие. Таким образом, энергию взаимодействия в таком кластере из n атомов будем рассматривать как сумму парных потенциалов v_{ij} :

$$E = \sum_{i < j}^n v(r_{ij})$$

где r_{ij} расстояние от i -го атома(или частицы) до j -го. Для парных взаимодействий общепринято рассматривать следующие потенциалы: Леннарда-Джонса, Дзугутова, Морзе, Сазерленда, Букингема в зависимости от состояния вещества – газ/жидкость/кристалл [7-9]. В нашей работе мы будем рассматривать потенциал Морзе [6], который выбором параметра ρ (от 3.0 до 14.0) позволяет моделировать вещества в различных состояниях:

$$V_M = \epsilon \sum_{i < j}^n e^{\rho(1-r_{ij}/r_0)} (e^{\rho(1-r_{ij}/r_0)} - 2)$$

Следуя работе [7], будем рассматривать безразмерные расстояния

$r_{ij} = \|x_i - x_j\|$ (принимается $r_0=1$) и V_M в единицах ϵ . Это даст нам возможность сравнить полученные результаты с [7-9]. Отсюда получаем

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n; \rho) = \sum_{i < j}^n e^{\rho(1-r_{ij})} (e^{\rho(1-r_{ij})} - 2)$$

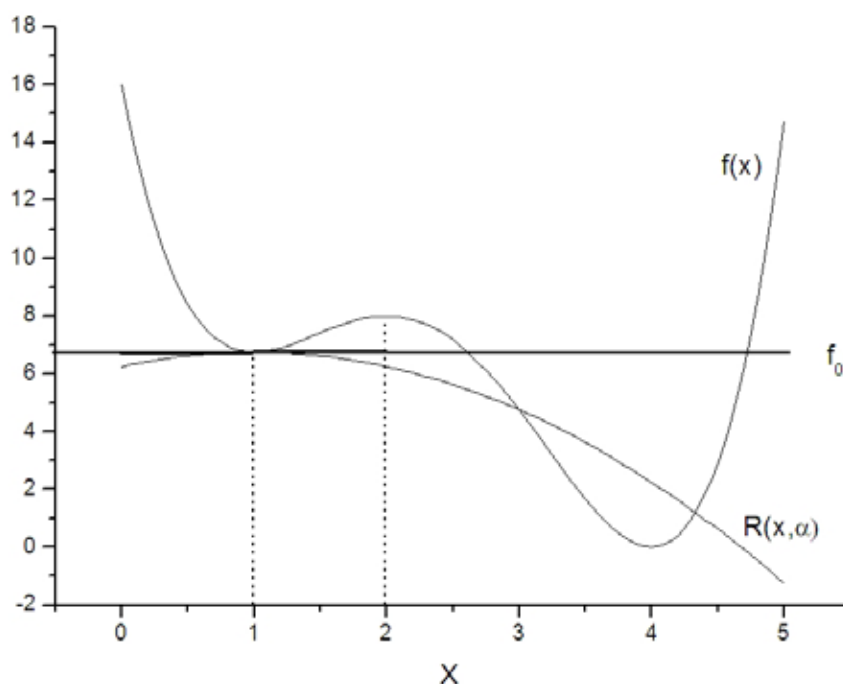
Задача состоит в определении декартовых координат n атомов – $x_k \in \mathbf{R}^3$ (всего $3n$ параметров) посредством глобальной минимизации. Данная функция имеет особенность, ее значения не изменяются при вращении и перемещении кластера как целого, т.к. межатомные расстояния не изменяются. Помимо этой особенности, главная трудность минимизации этой функции заключается в ее многоэкстремальности, т.е. в наличии совокупности устойчивых конфигураций. Подход к решению данной проблемы у большинства авторов, и в частности у [7-8], состоит в использовании метода проб(случайным выбором) начальных точек старта и использовании стандартных методов второго порядка поиска локального минимума. В лучшем случае использовалось распараллеливание алгоритма. В нашем подходе мы

принципиально не используем случайный поиск, а целенаправленно переходим от текущей найденной точки локального минимума к следующей, имеющей меньшее значение функции.

Суть метода заключается в следующем. После генерации точки начального поиска, посредством стандартного алгоритма находится точка локального минимума (с проверкой необходимых и достаточных условий - по градиенту и собственным значениям гессиана) – т.л.м. x_0 . Далее для найденной точки x_0 строится функция:

$$R(x, \alpha; x_0) = f(x_0) - \left(\frac{\|x - x_0\|}{d} \right)^{2\alpha}$$

и ищется хотя бы одно решение нелинейного уравнения $f(x) \leq R(x, \alpha; x_0)$ (исключая текущую точку локального минимума). Найденное решение этого неравенства даст нам следующую стартовую точку для итерации, которая приведет к более глубокому минимуму (см. рис.). Эти шаги повторяются до условия отсутствия решения неравенства или выполнения условия останова по функции (например, достижения приемлемого уровня R -фактора). Выбор параметров α , d описан в [1-4].



Тестовые результаты счета совпали с данными Cambridge Cluster Database (CCD) [8] и работы [9], где применяется метод глобальной минимизации использующий оценку константы Липшица и распараллеливание алгоритма; см. табл.1. В дополнение данным CCD, которые заканчиваются при $n = 147$, мы нашли оптимальную конфигурацию кластера для 148 атомов. Координаты найденных атомов см. на <http://math-lab.ru/>.

Число атомов	Cambridge Cluster Database	[9] (Ю.Г.Евтушенко и др., 2007)		Наша работа	
		потенциал	ресурсы	потенциал	ресурсы
80 $\rho = 3$	-690.577890	-690.578	суперкомпьютер MVS6000, распараллеливание 5час20мин.	-690.588928	ПК, 2.94GHz, 39 sec.
148 $\rho = 3$				-1544.389404	ПК, 2.94GHz, 4 min. 9 sec.

Заклучение. Опыт использования данного алгоритма и соответствующих программных реализаций показал его эффективность при решении задач глобальной минимизаций с большим количеством переменных при малых ресурсных(по времени) затратах.

Список литературы

1. Деянов Р.З. Программа глобальной минимизации R-фактора в методе газовой электронографии / Алгоритмы и программы. Информ. бюлл. ВНИЦТИ, П006154, 1983. № 3 (54). С. 50.
2. Деянов Р.З., Щедрин Б.М. Поиск глобального минимума функции нескольких переменных, заданной на компакте / Сб.: Библиотека программ по структурному анализу. М.: изд-во Моск. ун-та, 1984. С. 133-140.
3. Деянов Р.З., Щедрин Б.М. Алгоритм последовательного спуска по системе локальных минимумов. Прикладная математика и информатика № 30 , М.: изд-во факультета ВМиК МГУ, 2008. С. 46-54.
4. Деянов Р.З. Отыскание глобального минимума функции потенциальной энергии атомного кластера Морза. Научно-практическая конференция «Вычисления с использованием графических процессоров в молекулярной биологии и биоинформатике». Тезисы докладов. Москва, 2010. С. 49-50.
5. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2008.html>
6. P.M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. PHYSICAL REVIEW, 1929. V. 34. P. 57-64.
7. J.P.K. Doye, D.J. Wales. Structural Consequences of the Range of the Interatomic Potential: a Menagerie of Clusters. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 93, 4233, 1997.
8. <http://physchem.ox.ac.uk/~doye/jon/structures/Morse/tables.html>
9. Ю.Г. Евтушенко, В.У. Малкова, А.А. Станевичюс. Распараллеливание процесса поиска глобального экстремума. Автоматика и телемеханика, № 5, 2007, С. 46-58.

КОНЦЕПЦИЯ ТЕРРИТОРИАЛЬНО РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ КАМЕННОГО МАТЕРИАЛА: ВОПРОСЫ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНОЙ ТЕКСТОВОЙ ИНФОРМАЦИИ

**Кувшинова Л.А., Кувшинова К.А., Куприянова И.И.,
Скоробогатова Н.В., Клименцова Н.И.**

ФГУП ВИМС, Москва, (niknik@yandex.ru).

Аннотация.

Предлагаемая концепция организации территориально распределенной информационной системы основывается на выделении из общего объема геологической информации «источников информации», владеющих эксклюзивным объемом информации и использования системы управления базами данных, предназначенной для персональных компьютеров, но имеющей мобильный уровень архитектуры. Идея принципиально нового подхода к сбору и систематизации информации заключается в том, чтобы к формализации данных подойти итерационно, проводя формализацию отдельных порций данных, а, используя сетевые возможности, накапливать собираемую информацию в неограниченном объеме.

Summary.

The proposed concept of organising a territorially distributed database is based on allocating out of the overall volume of geological data «data sources» that will contain exclusive volumes of data and on using a PC database control system with mobile architecture. The idea of a revolutionary approach to the gathering and systemisation of data lies in an iterative approach to the formalisation of data, conducting formalisation of separate data segments and accumulating the collected data limitlessly using network capabilities.

В настоящее время существует большое количество коллекций, собранных на протяжении многих лет при проведении геологоразведочных работ. Часть из них сопровождается электронными каталогами, созданными на основе разнообразного программного обеспечения. Однако стихийная систематизация информации каменного материала, проводимая на локальном уровне в различных организациях, породила дополнительную проблему – проблему доступа к оцифрованной информации, которая оказалась расчлененной по различным компьютерным технологиям. Вся эта разрозненная информация не объединена в единый банк данных, доступный широкому кругу пользователей.

Решить эту задачу, используя стандартный подход к созданию банка данных (первичность формата) как показывает практика, нереально, учитывая

особенности информационной инфраструктуры каменного материала: неоднородность, разноуровневость и рассредоточенность первичной информации, низкий уровень формализации геологической информации, а главное – различные принципы формирования и учета каменного материала, выработанные на местах в различных организациях.

Предлагаемая нами технология структурирования текста основана на первичности информации и вторичности формата. Она дает возможность, практически, сразу создавать элементы банка данных. Эта технология, в дальнейшем, может служить мостом для автономно созданных баз данных при объединении их в единый банк. Таким образом, решается главная проблема – проблема доступа к оцифрованной информации, обработанной по различным компьютерным технологиям.

Технология структурирования первичной информации разработана в рамках предложенной нами концепции территориально распределенной информационной системы кластерного типа (ТРИСкт), алгоритм которой, как и многие вопросы построения апробированы и уже реализованы в ряде пилотных проектов: приложения «Администратор», «КРМ», а также в макете итерационного взаимодействия двух разработанных программных приложений [1-3].

Практическая реализация технологии структурирования текстового описания каменного материала, включающего административные, географические и геологические характеристики, имена авторов коллекций и прочее, основана на использовании понятийных списков, созданных формально из фрагментов исходного текста с помощью различных механизмов автоматизации: учете наличия или отсутствия разделителей в записях (точка, запятая, и т.д.), наличия ключевых слов или понятий в тексте (например к групповым понятиям относятся такие слова как район, область, река, гора и т.д.).

Результатом первого этапа структурирования выбранного объема информации является создание справочника групп и иерархического справочника.

Сначала формируется справочник групп, включающий разнообразные понятия. Используя его и исходный текст, формируется иерархический справочник, который представляет собой систему ссылочных отношений один к многим связанных баз данных. Здесь роль одного играет ключевое слово или понятие, а многих – название данного понятия.

Для оптимизации алгоритма формализации обеспечена возможность утилизации невостребованной в данный момент информации. Назовем ее «Корзина».

На следующем этапе осуществляется процесс увязки иерархического справочника с исходными записями, от которых остается неструктурированная часть, состоящая из названий геологических, географических объектов, фамилий, дат и т.п..

Неструктурированная смысловая часть информации переводится в простой справочник, который представляет собой список названий, формально не

связанных с понятием, оставляя в «Корзине» невостребованную часть информации. Образованный простой справочник увязывается с исходными записями.

В результате получаем увязку иерархического и простого справочников с исходным текстом, то есть фактически получаем локальный банк данных выбранного объема информации.

Структурирование на каждом этапе является итерационным процессом и выполняется до требуемого разбора исходного текста.

Предлагаемая технология является актуальной, она позволяет при минимальных затратах бюджетных средств объединить уже оцифрованную разрозненную информацию в единый распределенный банк каменного материала, не требуя унификации понятийной базы при первоначальной оцифровке информации для разнородных объектов, описываемых несопоставимыми между собой классификаторами. При этом сохраняется в первозданном виде первоначальная запись, а невостребованная неструктурированная на данном этапе часть вводится в справочники по мере необходимости в процессе итерации.

В данном случае представленная процедура итерационной формализации является составной частью разрабатываемой территориально распределенной информационной системы каменного материала кластерного типа. Вместе с тем разработанное программное приложение итерационной формализации является самостоятельным и может быть успешно и эффективно использовано специалистами, занимающимися сбором и систематизацией любой описательной информации, получая базу локального характера. Это приложение позволяет в максимальной степени упростить выполняемые операции, путем выбора команды меню. Поэтому оно доступно не только квалифицированным пользователям, которым под силу решение любых информационных задач путем использования инструментария СУБД, но и неопытным пользователям ничего не знающим о базе данных.

Список литературы

1. Кувшинова Л.А., Кувшинова К.А., Куприянова И.И., Володина И.С. Основные проблемы создания единой информационной системы образцов каменного материала // Минеральное сырье. М.: ВИМС, 2006. № 18. С. 185-196.
2. Кувшинова Л.А., Кувшинова К.А., Иоффе Р.А., Куприянова И.И., Володина И.С. Проблемы организации территориально распределенной автоматизированной системы сбора, учета, хранения и использования информации о геологических коллекциях // Минералогия Урала-2007. Миасс – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 321-324.
3. Кувшинова Л.А., Кувшинова К.А., Куприянова И.И., Скоробогатова Н.В. Макет реализации концепции территориально распределенной информационной системы каменного материала // Минералогические музеи. СПб, 2008. С. 72-74.

МЕТОДЫ ПОИСКА ТРЕНДОВ НА СОВОКУПНОСТИ ЧАСТИЧНО УПОРЯДОЧЕННЫХ МНОЖЕСТВ

Мартынов Е.В.

Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты, mart@geoksc.apatity.ru

Аннотация.

В статье представлен разработанный автором нетрадиционный подход к решению ряда содержательных геологических задач. Для каждой из этих задач построена математическая модель. Предложен метод исследования этих моделей на основе поиска оптимального решения, с использованием дополнительной информации представленной в виде системы частично упорядоченных множеств.

Summary.

The article presents the author developed an unconventional approach to solving a number of substantial geological problems. A mathematical model was constructed for each of these problems. The method for studying these models on the basis of finding the optimal solution was proposed, with the additional information provided in the form of partially ordered sets.

Многие задачи, представляющие интерес для геологов и сформулированные в виде математических моделей геообъектов и процессов их формирования, невозможно корректно решить с помощью существующих коммерческих пакетов прикладных программ. Это приводит к необходимости разработки новых математических методов решения таких задач и их реализации в виде пакетов прикладных программ. Многолетние исследования автора позволили сформулировать принципы решения достаточно широкого класса задач с помощью поиска трендов на совокупностях частично упорядоченных множеств. Это предполагает введения отношения частичного порядка на совокупности множеств и поиск трендов относительно этого отношения через решение некоторой задачи оптимизации.

Трудность решения такого рода задачи заключается в том, что при сравнении характеристик исследуемых множеств приходится учитывать существенные отличия распределений параметров этих множеств от классических (в частности, от нормального). Это, в свою очередь, предполагает использование критериев непараметрической статистики. Последнее обстоятельство приводит к необходимости решения задачи оптимизации (поиск абсолютного экстремума) с наличием многих локальных экстремумов целевой функции. Более того, структура целевой функции меняется при переходах от итерации к итерации. Выход из этой ситуации может быть найден в использовании «базы знаний». Последнее предполагает наличие базы со-

стоящей из достаточно широкого набора трендов имеющихся в литературных источниках и интерпретированных с точки зрения конкретной области знания. Эти тренды используются как в качестве начального приближения для поиска оптимального решения задачи, так и выбора направления этого поиска в интерактивном режиме с использованием симплекс-метода [3].

Как известно, частичный порядок может быть представлен в виде орграфа (рис. 1).

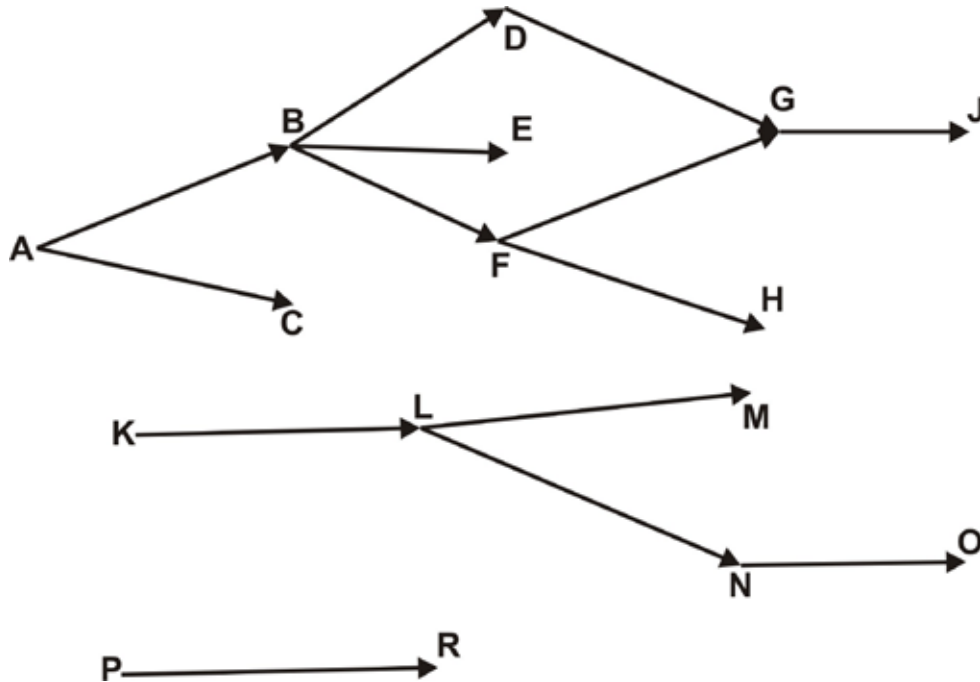


Рис. 1. Пример орграфа, реализующего частичный порядок.

Ниже приводятся несколько задач, которые могут быть решены на основе использования вышеуказанных принципов моделирования.

Задачи реконструкции и моделирования характеристик геологических объектов и процессов.

В основе геохимического подхода к решению задач реконструкции [2] лежит банк данных, содержащий информацию о химических составах горных пород метаморфических комплексов докембрия $D=\{D_j\}$ и образований фанерозоя $A=\{A_i\}$, совокупности которых используются в качестве эталонов обстановок формирования породных ассоциаций. Удобной математической моделью для представления химического состава комплекса горных пород, охарактеризованных n параметрами, является n -мерная случайная величина. Тогда химические составы совокупности разновозрастных структур A и D могут быть формально представлены совокупностями n -мерных случайных величин $X=\{X_i\}$ и $Y=\{Y_j\}$. Для комплексов фанерозоя A известны некоторые характеристики обстановок их формирования $\{p_i\}$, причем значения каждой

из них заданы в виде отношения частичного порядка на множестве A^*A . Аналогичным образом могут быть заданы возрастные характеристики.

Пусть $Z=\{Z_i\}$ – множество n -мерных случайных величин $Z=\{Z_i\}$ и на множестве Z^*Z задано отношение частичного порядка « $<$ ». Если c – n -мерный вектор единичной длины, то скалярное произведение (c, Z_i) является одномерной случайной величиной. Эту случайную величину можно охарактеризовать ее математическим ожиданием $M\{(c, Z_i)\}$. Для сравнения математических ожиданий использовался ранговый статистический критерий Пури-Сена-Тамуры о равенстве средних. При этом необходимо произвести оценку средних (в качестве этой оценки выбирается медиана $Me\{(c, Z_i)\}$) и вычислить статистику Пури-Сена-Тамуры:

$$\Lambda((c, Z_i), (c, Z_j)).$$

Статистическое моделирование характеристики, множество значений которой задано отношением « $<$ », заключается в поиске такого n -мерного вектора c единичной длины, для которого, при выбранном уровне значимости δ , выполняются условия:

$$\begin{aligned} Me\{(c, Z_i)\} &< Me\{(c, Z_j)\}, \\ \Lambda((c, Z_i), (c, Z_j)) &> \chi^2(\delta); \end{aligned}$$

(здесь $\chi^2(\delta)$ – значение квантили χ^2 -распределения для уровня значимости δ для всех пар $\langle Z_i, Z_j \rangle$ таких, что $Z_i < Z_j$).

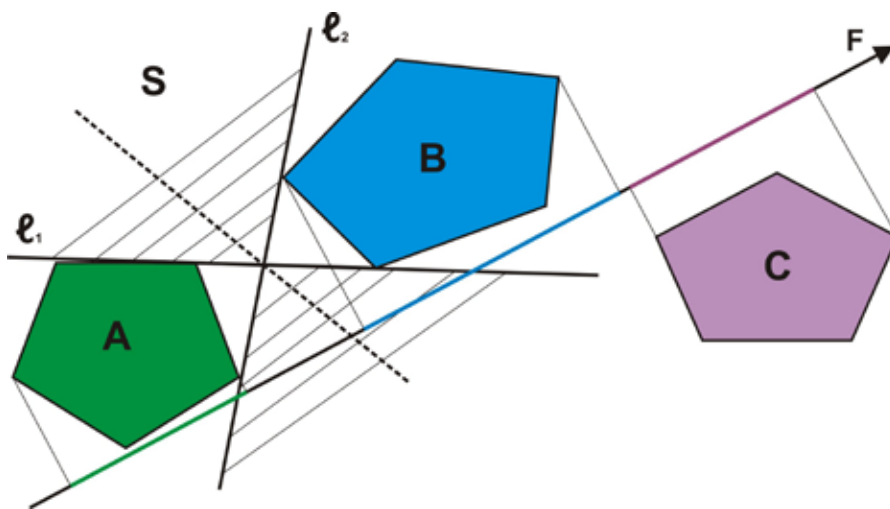


Рис. 2. Иллюстрация к способу аппроксимации отношения частичного порядка $A < B < C$ линейной функцией F .

Выбор указанного статистического критерия определяется его устойчивостью относительно нарушения условия нормальности (и даже унимодальности) распределений случайных величин, а также относительно наличия в выборках аномальных на-

блюдений. Эти нарушения (и наличие аномальных наблюдений) характерны для реальных выборок.

Содержательно задача моделирования сводится к аппроксимации отношения частичного порядка линейной функцией $F: Z \rightarrow R$, связанной с параметрами химического состава образований в виде $F(Z_i) = M\{(c, Z_i)\}$. Качество аппроксимации оценивается значением функционала:

$$J(\vec{n}) = \min_U (\Lambda(c, Z_i) (c, Z_j)),$$

где $U = \{ \langle Z_i, Z_j \rangle | Z_i < Z_j \}$.

Вектор c , который будем называть фактором частичного порядка, характеризует общую направленность изменчивости F (рис. 2) химических составов относительно частичного порядка.

Задача распознавания протоприроды метаморфитов.

Результатом процедуры распознавания первичной природы пород, составляющих эти комплексы, является их классификация по группам горных пород в рамках выбранной систематики. Решение этой задачи осуществлялось методом, который позволяет описать первичную природу метаморфитов в виде двух совокупностей выборок. Во-первых, выборками, состоящими только из однозначно классифицированных образцов. Во-вторых, выборками, расширенными за счет образцов отнесенных к нескольким группам одновременно.

Выборки этих совокупностей, соответствующие одноименным группам, сравниваются между собой по критерию Пури-Сена-Тамуры о равенстве средних. В случае, когда гипотеза о равенстве средних относительно одной из групп, для выбранного уровня значимости, отвергается необходимо осуществить два варианта реконструкции обстановок формирования протолитов изучаемых комплексов докембрия (отдельно для каждой совокупности) с последующим сопоставлением результатов, полученным по этим вариантам. В противном случае, результаты реконструкции по обоим вариантам совпадают.

Задача моделирования характеристик обстановок формирования комплексов фанерозоя.

Для целей сопоставления разновозрастных комплексов по химизму составляющих их пород, относительно данной характеристики, необходимо обеспечить переход n -мерных случайных величин $\{X_i\}$ к некоторой линейной функции, связанной с этими величинами и обладающей некоторыми оптимальными свойствами. Такой переход может быть осуществлен путем аппроксимации введенного отношения частичного порядка линейной функцией P , которому соответствует фактор частичного порядка c , с максимальным значением функционала качества $J(P)$. Для этого следует решить оптимизационную задачу:

$$\max J(P)$$

при ограничениях:

$$Me\{(c, X_i)\} < Me\{(c, X_j)\} \text{ и } \Lambda((c, X_i), (c, X_j)) > \chi^2(\delta)$$

для всех пар $\langle X_i, X_j \rangle$ таких, что $X_i < X_j$. Тогда в качестве функционала выбирается такая линейная функция P , что выполняется условие $P(X_i) = M\{(c, X_i)\}$.

Задача моделирования характеристик отличий обстановок формирования фанерозойских комплексов.

Для решения этой задачи каждая обстановка G_i из эталонного множества $\{G_i\}$ должна быть охарактеризована совокупностью объектов фанерозоя $A_i = \{A_{ik}\}$, сформировавшихся в соответствующих условиях. Химические составы породных ассоциаций $\{A_{ik}\}$ представлены в виде совокупности n -мерных случайных величин $X_i = \{X_{ik}\}$. Для целей построения системы характеристик отличий фанерозойских комплексов необходимо для каждой пары $\langle G_i, G_j \rangle$ построить систему дискриминантных функций, заданных на множестве случайных величин и обеспечивающую оптимальное разделение совокупностей X_i и X_j . Так как, для каждой пары $\langle G_i, G_j \rangle$ можно ввести отношение частичного порядка « $<$ » ($X_{ik} < X_{jr}$, если $i < j$), то для каждой пары совокупностей случайных величин $\langle X_i, X_j \rangle$ строится линейная функция P_{ij} с максимальным значением качества аппроксимации $J(P_{ij})$. Если для выбранного уровня значимости такой показатель найден, то задача решена. В противном случае, необходимо одну из совокупностей, например X_i , разбить на несколько, возможно пересекающихся, множеств $\{Z_{il}\}$.

Основой для такого разбиения может служить информация алгоритма о случайных величинах наиболее “препятствующих” разделению на множества. Затем для каждой пары $\langle Z_{il}, X_j \rangle$ осуществляется поиск линейной функции, аппроксимирующей отношение частичного порядка P_{ijl} .

Если и в этом случае окажется, что для некоторой $\langle Z_{il}, X_j \rangle$ невозможно построить линейную функцию с требуемым уровнем значимости, то следует произвести более дробное разбиение множества X_i и повторить попытку построения уже новой системы $\{P_{ijl}\}$. Процедура заканчивается либо построением $\{P_{ijl}\}$ (и соответственно $\{c_{ijl}\}$), либо выводом об отсутствии отличий по химизму между совокупностями A_i и A_j .

В случае, когда построенная система состоит из нескольких линейных функций, ее следует оптимизировать. Этот шаг определяется требованием выбора наиболее устойчивого, из всех возможных, описания отличий. Для оптимизации системы $\{P_{ijl}\}$ в работе разработан метод суть которого заключается в следующем. Охарактеризуем построенную систему критерием качества:

$$J_0 = \min \{J(P_{ijl})\}.$$

Степень устойчивости описания предлагается характеризовать функционалом:

$$J = \min \{(c_{ijk}, c_{ijr})\},$$

принимая значения в промежутке $[-1, 1]$.

Такой выбор определяется представлением о максимальной устойчивости в случае линейной разделимости выпуклых оболочек множеств $\{M(X_{ik})\}$ и $\{M(X_{jk})\}$ и, следовательно, достаточности одной линейной функции для описания отличий рассматриваемых совокупностей.

Исходя из изложенного, выбор устойчивого описания может быть осуществлен в результате решения, для выбранного уровня значимости δ , оптимизационной задачи:

$$\max J$$

при ограничениях:

$$J_0 > \chi^2(\delta),$$

$$Me\{(c_{ijl}, X_{ik})\} < Me\{(c_{ijl}, X_{jr})\},$$

$$\Lambda((c_{ijl}, X_{ik}), (c_{ijl}, X_{jr})) > \chi^2(\delta)$$

для всех $\langle X_{ik}, X_{jr}, l \rangle$ таких, что $X_{ik} < X_{jr}$ и X_{ik} из Z_{il} .

Содержательно эта задача сводится к установлению характера отличий параметров химического состава комплексов фанерозоя, сформировавшихся в разных геодинамических обстановках.

Задача моделирования характеристик отличий докембрийских и фанерозойских комплексов.

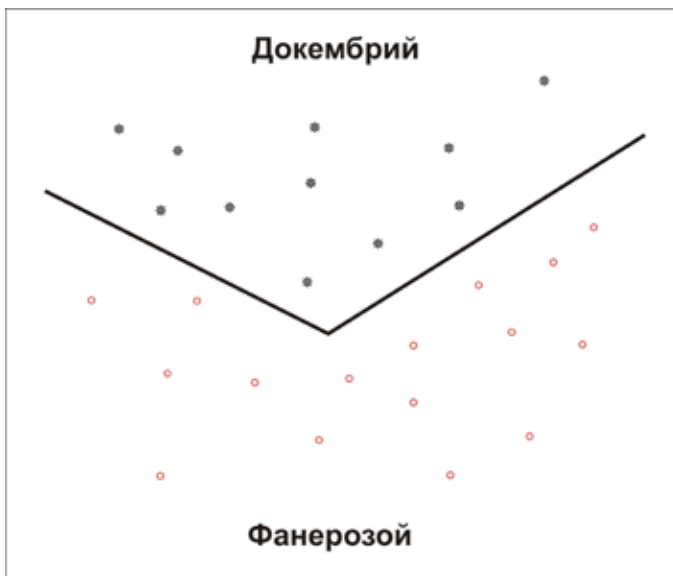


Рис. 3. Отличия докембрийских и фанерозойских комплексов (фигуративные точки соответствуют медианам химических составов пород комплексов).

Пусть совокупность разновозрастных образований состоит из двух совокупностей - эталонных породных ассоциаций фанерозоя $A=\{A_i\}$ и метаморфических комплексов докембрия $D=\{D_j\}$. Их химические составы представлены совокупностями n -мерных случайных величин $X=\{X_i\}$ и $Y=\{Y_j\}$. Для выявления характера отличий химических составов докембрийских и фанерозойских образований предлагается метод построения минимальной (по количеству) системы линейных функций $\{P_l\}$, которая оптимально описывает эти от-

личия. Для этого на множестве $X*Y$ вводится отношение частичного порядка: $X_i < Y_j$ для всех i, j . Затем методом, описанным для решения задачи моделирования характеристик отличий обстановок формирования, производится

построение системы линейных функций $\{P_i\}$ (и соответственно факторов $\{f_i\}$). Аналогичным образом производится и оптимизация построенной системы (рис. 3).

Задача учета особенностей химических составов комплексов докембрия при реконструкции обстановок формирования их протолитов.

Особенности химических составов пород для комплексов докембрия $\{M(Y_i)\}$ относительно фанерозоя $\{M(X_k)\}$ определяются системой $\{f_i\}$ факторов частичного порядка $X < Y$, полученной при моделировании характеристик отличий по химическому составу фанерозойских и докембрийских образований. Для учета этих особенностей в работе предлагается процедура многовариантной (каждому фактору f_i соответствует вариант V_i) реконструкции.

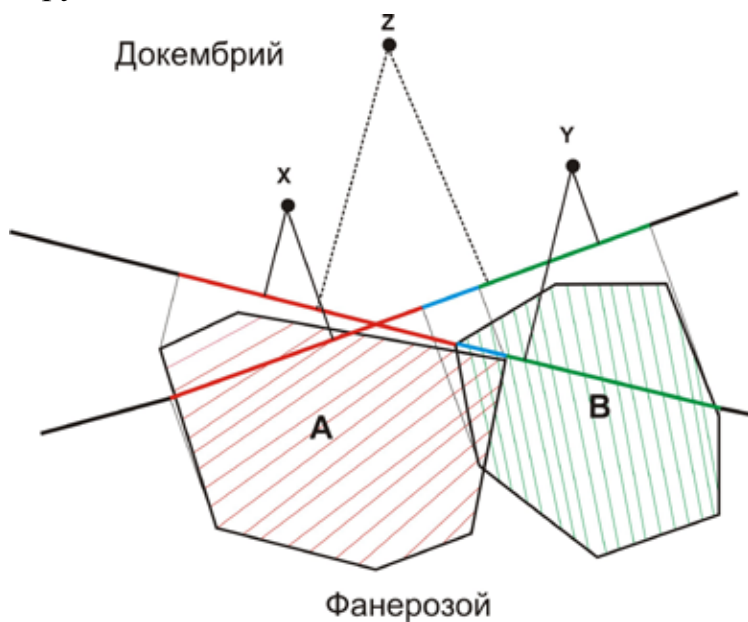


Рис. 4. Иллюстрация процедуры многовариантной реконструкции: объект x относят к обстановке A , объект y – к обстановке B , а для объекта z достоверного решения задачи нет.

мерным путем проектирования реализаций $\{X_k\}$ и $\{Y_i\}$ на гиперплоскость ортогональную f_i с последующим моделированием изучаемых характеристик в пространстве меньшей размерности.

Необходимость моделирования характеристик в новом признаковом пространстве определяется возможным отсутствием, для выбранного уровня значимости, аппроксимации в этом пространстве какой-либо характеристики линейными функциями. Для оценки соответствия обстановок формирования протолитов докембрийских комплексов эталонам фанерозоя в работе введена мера сходства, которая определяется как независимая, от вы-

В основе способа реконструкции по каждому варианту V_i лежит разработанный автором метод, позволяющий получать оценки, характеристик обстановок формирования протолитов докембрийских комплексов, которые не зависят от возможных смещений $\{M(X_k)\}$ и $\{M(Y_i)\}$ относительно фактора отличий f_i . Такая независимость достигается в результате снижения размерности признакового пространства в результате перехода от исследования n -мерных случайных величин к $(n-1)$ -

явленных отличий образований фанерозоя и докембрия, функция параметров химического состава.

Процедура многовариантной реконструкции (рис. 4) завершается сопоставлением результатов, полученным для каждого из вариантов. Степень их соответствия определяет уровень достоверности результатов реконструкции.

Задача оценки степени «сходства-отличия» объектов охарактеризованных неоднородными выборками.

Как правило, эти химические составы пород геологических объектов представлены неоднородными выборками (полимодальное распределение составов, наличие аномальных значений и т.п.), поэтому использование методов прямого их сопоставления на основе известных статистических критериев представляется некорректным. Кроме того, сравниваемые объекты часто представлены несколько различающимися по набору разновидностей пород ассоциациями.

В такой ситуации сначала необходимо провести сравнение для каждой породной разновидности, входящей в состав обеих ассоциаций, и только затем будет возможным получить оценку степени соответствия этих ассоциаций «в целом». При этом вывод о степени соответствия образований должен осуществляться с учетом как степени соответствия спектров породных разновидностей в ассоциациях, так и статистических оценок соответствия составов однотипных пород [1].

Ввиду того, что проблема выбора меры близости (отличия) составов породных ассоциаций является одним из ключевых моментов при выборе похожих объектов, остановимся на этом вопросе более подробно. Для этого рассмотрим, к примеру (рис. 5), две условные ассоциации горных пород – А и В. Первая представлена выборкой составов пород, составляющих эту ассоциацию, $X = \{x_i\}$, где x_i – n -мерный вектор состава соответствующей пробы, а n – число измеренных параметров состава. Аналогично, вторая представлена выборкой $Y = \{y_j\}$. Таким образом, каждая из породных разновидностей ассоциации А представлена соответствующей выборкой (k -ой разновидности соответствует выборка X_k). При этом выполнено соотношение $X = \cup X_k$ (для ассоциации В соответственно имеет место соотношение $Y = \cup Y_l$).

Для целей сравнения однотипных породных разновидностей (в рамках выбранной классификации) из ассоциаций А и В, представленных выборками X_k и Y_l , введем меру их близости (отличия). А именно, будем говорить об их полном соответствии ($X_k \equiv Y_l$), если многомерные средние этих выборок отличаются статистически незначимо при выбранном уровне значимости α (обычно выбирается $\alpha=0.05$ или $\alpha=0.01$). При сравнении средних можно использовать непараметрический критерий Пури-Сена-Тамуры. В случае, когда нет полного соответствия между X_k и Y_l , для оценки степени отличия

составов можно воспользоваться значением статистики Пури-Сена-Тамуры $\Lambda(X_k, Y_l)$, а именно: чем больше значение этой статистики, тем выше степень отличия составов.

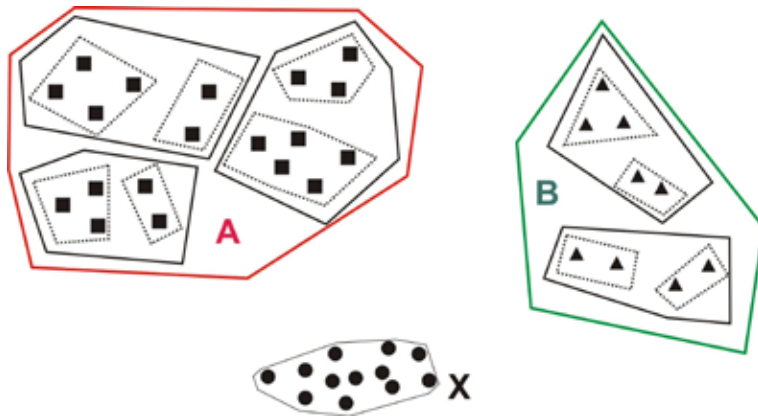


Рис. 5. Иллюстрация к задаче оценки степени «сходства-отличия» объектов охарактеризованных неоднородными выборками (степень сходства X с A и B).

Если сравниваемые ассоциации A и B представлены одним и тем же набором породных разновидностей, то в качестве меры их близости (отличия) может быть выбрана следующая величина: $\rho(A, B) = E \{r(x_{ki}, co(Y_k))\}$, где $r(x_{ki}, co(Y_k))$ – обычное евклидово расстояние от состава пробы x_{ki} из k -ой породной разновидности ассоциации A до выпуклой оболочки $co(Y_k)$

выборки составов k -ой разновидности ассоциации B , $E\{\cdot\}$ – среднее этих расстояний для всех проб породной ассоциации A . Следует отметить, что обычно $\rho(A, B) \neq \rho(B, A)$.

При сравнении некоторой эталонной ассоциации A с некоторой совокупностью ассоциаций $\{B_1, \dots, B_m\}$ ассоциация B_j будет наиболее близка к A , по сравнению с другими, если при выбранном уровне значимости выполняются статистические гипотезы: $\rho(A, B_j) < \rho(A, B_k)$ для всех $k \neq j$. Причем для проверки гипотезы $\rho(A, B_j) < \rho(A, B_k)$ предлагается использовать упомянутый выше критерий Пури-Сена-Тамуры.

При сравнении ассоциаций пород, подвергнувшихся метаморфизму, использование этой меры связано с рядом ограничений. Во-первых, в ходе метаморфических преобразований в породах могут существенно меняться содержания некоторых компонентов. Во-вторых, использование указанной меры предполагает, что все породы исследуемых ассоциаций надежно классифицированы относительно их первичной природы по породным разновидностям. Поэтому сначала необходимо осуществить пересчет химических составов пород, слагающих изучаемые ассоциации, исключив влияние компонент состава, наименее устойчивых в процессах метаморфизма.

Это можно сделать следующим образом: выбрав устойчивые компоненты состава, пересчитать их на 100%, исключив из рассмотрения остальные. После этого, сравнение ассоциаций A и B предлагается проводить по схеме, приведенной ниже. Одна из выборок составов, например Y (ассоциация B), подвергается кластеризации (разделению на некоторое заранее неизвестное число статистически однородных непересекающихся групп): $Y = \{Y_j\}$.

Алгоритм такого рода кластеризации известен (см. раздел «Статистические методы разграничения геологических объектов»). Затем вычисляется мера сходства между A и B :

$$\rho(A, B) = E\{\min_k r(x_i, o(Y_k))\}.$$

Здесь $r(x_i, o(Y_k))$ – обычное евклидово расстояние от состава пробы x_i из ассоциации A , охарактеризованной выборкой X , до выпуклой оболочки кластера представленного выборкой Y_k , а $E\{.\}$ – оценка среднего этих расстояний для всех проб породной ассоциации A . В качестве этой оценки можно выбрать медиану.

Отметим, что соотношение $\rho(A, B) = \rho(B, A)$ чаще всего не выполняется. Поэтому наиболее надежный результат при сравнении эталонной ассоциации A с некоторой совокупностью ассоциаций $\{B_1, \dots, B_m\}$ будет получен в следующем случае: ассоциация B_j наиболее близка к A , по сравнению с другими, если $\rho(A, B_i) < \rho(A, B_j)$, $\rho(B_i, A) < \rho(B_j, A)$ для любого $i \neq j$ и эти отношения статистически значимы при выбранном уровне значимости.

Если сравниваемые объекты представлены несколько различающимися по набору разновидностей пород ассоциациями, то для оценки степени отличий породных ассоциаций необходимо предварительно выполнить определенные действия. В частности, необходимо провести процедуру реконструкции пород по их первичной природе.

Породы сравниваемых ассоциаций классифицируются по группам (породным разновидностям). Затем формируются выборки составов пород из разновидностей присутствующих одновременно во всех сравниваемых ассоциациях. И уже для построенных таким образом выборок проводится оценка их соответствия вышеуказанным способом.

Задача поиска совокупностей статистически различных трендов на примере типизации нефтегазоносных структур по плотности нефти и содержанию в ней серы.

Зависимость между плотностью нефти и содержанию в ней серы обычно пытались выразить с помощью нахождения соответствующего уравнения линейной регрессии. Но анализ структуры данных для выборки объема 155 составов нефти в координатах «содержание серы – плотность» показал, что такой вывод неправомерен. Во-первых, кластерный анализ показал (рис. 6), существует, по крайней мере, два кластера M_v и M_n , которые существенно «отскакивают» от предполагаемого линейного тренда. А это наводит на мысль о существовании не одного, а нескольких трендов. Во-вторых, оказалось, что распределение отклика (плотности нефти) существенно отличается от нормального и поэтому описание зависимости между исследуемыми параметрами линейной функцией некорректно.

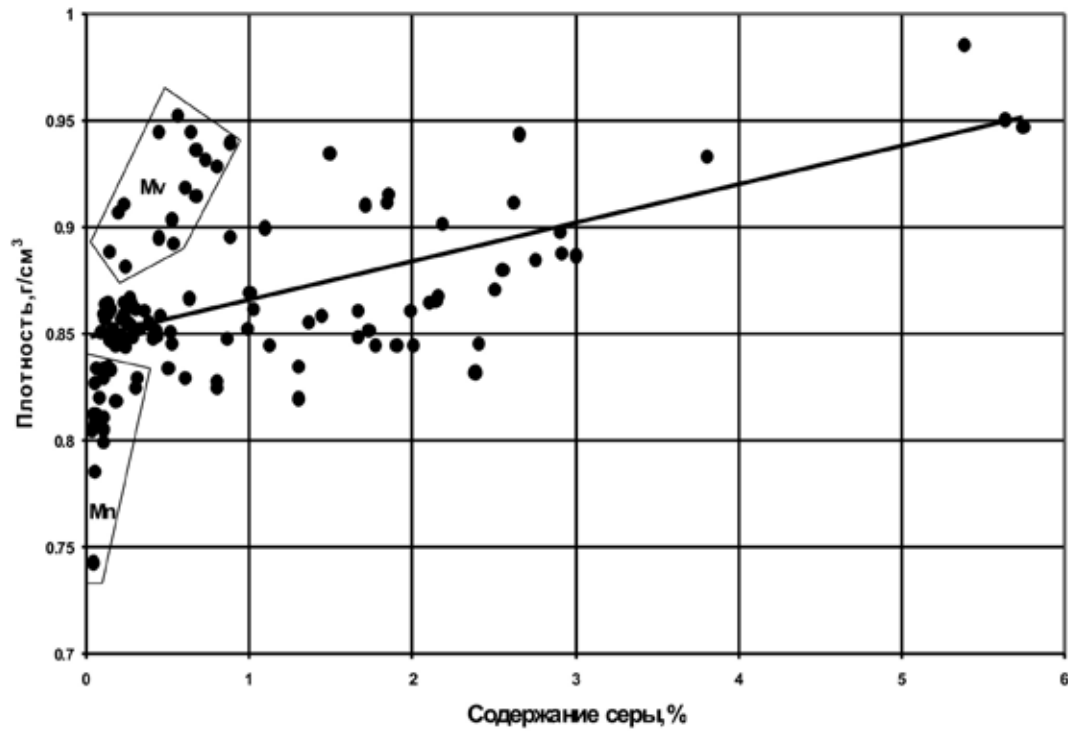


Рис. 6. Предполагаемый линейный тренд и некоторые «отскакивающие» от него кластеры (Mv и Mn).

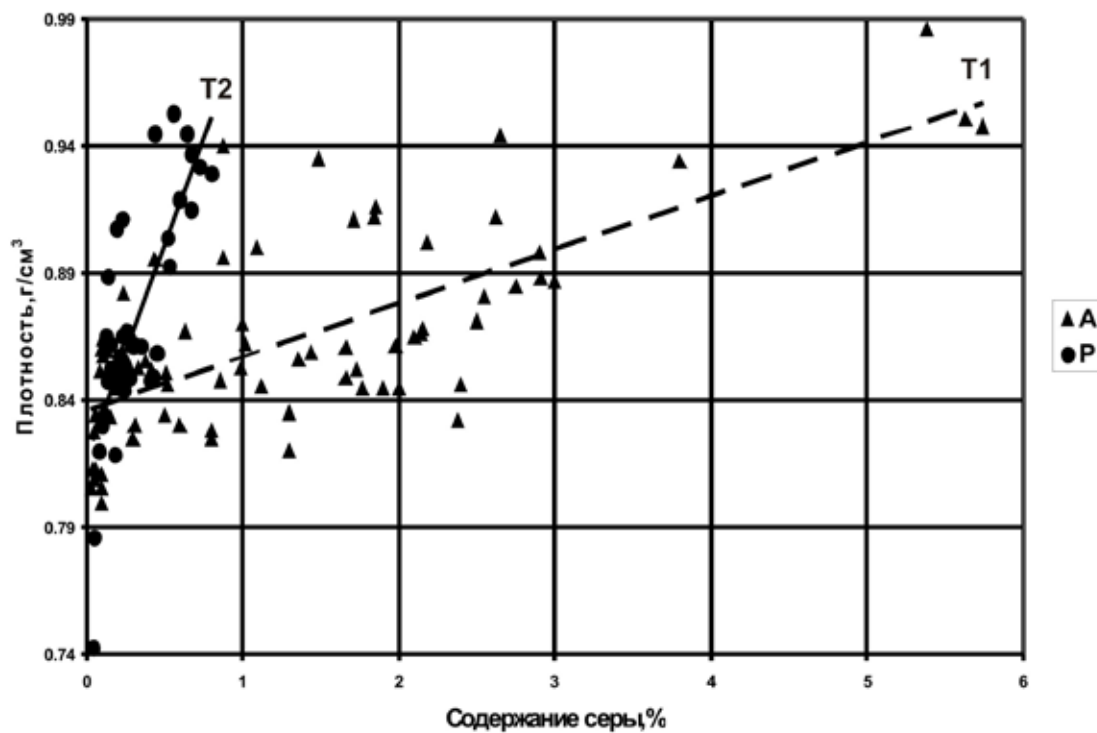


Рис. 7. Линейные тренды T1 (соответствующий множеству «A») и T2 (соответствующий множеству «P»).

Учитывая вышеуказанные соображения, была предпринята попытка эту связь в виде нескольких линейных трендов и интерпретировать их. Для проверки гипотезы о наличии двух (или более) линий регрессии (ветвей корреляции) был использован следующий метод. А именно, искать эти линии линейной регрессии на основе критерия:

$$\min \sum_{x_i} \min(\rho(x_i, T1), \dots, \rho(x_i, Tk)) \quad ,$$

где $\{x_i\}$ – множество фигуративных точек, $T1, \dots, Tk$ – тренды (линии регрессии), ρ – расстояние от этих точек до соответствующего тренда. В результате удалось найти два линейных тренда $T1$ и $T2$ (рис. 7) и других статистически значимо отличающихся от найденных нет. Оказалось, что их можно интерпретировать с позиций геодинамики. Тренд $T1$ соответствует нефти месторождений, которые явно тяготеют к активным окраинам континентов и коллизионным швам (множество «А»), а тренд $T2$ – нефти из месторождений пассивных континентальных окраин восточного побережья Северной и Южной Америки, а так же западного побережья Африки (множество «Р»).

Список литературы.

1. Козлов Н.Е., Сорохтин Н.О., Глазнев В.Н., Козлова Н.Е., Иванов А.А., Кудряшов Н.М., Мартынов Е.В., Тюремнов В.А., Матюшкин А.В., Осипенко Л.Г. Геология архея Балтийского щита. СПб.: Наука, 2006. 329 с.
2. Мартынов Е.В. Реконструкция обстановок формирования протолитов метаморфических комплексов докембрия на основе статистического моделирования их характеристик по петрогеохимическим данным. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. СПб., 1997. 25 с.
3. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimisation. Computer J. 1964. № 7. P. 308-313.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЕРАРХИИ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КОМПЛЕКСАХ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ РЕЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Сидоренко В.В. *, Притыкин Д.А. **, Синев А.Н. **

**Институт прикладной математики им.М.В.Келдыша РАН, Москва, Россия, **Московский физико-технический институт, Москва, Россия, sidorenk@spp.keldysh.ru*

Аннотация.

Комплексы осадочных пород при определенных обстоятельствах оказывались «ловушками» углеводородов. Для формирования правильной стратегии разработки таких месторождений нужны надежные геометрические и структурные модели этих геологических объектов. Уже около 20 лет разрабатываются различные статистические методики построения геолого-математических моделей осадочных комплексов. Модели, основанные на статистических подходах (пиксельные, объектно-ориентированные и др.) обладают определенной гибкостью, сделанные на их основе заключения о количественных характеристиках резервуаров могут находиться в хорошем соответствии с исходными данными, но описание геометрии и положения осадочных тел в этих моделях не имеет достаточного реализма для специалиста-геолога. В настоящее время происходит формирование нового поколения моделей, в которых более реалистическое воспроизведение неоднородных отложений предполагается достичь на основе непосредственного численного моделирования седиментационных процессов. В работе описывается методика моделирования комплексов осадконакопления, ассоциируемых с меандрировавшими палеореками.

Summary.

Sedimentary structures under certain circumstances may serve as hydrocarbon traps. A proper oil-site drilling strategy requires adequate geometric and structural models of these geological objects. Various statistical methods of geo-mathematical modeling have been developed in the last 20 years. Statistics-based models (whether variogram, object-oriented or other) are quite flexible and may yield quantitative assessment of reservoir properties that agrees well with input data. However, such models do not describe geometry and mutual position of sedimentary bodies realistically enough for the eye of the geologist. Hence the new generation of models is formed nowadays, that aim for realistic description of heterogeneous deposits through simulation of sedimentological processes. The present paper provides an approach to model sedimentary complexes, associated with meandering palaeorivers.

1. Постановка задачи. Общая характеристика существующих методов ее решения.

Модель комплекса осадочных пород должна воспроизводить общую его геометрию, связность отдельных компонент, фациальное строение, распределение значений пористости и проницаемости.

В настоящее время для получения моделей строения геологических тел, сформировавшихся в результате осадочных процессов, используются различные статистические подходы. Минимальным по количеству привлекаемых дополнительных предположений можно считать отыскание распределения литофаций на основе соответствующих статистических корреляций (пиксельное моделирование). Как некоторую противоположность пиксельного моделирования можно рассматривать объектное моделирование, пытающееся описать положение изучаемых геологических объектов и их геометрию с помощью некоторого статистически устанавливаемого набора параметров. На усовершенствование статистических подходов были направлены усилия многих специалистов, появились и получили широкое распространение опирающиеся на эти подходы коммерческие программы восстановления строения геологических тел осадочного происхождения (PETREL, ROXAR). Тем не менее, применение исключительно статистических подходов приводит к заключениям о положении и геометрии осадочных тел, представляющимися мало реалистичными с точки зрения геологии (как попытку частично исправить такую ситуацию можно рассматривать развитие в последнее десятилетие методов многоточечной статистики, использующей «тренировочные образы» для распознавания интересующих исследователя объектов).

2. Применение процессного моделирования при изучении осадочных комплексов.

Стремление достичь более реалистического восстановления строения комплексов осадконакопления привело к формированию нового подхода, основанного на непосредственном численном моделировании седиментационных процессов. В англоязычной литературе этот подход носит название «process simulation», российские специалисты обычно используют термин «процессное моделирование».

Первые попытки математического моделирования формирования седиментационных тел относятся к 60-ым годам прошлого столетия ([3] и др.). Впрочем, долгое время эта активность носила периферийный характер. Из-за недостаточной производительности компьютеров приходилось использовать сильно упрощенные модели, что в лучшем случае приводило только к качественному объяснению каких-то деталей строения изучаемых объектов. Поэтому внимание специалистов было сосредоточено преимущественно на усовершенствовании статистических подходов для получения более важных в практической деятельности количественных оценок.

Современная вычислительная техника позволяет проводить многочисленные расчеты без чрезмерного упрощения математической модели, а разнообразные средства визуализации обеспечивают наглядное представление результатов. Все это постепенно превращает численное моделирование формирования осадочных комплексов во все более серьезного конкурента статистических подходов.

Численное моделирование можно использовать при изучении любых осадочных комплексов. В [2], например, рассматриваются турбидитные отложения. Песчанистым телам в дельтах рек посвящена работа Ну [3].

3. Моделирование осадочных комплексов речного генезиса.

Моделирование комплексов отложений меандрирующих палеорек следует считать, вероятно, наиболее трудной задачей из тех, которые должны быть решены для превращения нового подхода в эффективный инструмент, используемый как в теоретических, так и в прикладных исследованиях. Пласты отложений, сформированные в меандрирующих речных системах, обычно обладают высокими коллекторскими свойствами, но характеризуются сложной пространственной геометрией и неоднородным внутренним строением. Неоднородность обусловлена сложной морфологией песчаных тел, сформировавшихся в русловых барах, а также присутствием глинистых отложений стариц. Во многих случаях залежи меандрирующих рек могут состоять из гидродинамически изолированных блоков за счет литологических переходов и выклиниваний.

В исследованиях, посвященных строению отложений в руслах меандрирующих рек, противопоставление численного моделирования статистическим подходам наиболее отчетливо проводится французскими специалистами из Ecole des Mines de Paris [1]. Принятая нами схема моделирования имеет некоторые общие черты со схемой, разработанной в этой группе (в частности, использование одной и той же модели меандрирующего речного русла). Впрочем, сходство ограничивается технической частью проводимых исследований. Основопологающей для нас является концепция иерархии граничных поверхностей, предложенная А. Миаллем [5]. Граничные поверхности разделяют разные фации, а также области неоднородности одной и той же фации: первые имеют более высокий уровень в иерархии, вторые более низкий. Степень подробности моделирования определяется количеством уровней граничных поверхностей, которое предполагается воспроизвести в результате моделирования. Таким образом, иерархии граничных поверхностей естественным образом можно сопоставить иерархию моделей. Соответственно, возникает стратегия достижения большей реалистичности и детальности результатов моделирования – переход от моделей, воспроизводящих малое количество уровней граничных поверхностей, к моделям с большим количеством таких уровней.

Описание нашей модели и некоторые результаты приведены в [6]. Модель включает «гидродинамический» и «седиментационный» блоки, вос-

производит общую геометрии русловых баров и положение наиболее значимых их неоднородностей – наклонных глинистых пропластков.

4. Приложения.

Отложения, сформировавшиеся во флювиальных обстановках осадконакопления, широко распространены в разрезах нефтегазоносных бассейнов мира и являются важнейшими продуктивными объектами многих месторождений. Освоение таких месторождений представляет достаточно серьезную проблему из-за наличия многочисленных зон резких литологических переходов и глинизации, часто возникающей преждевременной обводненности и ряда других факторов, снижающих извлекаемость запасов ниже прогнозируемого уровня.

Моделирование осадочных комплексов на основе численного имитирования процесса их формирования позволяет установить степень связности образующих их песчанистых тел и воспроизвести неоднородности строения, оказывающие существенное влияние на перемещение флюидов. Эти результаты могут быть использованы для более точной оценки объема месторождения и коэффициента извлечения углеводородов.

Результаты моделирования также могут найти применение при построении геофизических моделей, воспроизводящих ситуацию в пласте при разном размещении и разных режимах работы добывающих и нагнетательных скважин.

Кроме того, моделирование формирования осадочных комплексов позволяют повысить эффективность статистических методов восстановления их структуры (в частности, с помощью такого моделирования можно генерировать «тренировочные» изображения, используемые в методе многоточечной статистики).

Список литературы

1. Cojan I., Fouché O., López S., Rivoirard J. Process-based reservoir modelling in the example of meandering channel. *Quantitative Geology and Geostatistics*. 2005. № 14. P. 611-619.
2. Das H.S., Imran J., Pirmez C., Mohrig D., 2004, Numerical modeling of flow and bed evolution in meandering submarine channels, *J. Geophys. Res.* 109. P. 1-17.
3. Hu L.Y., Joseph Ph., Dubrule, O. Random genetic simulation of the internal geometry of deltaic sandstone bodies. 2002. SPE 24714. In Proc. 1992 SPE annual technical conference and exhibition. P. 535-544.
4. Jacod J., Joathon P. Use of random-genetic models in the study of sedimentary processes. *Math. Geol*, 1971. № 3. P. 219-233.
5. Miall A.D. Reservoir heterogeneities in fluvial sandstones: lessons from outcrop studies. *AAPG Bulletin*. 1988. № 72. P. 682-697.
6. Синев А.Н., Притыкин Д.А., Сидоренко В.В. Математическое моделирование формирования песчанистых тел при меандрировании речного русла. Доклад, представленный на VI всероссийскую научную школу «Математические исследования в естественных науках». 2010.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕСЧАНИСТЫХ ТЕЛ ПРИ МЕАНДРИРОВАНИИ РЕЧНОГО РУСЛА

Синев А.Н. *, Притыкин Д.А. *, Сидоренко В.В. **

**Московский физико-технический институт, Москва, Россия*

***Институт прикладной математики им.М.В.Келдыша РАН, Москва, Россия, alex.sinev@gmail.com*

Аннотация.

Основываясь на известных математических моделях эволюции речных русел, можно предложить сравнительно простые алгоритмы, позволяющие реалистично воспроизводить строение прирусловых баров - песчанистых тел, имеющих в типичном случае серповидную форму в плане и клиновидную в вертикальном сечении.

Summary.

On the base of existing models of river-channel evolution, we develop comparatively simple algorithms to realistically simulate structure of point-bars – sedimentary sand-bodies, that have crescent-shaped and wedge-shaped horizontal and vertical sections respectively.

1. Описание модели.

Основным объектом моделирования в настоящей работе являются песчанистые тела, образующиеся в условиях осадконакопления аллювиального типа. Подобные комплексы отложений характеризуются сложной пространственной геометрией и неоднородным внутренним строением. Формирование песчанистых комплексов происходит под действием множества физических процессов. Используемая в наших исследованиях модель естественным образом подразделяется на «гидродинамический» и «седиментационный» блоки.

Гидродинамический блок. В настоящее время существует достаточно много математических моделей меандрирующих рек (примеры можно найти в [1-4]). Для нас наиболее удобной оказалась модель Икеды-Паркера [2], позволяющая на основе манипулирования с относительно простыми соотношениями получать вполне реалистическую картину перемещения русловой линии по речной долине.

Основополагающее уравнение модели Икеды-Паркера описывает изменение прибрежного смещения скорости – разности эффективной прибрежной скорости потока и средней. Оно возникает в результате линеаризации уравнений Сен-Венана в предположении постоянной ширины речного русла, большой его кривизны и стационарного характера течения. Скорость береговой эрозии прямо пропорциональна прибрежному смещению скорости.

Впрочем, от описания эволюции геометрии речного русла как непрерывного процесса несложно перейти к дискретному описанию – вычислять положения русла, допустим, с шагом 1 год.

В дополнении к плавной эволюции геометрии русла необходимо еще учесть и случающиеся время от времени резкие его изменения – авульсии. В частности, авульсия может быть обусловлена размывом прируслового вала. Авульсию несложно ввести в модель эволюции русла, если предполагать, что подобные явления на рассматриваемом временном интервале происходят только в местах, располагающихся выше по течению по отношению к изучаемому участку поймы палеореки (верхняя авульсия). В этом случае достаточно установить новое положение русла (например, на основе анализа текущего рельефа речной долины) и продолжить моделирование его эволюции на основе соотношений Икеды-Паркера.

Наконец, как и в реальных условиях, смещение русла при численном моделировании сопровождается образованием стариц – при сближении двух точек русловой линии на расстояние, меньшее ширины русла. Точки определяют участок русловой линии, образующий не претерпевающую эволюции старицу. Дальнейший итерационный процесс осуществляется с модифицированной русловой линией, из которой участок старицы удален. Существует и другой механизм образования стариц, связанный с уже упоминавшимся размывом прирусловых валов еще до описанного критического сближения; предполагается включить его в модель на следующих этапах исследования.

Седиментационный блок. Изменение геометрии меандрирующего речного русла обусловлено размывом вогнутых берегов и латеральной акрецией на выпуклых берегах. Результатом латеральной акреции является формирование песчанистых тел сложной геометрии, называемых прирусловыми барами (в частности, при преимущественно боковом развитии меандров прирусловые бары имеют серповидную форму в плане). Нарушение относительной равномерности процесса латеральной аккреции при особо сильных наводнениях приводит к появлению в барах глинистых прослоек с относительно низкой проницаемостью, оказывающим существенное влияние на перемещение флюидов внутри осадочного комплекса.

Для того, чтобы воспроизвести форму прируслового бара и найти положение глинистых прослоек, нет необходимости строить модель процесса акреции. Эта задача решается с помощью простых геометрических построений. Вначале «гидродинамический» блок используется для отыскания положений береговых линий в моменты времени, соответствующие особо сильным наводнениям. Следующий шаг состоит в выделении серповидных фигур, границами которых служат эти линии. На последнем шаге плоские фигуры преобразуются в трехмерные тела на основе разумных гипотез о форме руслового канала. Например, можно предположить, что русловой ка-

нал имеет полуэллиптический профиль в поперечном сечении, и строить бар, принимая во внимание, какая его граница соответствует «внешнему» берегу излучины, а какая – «внутреннему».

2. Результаты моделирования.

Рассмотрим примеры баров, полученных при разных значениях параметров модели. Рис. 1 соответствует случаю преимущественно продольного смещению меандра. На рис. 2 некоторые из элементов осадочного комплекса удалены для того, чтобы лучше были видны границы разделов, сформированные глинистыми прослойками. Рис. 3 изображает строение отложений

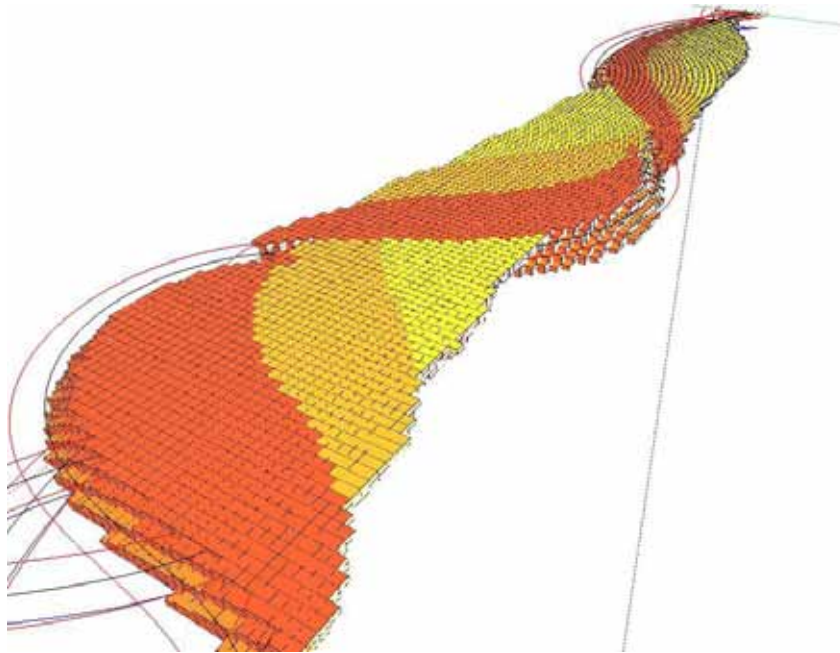


Рис. 1. Строение отложений при преимущественно продольных смещениях меандров.

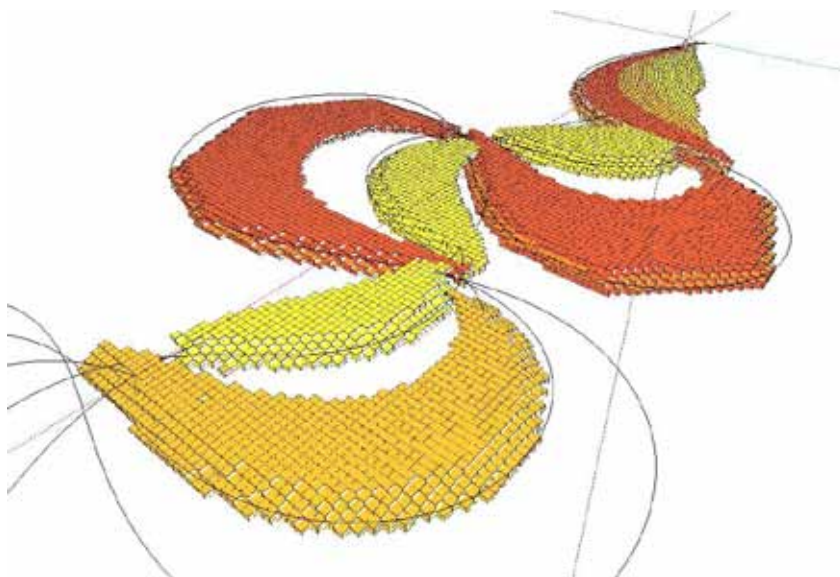


Рис. 2. Элементы руслового бара.

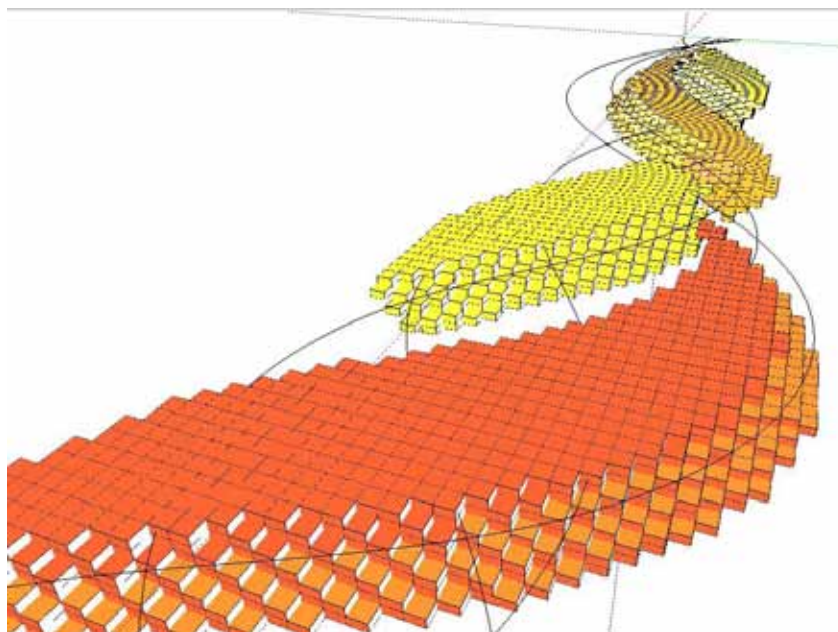


Рис. 3 Структура отложений при боковом развитии меандров.

при боковом развитии меандров.

Моделирование производится на трехмерной сетке, каждой ячейке сетки можно назначить одно или несколько свойств (пористость, проницаемость и т.д.).

3. Дальнейшее развитие модели.

Для многих приложений желательно обеспечить более детальное моделирование неоднородностей в распределении отлагающихся частиц. Например, известно, что нижняя часть бара сформирована из более крупных частиц, а верхняя – из более мелких. Кроме того, керновые данные свидетельствуют о наличии неоднородностей, обусловленных мелкими донными формами (донной рябью). Все эти эффекты давно изучаются гидрологами, предложены их математические модели, которые после соответствующей модификации могут быть включены в «седиментационный» блок.

Список литературы

1. Edwards B.D., Smith D.H. River meandering dynamics // *Physical Review E*. 65. 2002. P. 1-12.
2. Ikeda S.G., Parker G., Sawai K. Bend theory of river meanders. Linear development // *J. Fluid Mech.* 112. 1981. P. 363–377.
3. Howard A.D. Modelling channel migration and flood plain development in meandering streams. In: P.A.Carling and G.E.Petts (eds), *Lowland Flood Plain Rivers*, John Wiley and Sons 1992. P. 1-41.
4. Meakin P., Sun T., Jossang T., Schwarz K. A simulation model for meandering rivers and their associated sedimentary environments // *Physica A*. 233. 1996. P. 606-618.

МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ КРИТЕРИЕВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОЙ АНАЛОГИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ АЛЬТЕРНАТИВ В СИСТЕМАХ ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ

Суворов А.Ю.

ИИММ, г. Апатиты, admin@vita.kolasc.net.ru

Аннотация.

Нехватка одного вида товара (услуги) и избыток других, образует дисбаланс в различных областях. Поиск наиболее близкого к требуемому объекту выглядит наиболее выгодным с финансовой и временной точки зрения. Подход предполагает определение и анализ внутренней структуры объектов с целью выявления внутренних связей и структурных аналогий, с помощью которых строятся критерии, позволяющие определить степень подобия объектов.

Summary.

Lack of a single type of goods (services) and an excess of other, forms imbalances in different areas. Search for the closest matching object appears most advantageous to the financial and time standpoint. Approach involves identifying and analyzing the internal structure of objects to identify the internal connections and structural analogies with which we construct criteria to determine the degree of similarity of objects.

Современное производство товаров, кадров, услуг и т.д. сформировано точно, так что в одних регионах появляется переизбыток, а в других недостаток данного вида товара (услуги, кадров). Отсутствие необходимого качественного предложения создает вакуум на рынке труда, рынке товаров и услуг. Одним из вариантов решения данной проблемы может быть перенос производства данного вида объекта в конкретный регион, область и т.д. Однако такое точечное распределение не сможет покрыть потребности всех регионов, более того такой перенос приводит к огромным материальным затратам. Еще одно решение – закупка данного объекта из других регионов, финансовый вопрос в этом случае также играет ключевую роль.

Наиболее оптимальным вариантом (с финансовой и временной точки зрения) может послужить поиск наиболее приближенного объекта (по цели, назначению) к идеалу.

Определим аналогию как сходство предметов (явлений, процессов) в каких-либо свойствах, а рассуждение по аналогии (Analogous Reasoning, Analogy-Based Reasoning) как метод, позволяющий обнаружить подобие между заданными объектами и, благодаря переносу на основе этого подобия фактов и знаний, справедливых для одного объекта, на другой менее изученный объект, определить способ решения задач либо предсказать новые фак-

ты и знания, и как следствие, принять наиболее оптимальное решение при выборе альтернатив[1, 3].

Будем рассматривать задачу нахождения ближайшего (схожего) элемента на следующей структуре: рассмотрим классы объектов G и S , $G = \{ \langle gj, vj \rangle \}$, где $j=1$ до n , а vj – вес gi элемента во множестве G , n – определяется точностью формируемого множества, а элементы множества S составлены из группы элементов множества G : $s = \{ \langle gk, vk \rangle \}$, где k от 1 до m , причем $m \leq n$. Сформируем покрытие множества S по следующему принципу: образуем множества Si в зависимости от критерия $Ki(s) = zi$, где Ki – критерий, согласно которому определяется покрытие множества S . Следует отметить, что один и тот же элемент множества S может оказаться в более чем одном множестве.

Для образовавшихся множеств поставим задачу поиска наиболее близкого элемента к некоторому элементу $R = \{ \langle ri, hi \rangle \}$, где i от 1 до x . Количество элементов x зависит от степени точности в сравнении элементов, которую мы хотим получить на выходе. Видно, что R имеет ту же структуру что и si . С помощью введенного критерия, определим принадлежность элемента R множествам разбиения: $K(R)$. Поиск ближайшего схожего элемента будет осуществляться внутри отобранных множеств. Сравниваем структурные элементы R с элементами si , начиная с наибольшего по весу элемента. Введем функцию предпочтения f и отношение предпочтения Z такую, что для любых R и si : $f(R) \geq f(si)$, когда $R Z si$ (R предпочтительнее si). Функция f может быть выбрана как сумма весов совпавших структурных компонентов.

В более сложном случае, внутренние элементы si могут иметь иерархическую зависимость между собой, в таком случае, иерархия определяется весами – в порядке уменьшения веса, элементы с одинаковыми весами располагаются на одном уровне. Веса элементов распределяются следующим образом: элементы, имеющие наибольшее количество зависимостей получают наибольший вес. В общем случае элементы иерархии могут являться критериями отбора требуемого объекта, таким образом, формируется многокритериальная задача принятия решения.

Таким образом, для выявления наиболее близких объектов по целевому назначению, необходимо:

- Произвести классификацию объектов по целевому назначению;
- определить структуру рассматриваемых объектов;
- ранжировать структуру объекта по степени «вклада» каждого элемента в общую структуру (для сложных объектов построить иерархию внутренних элементов).
- ввести критерий точности сравнения объектов (по всем внутренним элементам, до определенного уровня и т.д.)
- выбрать функцию предпочтения и выявить наиболее схожий объект.

Построенную модель можно отобразить на различные отрасли: кадровый менеджмент, медицина, экономика. Если для медицины это может быть поиск наиболее близкого препарата к данному, учитывая различные критерии: состав (даже если действие препарата одинаково состав может иметь значение – аллергия на вещество), цена, производитель и т.д. Для кадрового менеджмента – поиск или подготовка специалиста с учетом дефицита кадров, данного вида, на рынке труда в регионе. Для геологии – обнаружение месторождений по косвенным признакам.

Для объектов со сложной структурой введем понятие матрицы отношений очередности.

Матрица отношений очередности – матрица, показывающая, в какой последовательности должны рассматриваться данные объекты, учитывая из зависимости [2]. Матрица является квадратной. Размер равен количеству объектов. Строки и столбцы нумеруются в соответствии с номерами объектов. Далее выполняется построчное заполнение ячеек матриц нулями и единицами. При заполнении ячеек матрицы отношений очередности анализируют отношение очередности между двумя объектами. Единицу ставят в ячейку, если объект, указанный в номере строки, зависит от объекта, указанного в номере столбца. Противоположное отношение очередности обозначают нулем или оставляют соответствующую ячейку матрицы пустой. Все ячейки главной диагонали матрицы отношений очередности заполняют единицами. Ячейки матрицы, симметричные относительно главной диагонали, должны иметь противоположные значения. Поэтому анализ парных отношений очередности можно проводить лишь для левого нижнего или для правого верхнего треугольника матрицы, заполняя ее оставшуюся часть на основе свойства антисимметрии.

	Системное ПО	Поток.программ.	ОС	
Системное ПО	1	0	0	1
Поток. программ.	0	1	1	0
ОС	0	0	1	0
.....	0	1	0	1

Рис1. Матрица отношений очередности на примере учебных дисциплин.

На примере геологии можно отобразить имеющуюся иерархическую структуру косвенных признаков в матрицу и подсчитать коэффициент (ранг) каждого косвенного признака, влияющего на принятие решений, выделить наиболее существенные признаки.[4]

Пусть k – коэффициент эталона. Рассмотрим множество $D = \{ \langle B_i, \mu(k_i), \{A, k\} \rangle \}$, где B_i – матрица месторождения-кандидата, а A – матрица эталона. Коэффициент k_i будем рассчитывать как сумму всех b_{ij} , а коэффици-

ент k как сумму всех a_{ij} . Причем функция $\mu(x) \rightarrow [0.1]$. Будем говорить, что элемент полностью принадлежит множеству D , если $\mu(x)=1$, в ином случае будем говорить, что, рассматриваемый элемент принадлежит множеству D со степенью $\mu(x)$. Функцию $\mu(x)$ будем выбирать таким образом, что для матрицы A $\mu(A)=1$, таким образом, функция

$$\mu(A) = \frac{\sum_{j,k} a_{jk}}{\sum_{j,k} a_{jk}},$$

а в общем случае:

$$\mu(x) = \frac{F(x)}{\sum_{j,k} a_{jk}}.$$

Функция $\mu(x)$ может быть выбрана как функция предпочтения. Имея функцию предпочтения, а по сути и функцию принадлежности можно расположить выбранные месторождения на шкале порядка $[0.1]$.

Обнаружив объект с большим коэффициентом подобия можно предположить получение схожих с эталоном результатов при выполнении операции. Для геологии – повышение вероятности открытия богатого месторождения, кадрового менеджмента – получение сотрудника со специальностью близкой к требуемой (возможность повышения квалификации с меньшими материальными и временными затратами)

Список литературы

1. Арский Ю.М., Финн В.К. Принципы конструирования интеллектуальных систем // Информационные технологии и вычислительные системы. 2008. № 4. С. 4-38.
2. Вагин В.Н., Головина Е.Ю., Загорянская А.А., Фомина М.В. Достоверный и правдоподобный вывод в интеллектуальных системах. 2-е издание // Под редакцией В.Н. Вагина, Д.А. Поспелова. М.: Физматлит, 2008.
3. Варшавский П.Р. Механизмы правдоподобных рассуждений на основе прецедентов (накопленного опыта) для систем экспертной диагностики // Труды 11-й национальной конференции по искусственному интеллекту с международным участием (Дубна, 28 сентября – 3 октября 2008 г.). М: URSS, 2008. Т. 2. С. 106-113.
4. Геловани В.А., Башлыков А.А., Бритков В.Б., Вязилов Е.Д. Интеллектуальные системы поддержки принятия решений в нештатных ситуациях с использованием информации о состоянии природной среды. М.: Эдиториал УРСС, 2001.

ФОРМИРОВАНИЕ ЕДИНОГО ИНФОРМАЦИОННОГО ПРОСТРАНСТВА РАСПРЕДЕЛЕННЫХ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ С ПОМОЩЬЮ АГЕНТНОЙ ОДНОРАНГОВОЙ МОДЕЛИ

Широкова З.В.

ИИММ КНЦ РАН, г. Апатиты, shirokova@arcticsu.ru

При формировании федерального фонда геологической информации, включающей данные о состоянии и изучении недр Российской Федерации, о состоянии, воспроизводстве и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации возникает проблема объединения множества информационных ресурсов в единое виртуальное пространство. Для решения этой проблемы, а также для осуществления сбора, учета, систематизации, накопления, хранения, актуализации, поиска, распространения и использования информационных ресурсов о недрах и недропользовании[1] предлагается использовать агентную одноранговую модель, в которой в качестве источников информационных ресурсов используются виртуальные сущности – агенты. Взаимодействия агентов между собой определяются алгоритмами функционирования распределенных одноранговых сетей. Рассматриваемая модель предлагает общую концепцию организации таких систем, не опираясь на конкретную реализацию, допуская при этом возможность выбора любой технологии p2p (peer-to-peer).

Одноранговая сеть – сложная динамичная система, все объекты которой функционируют в собственном уникальном режиме. Поведение каждого отдельно взятого узла нельзя предугадать заранее, как и общую динамику развития такой сети [3]. Кроме того, существует множество алгоритмов функционирования одноранговых сетей. Все это делает задачу построения универсальной (подходящей для большинства реализаций) модели достаточно сложной. Однако можно попытаться учесть некоторые типовые задачи, решаемые узлами в любой одноранговой сети, а также наборы данных, хранимых на узлах-участниках пиринговой сети.

Среди таких «типичных» задач можно выделить следующие:

- регистрация нового узла в сети;
- транслирование адресных баз;
- формирование базы локально хранимых ресурсов;
- поиск какого-либо ресурса;
- выход узла из сети.

Поскольку каждый алгоритм может накладывать дополнительные функции помимо описанных выше, необходимо предусмотреть возможность расширения данного перечня задач так, чтобы при реализации конкретного

алгоритма можно было воспользоваться заготовленным шаблоном. Так, например, для класса децентрализованных сетей DHT (Distributed Hash Table), поисковый сервис в которых реализован с помощью таблицы хешей, можно выделить подзадачу получения хеш-ключа данного ресурса (примерами таких сетей являются Freenet, Chord, BitTorrent) [2].

Описанная совокупность функций будет формировать алгоритмическую (функциональную) составляющую модели узла.

Среди данных, которые обязательно присутствуют на узлах в любой реализации пиринговых сетей, можно выделить следующие:

- адрес данного узла (в физической или оверлейной сети – в зависимости от реализации);
- адресная база;
- база описания хранимых ресурсов.

Аналогично для расширения возможностей данной модели необходимо ввести дополнительные атрибуты.

Объединяя структуру данных узла с его алгоритмической составляющей, получаем формальное описание узла как активного члена сети, имеющего свои параметры и алгоритмы функционирования.

В рамках данной работы каждый агент (компьютер) сети представляется в виде обособленного агента.

Для описания высокоуровневого объекта (одноранговой сети), где содержатся все агенты, объявляется класс агентов P2PNet. Среди полей этого класса – поле, определяющее, сколько агентов будет в среднем запущено внутри данного объекта. Данная величина может изменяться со временем, а также можно задать закон, задающий зависимость этого поля от времени или от общего количества агентов в сети. Также объявлены дополнительные поля и методы под конкретные реализации алгоритмов.

Список литературы

1. Климов А.К. Состояние и пути развития информационных технологий в единой системе геологических фондов. Режим доступа: <http://www.rfgf.ru/dokumenty/publications/konf-2008.doc>
2. Корзун Д.Ж. Одноранговые (p2p) инфраструктуры в телекоммуникационных системах / Труды XIV Всерос. научно-методической конф. «Телематика'2007». СПб: изд-во СПб, 2007. Т. 1. С.49-50.
3. Сухорослов О.В. Принципы самоорганизации в пиринговых сетях / О.В. Сухорослов // Прикладные проблемы управления макросистемами: сб. докл. М.: Едиториал УРСС, 2004. Т. 8. С. 141-173.

ХРОНИКА



Ушбизнес



Рекомендуемая
цена — 15 рублей

www.hibvest.ru



Михаил
Горбачёв —
глава
Кировска.

стр. 2



Землетрясение.
Можно ли
спрогнозировать?

стр. 4



ДТП
из разряда
курьёзов.

стр. 7

28 октября 2010 года № 43 (1107) Ежедневная газета. Издаётся с 5 апреля 1989 года.

ПРОГНОЗ ПОГОДЫ

По данным, полученным в Центре лавинной безопасности ОАО «Апатит», 28–31 октября по Кировскому району ожидается переменная облачность, временами снег, мокрый снег. Ветер южная направленность, 3–8 м/с. 28, 31 октября порывы до 10–14 м/с. 30 октября ветер северо-восточный, 6–12 м/с. Температура воздуха 28, 30 октября 0...–5 °С. 29, 31 октября –2...+3 °С в течение суток. Продолжительность дня 30 октября – 7 часов 33 минуты. На дорогах гололедица.

Гуманитариям не понять

Как гипотетические научные выкладки обречены на реальные формы.

Большинство из нас наверняка помнит «картинку» типичной математической лекции, живо нарицательную советским кинематографом. Замершая во внимании аудитория, полная тишина, а у доски — быстро пишущий формулы седовласый профессор. Он согнут до пола, усталый мелом, но совершенно не обращает внимания на такие пустяки и с жаром объясняет что-то слушателям. Знакомый типаж, согласитесь? Что-то подобное можно было наблюдать в минувший вторник на конференции-зале геологического института Коллежского научного центра РАН. Вместо мела и доски, правда, был современный ноутбук с проектором, да и седых волос на головах присутствующих не наблюдалось, но это уже мелочи. Главное — дух, который в точности соответствовал духу «физиков» — героев советского кино. А всё дело в том, что здесь уже в шестой по счёту раз прошли ежегодные занятия «Всемирной школы математики» Всероссийской научной школы «Математические исследования в естественных науках».

Её руководитель директор геологического института профессор Юрий Войтеховский твердо убежден: абсолютно любые явления природы и абсолютно любые существующие только в четырёх-



Иосиф Тэсимо

мерном мире (а мы, если кто подзабыл, живём в мире трёхмерном), не отождествляется с чем-то вещественным и особого интереса не представляет. Это сугубо математический термин, символ, понятие, предназначенное для узкого круга специалистов. Но, оказывается, и не отражающий реальной сути предмета макет (в четырёхмерном мире у этого сосуда внутренность

ную программу изучения точных наук для людей с ограниченными возможностями. И вот на этой почве уже появляются «математические трудничества»: у нас в городе живёт керамист Инга Груднева, которая с помощью похожих форм проводит коррекционное лечение детей с заболеваниями нервной системы, опорно-двигательного аппарата, церебральным параличом... Два специалиста нашли друг друга за тысячи километров. Вот для таких контактов в том числе и предназначены конференции и школы. Абстрактные термины и понятия обретают реальные формы и значения, причём, что интересно, на разных континентах одновременно.

В день выхода этого номера «ХВ» в печать учёные из Москвы, Владимира, Якутска, Новосибирска, Лалленранта (Финляндия) и Цукуба (Япония) разъедутся по домам. Такие конференции проводятся без торжественного разрезания красных ленточек, без излишнего шума и помпы. Но именно они лучше всего остальных напоминают нам: российская наука не только жива, но и продолжает активно развиваться. А опыт учёных Кольского научного центра вызывает интерес и уважение не только в России, но и в странах, считающихся передовиками высоких технологий.

Арсений Мионов



Трогайте, пожалуйста!

Апатиты. С 24 по 27 октября в КНЦ работала научная школа

Ольга Шербакова,
текст и фото

НАУКА И НЕТИПИЧНЫЕ ЛЮДИ

- Рад, что школа расширилась до последних двух докладов, - сказал Юрий Войтеховский в конце первого дня работы Всероссийской научной школы "Математические исследования в естественных науках".

Эти доклады были не совсем типичные для сугубо научного мероприятия. Они были посвящены важной теме: как математическая наука может помочь людям с ограниченными физическими возможностями.

Есинори Тэшима из Национального института передовых промышленных наук и технологий Японии выступил с докладом на тему "Создание реальных 3D математических моделей". Для того, чтобы слушателям было понятно, о чем идет речь, японский исследователь привез в Апатиты специальную выставку. Экспонатов, из которых она составлена, в природе или просто не существует, или есть их гигантские и микроскопические точные копии. Модели планет Солнечной системы

диаметром не более футбольного мяча, к примеру. Или скелет морского животного радиоларии высотой 30 сантиметров, а ведь реальный размер его не более 0,2 миллиметра. Все эти вещи удивительных форм и фактур созданы для того, чтобы помочь слепым людям ощутить, как устроен мир и Солнечная система.

3D ГЛИНА

Директор Геологического института КНЦ РАН и организатор научной школы Юрий Войтеховский познакомился с господином Тэшима этим летом в Москве на большой научной конференции. Узнав темы исследовательских работ японского коллеги, Юрий Леонидович пригласил его в Апатиты. Тэшима принял приглашение - приехал и необыкновенную выставку привез. Удивительно, но на табличке рядом с экспонатами этой выставки написано: "Трогайте, пожалуйста!"

В Апатитах японский ученый познакомился с Ингой Груздевой, преподавателем творческого центра "Ковчег". Для него стало открытием, что безо всякой математической составляющей, но с огромным энтузиазмом и любовью Инга занимается



Выставка математических моделей, которые не встретишь в природе.

ся художественной лепкой с детьми, у которых есть отклонения в развитии, в том числе и потеря зрения. Глиняные фигурки (Юрий Войтеховский называет их 3D геометрические модели) тоже помогают понять и узнать устройство мира.

ЮБИЛЕИ

Участие Есинори Тэшимы из Японии и Олега Дмитриченко,



Есинори Тэшима четыре раза бывал в России, но на Севере - впервые.

представителя Лаппенрантского технического университета из Финляндии, сделало научную школу в этом году международной. С докладами выступили ученые из Москвы, Владимира Якутска и, конечно, сотрудники Кольского научного центра.

Как говорит Юрий Войтеховский, в научной школе отметок не ставят, но студентов, которые посещают это мероприятие, обязательно замечают. Ведь не-

которые из них тоже могут стать учеными в скором времени.

И еще одна особенность нашей школы - она посвящена 80-летию Кольского научного центра. Кроме того, свой личный юбилей отмечает директор института, доктор геолого-минералогических наук, профессор Юрий Войтеховский - 27 октября ему исполнилось 50 лет!

Японские чудеса в Апатитках

2 стр.

Социальный дом пойдет под снос

2 стр.

«Север» попрощался до весны

3 стр.

МУРМАНСКИЙ ВЕСТНИК

вторник • 2 ноября 2010 г. • № 203, 204 (4846, 4847) Ежедневная областная газета

Минимум с 22 января 1991 г.

www.murmansk.ru

НАУКА И ЖИЗНЬ

ЯПОНСКИЕ ЧУДЕСА В МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ШКОЛЕ

Даже траекторию движения хула-хупа можно потрогать

Зоя КАБЫШ, Апатиты, фото автора

Математика в живой и неживой природе - вот так широко обозначает спектр своих профессиональных интересов директор Геологического института КНЦ РАН профессор Юрий Войтеховский. И это он подтверждает делом: уже в шестой раз на базе института прошла Всероссийская научная школа «Математические исследования в естественных науках», причем впервые - с международным участием. Ныне тематические границы школы расширились до Японии с ее технологическими чудесами.

В течение двух дней сотрудники Кольского научного центра и их коллеги из Москвы, Владимира, Новосибирска, Якутска, а также Финляндии и Японии обсуждали на конкретных примерах, как описать природу языком математики. Допустим, в геологии такие методы применяются и в минералогии, и в кристаллографии, и в петрографии. Самым ярким - в прямом смысле - стало выступление Есинори Тэсима из Национального института передовых промышленных наук и технологий, что расположен неподалеку от Токио.

Физик-теоретик по специальности, после защиты диссертации он стал заниматься прикладными исследованиями. В результате среди прочего появилась программа, способствующая реабилитации слепых людей. Ее большое значение признало правительство Японии и выделило средства для реализации. Какое же применение своим способностям нашел ученый в данной сфере? Он решил создавать на 3D-принтере (это такой в Стране восходящего солнца) модели кристаллов, морских микроорганизмов, жителей - радиолярий, и даже... алгебраических поверхностей. Похоже, для японцев, действительно, нет ничего невозможного.

В Апатиты господин Тэсима привез большой чемодан этих образцов, созданных из разных синтетических материалов - нейлоновой и гипсовой пыли, светочувствительной резины. Их расставили на столе в зале заседаний и повесили плакат «Можно трогать!». Собравшиеся не преминули воспользоваться разрешением, пристально изучая «пришельцев» из мира космических технологий. Модели Луны и Земли, геометрических фигур, тра-



Математические модели вызвали неподдельный интерес.



Есинори Тэсима.



ектории движения хула-хупа, какие-то невероятные фигуры, похожие на ледяной (по-моему, их назвали переводом с математического на «человеческий» не подлежат)...

- Изучать такие модели интересно любому человеку, расширяя свои познания об окружающей среде, - убежден Есинори Тэсима. - Для незрящих людей это тем более ценно. Так они полнее смогут визуализировать недоступный их зрению мир.

Соответствующая работа началась недавно в специальных центрах реабилитации в Японии. Заинтересованность, по словам ученого, проявляют и другие страны, где узнают об изобре-

доклад вызвал неподдельный интерес участников математической школы - как необычностью научного подхода, так и возможностями новейшей техники.

Ну а чисто прикладной подход к реабилитации людей с ограниченными возможностями здоровья через тактильные воздействия давно знаком и нам. Участников конференции познакомили с особым направлением деятельности городского подростково-молодежного клуба «Ковчег». Его руководитель, мастер по художественной керамике Инга Груздева, уже несколько лет успешно обучает инвалидов работе с глиной.

- Так они овладевают чувством фор-

мы и учатся творчеству, а мне лично приятно видеть у них в руках минеральное вещество - глину, - пошутил прокомментировал этот опыт Юрий Войтеховский.

Одобрение вызвал труд апатитчанки со стороны всех собравшихся, а сам Есинори Тэсима, говорят, провел накануне в «Ковчеге» около трех часов, так ему там было интересно.

Большим достижением назвал Юрий Войтеховский тот факт, что его школа тематически расширилась до подобных докладов. И обещал «расти дальше». Интересно, что может быть «дальше» японских технологий? Только русская изобретательность...



Фоторепортаж











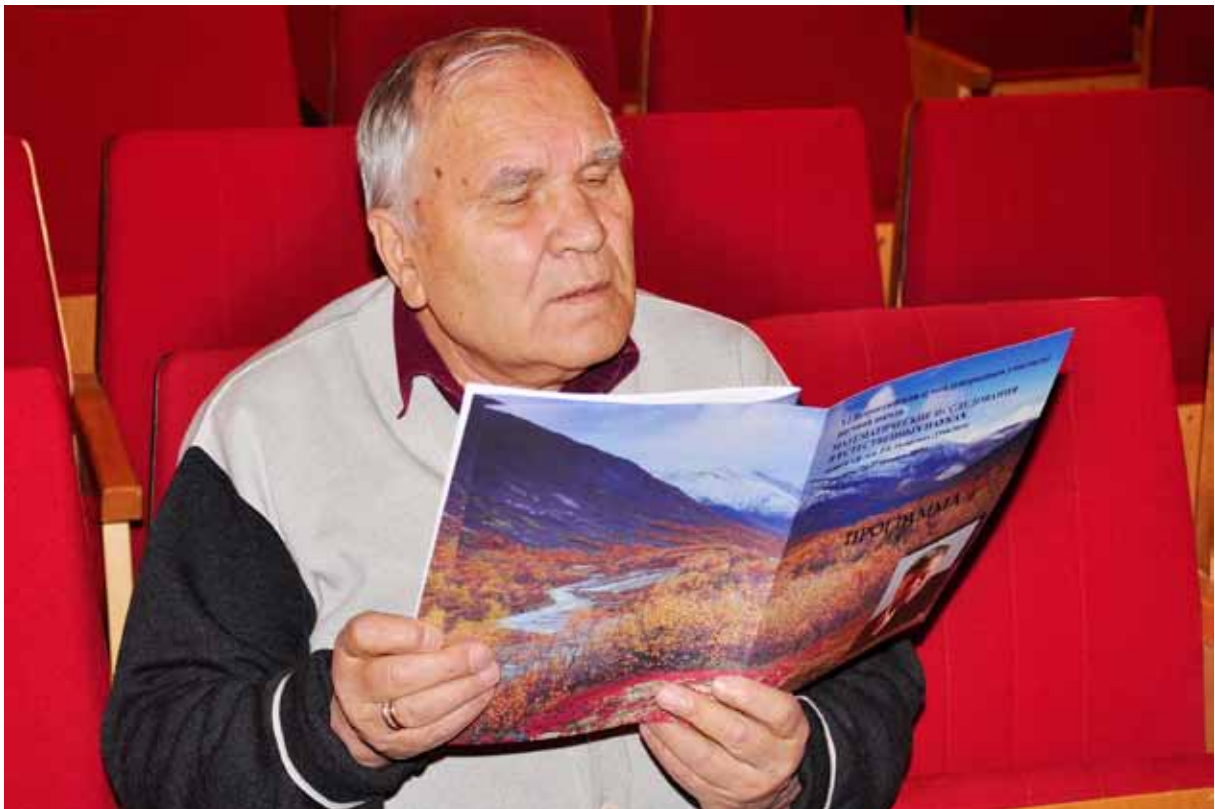






















*Пруды VI Всероссийской (с международным участием) научной школы,
посвящённой памяти д.ф.-м.н. Р.В. Галиulina.
“Математические исследования в естественных науках”*

Апатиты, 24-27 октября 2010 г.

Отпечатано в ЗАО “К & М”

*184209 г. Апатиты Мурманской обл.
ул. Ферсмана, д. 17 а
тел./факс: (81555) 77329*

Тираж 100 экз.

