

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

538.911

КВАЗИКРИСТАЛЛЫ \*)*Д. Гратиá*

Открытие металлического сплава, который ведет себя как кристалл, но характеризуется «запрещенной» осью симметрии пятого порядка, привело к переопределению понятия кристаллического состояния. Эти «квазикристаллы» стали объектом интенсивного изучения и споров. В этой статье мы описываем замечательные свойства квазикристаллов и показываем, как их структура может быть описана с помощью понятий, развитых в других областях: золотое сечение, плитки Пенроуза, теория иррациональных чисел.

## ВВЕДЕНИЕ

12 ноября 1984 г. в небольшой статье, опубликованной в авторитетном журнале «Physical Review Letters», было предъявлено экспериментальное доказательство существования металлического сплава с исключительными свойствами (Шехтман и др., 1984). При исследовании методами электронной дифракции этот сплав, по-видимому, проявляет себя как кристалл. Его дифракционная картина составлена из ярких и регулярно расположенных точек, совсем как у кристалла. Однако картина эта также характеризуется наличием «икосаэдрической» симметрии, строго запрещенной в кристалле из геометрических соображений. Статью в 1984 г. написали четверо исследователей: автор открытия Д. Шехтман, Я. Блех из Технического института в Хайфе (Израиль), Дж. У. Кан из Национального бюро стандартов (США) и я — сотрудник Центра исследований по химии и металлургии национального научного центра (Франция).

Мы все были убеждены, что это странное открытие вызовет огромный интерес в области физики твердого тела и в кристаллографии. И не были разочарованы: последовало более двухсот научных публикаций, посвященных этим новым веществам, называемым сегодня «квазикристаллами». Через несколько месяцев появилась на свет стройная теоретическая модель квазикристаллов. В ней был использован математический аппарат, созданный для описания очаровательных непериодических структур, прототипами которых были плитки Пенроуза. Менее чем за год были открыты многие другие сплавы и продемонстрированы новые типы симметрии. Их было так много, что квазикристаллическое состояние оказалось намного более распространенным, чем мы могли себе представить.

\*) G r a t i a s D. Les quasi-cristaux//La Recherche. Juin 1986. Nr. 178. P. 788—798.— Перевод В. Г. Терзиева.

Дени Гратна работает в Центре исследований по химии и металлургии Национального научного центра (CNRS), Витри-сюр-Сен, Франция.

Понятие квазикристалла представляет фундаментальный интерес, потому что оно обобщает и завершает определение кристалла. Теория, основанная на этом понятии, заменяет извечную идею о «структурной единице, повторяемой в пространстве строго периодическим образом» ключевым понятием дальнего порядка. Это понятие привело к расширению кристаллографии, вновь открытые богатства которой мы только начинаем изучать. Его значение в мире минералов можно поставить в один ряд с добавлением понятия иррациональных чисел к рациональным в математике.

Что представляет собою квазикристалл? Каковы его свойства и как можно их описать? На многие из этих вопросов сейчас можно дать ответы, основываясь на хорошо проверенных фактах.

#### КАНОНИЧЕСКОЕ ПОНЯТИЕ «ТРЕХМЕРНЫХ ОБОЕВ»

Как и все твердые тела, кристаллы характеризуются химическим составом и структурой. Состав определяет тип и относительные пропорции химических элементов, которые составляют вещество. Структура описывает расположение атомов в пространстве. Многие структурные состояния твердых тел можно классифицировать, исходя из двух крайних случаев — кристаллического и аморфного состояний. Удивительно, но соединения с одним и тем же химическим составом могут существовать в обоих состояниях. Так, кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ) существует в своей кристаллической форме как кварц и в разупорядоченной форме как обычное стекло. Последняя соответствует аморфному состоянию: стекло состоит из идентичных элементов  $\text{SiO}_4$ , хаотично расположенных друг относительно друга. Кварц, напротив, получается строго периодическим повторением одного и того же структурного элемента параллельно самому себе (т. е. трансляцией). Это своего рода «трехмерные узорные обои», тогда как стеклообразный кремнезем похож на хаотичное скопление одинаковых элементов. Внутри кристалла существует так называемый дальний порядок, структурные элементы выстраиваются строго периодическим образом по отношению друг к другу. С другой стороны, в аморфной структуре эти элементы повторяются нерегулярно и в целом расстояния между ними не сохраняются — это состояние только близкого порядка.

Самым эффективным образом дальний или ближний порядок проявляются в дифракции. Если направить пучок частиц (фотонов, электронов, нейтронов и т. д.) на образец, то при взаимодействии с атомами образца частицы отклоняются от своих начальных траекторий. В случае аморфного вещества число частиц, рассеянных в определенном направлении, непрерывно изменяется в зависимости от угла отклонения. Полученная дифракционная картина состоит из центрального пятна, соответствующего неотклоненным частицам, вокруг которого расположены несколько колец, соответствующих средним межатомным расстояниям, наиболее часто встречающимся в данном веществе. Когда вещество кристаллическое, дифракционная картина имеет еще более эффектный вид: периодичность атомных позиций приводит к тому, что в нескольких выделенных направлениях, характерных для геометрии кристалла, дифракция становится «когерентной». Вдоль этих выделенных направлений элементарные процессы рассеяния на отдельных атомах складываются, образуя интенсивный пучок. В других направлениях элементарные процессы рассеяния полностью компенсируются. Результатом является дифракционная картина, состоящая из упорядоченных точек (брэгговских отражений), которые характеризуют периодичность и симметрию вещества.

Общая симметрия дифракционной картины указывает на геометрическую форму тех элементарных строительных блоков (названных «элементарной ячейкой»), из которых построен весь кристалл. Угловое расхождение лучей, отраженных от брэгговских плоскостей, обратно пропорционально размерам элементарной ячейки. Интенсивность отражений позволяет опре-

делить пространственную структуру кристалла, т. е. типы и положение минимального числа атомов, необходимого для образования всего кристалла путем трансляции. Хотя нет геометрических ограничений на размер элементарной ячейки, которая в некоторых органических соединениях может превосходить несколько десятков нанометров, но на свойства, связанные с симметрией, накладываются строгие ограничения. Действительно, раз кристалл составляется *ad infinitum* из единственной ячейки (грань к грани, параллельно себе), то этот элементарный блок должен полностью «устилать» все пространство без каких-либо пробелов. Лишь немногие трехмерные фигуры могут таким образом полностью заполнить пространство: это многогранники, обладающие осями симметрии второго (вращение на  $2\pi/2$ ) порядка, третьего (вращение на  $2\pi/3$ ), четвертого (вращение на  $2\pi/4$ ) или шестого (вращение на  $2\pi/6$ ) порядков. Другие вращательные симметрии недопустимы.

В частности, ячейка кристаллической решетки ни при каких обстоятельствах не может быть многогранником с осью симметрии пятого порядка, т. е. предмет нельзя совместить с самим собой поворотом на  $2\pi/5$ . Геометрически невозможно полностью заполнить пространство такими многогранниками, так же, как, например, в двух измерениях невозможно выложить без промежутков плоскую поверхность правильными пятиугольниками. Отсюда следует фундаментальная геометрическая теорема о том, что кристалл (объект с пространственной периодичностью) не может иметь симметрию с одной или более осями пятого порядка. Это, конечно, не исключает того, что сама структурная единица (расположение атомов внутри элементарной ячейки) может иметь ось симметрии пятого порядка. Кристаллический циклопентадин, например, состоит из атомов углерода, связанных в пятиугольники. Лишь сама кристаллическая решетка ни при каких обстоятельствах не может иметь симметрию пятого порядка, а дифракционная картина отражает именно симметрию решетки. Таким образом, объект или является периодическим и, следовательно, на его дифракционной картине присутствуют четкие интенсивные отражения с вращательной симметрией второго, третьего, четвертого или шестого порядка или объект аморфен (стеклообразен) и при дифракции возникают не четкие отражения, а лишь ряд размытых колец, характерных для ближнего порядка, существующего в сильно разупорядоченных веществах.

#### ЗАПРЕЩЕННАЯ СИММЕТРИЯ, НЕ ЖЕЛАЮЩАЯ ИСЧЕЗАТЬ

Таковы были каноны традиционной кристаллографии, которые мы имели в виду при написании первой статьи (Шехтман и др., 1984) и которыми, казалось, пренебрег удивительный сплав алюминия и марганца, впервые заинтересовавший Шехтмана. Такой сплав образуется при сверхбыстром охлаждении расплава со скоростью  $10^6$  К в секунду. При этом образуются очень хрупкие металлические ленты (рис. 1, б). Под микроскопом видна интересная морфология этих лент, представляющая собой ветвящиеся образования размером в несколько микрон (рис. 1, а). Каждое такое образование однородно и имеет дальний ориентационный порядок, на что указывает дифракционная картина, состоящая из хорошо различимых четких точек. Однако эти точки упорядочены в узор, характерном для симметрии икосаэдра, правильного двадцатигранника, обладающего наряду с некоторыми другими многогранниками знаменитыми запрещенными осями симметрии пятого порядка (рис. 2). Мы, таким образом, столкнулись с парадоксальным объектом, имеющим, как и кристаллы, дальний порядок, но обладающим симметрией, несовместимой с трансляционной периодичностью — периодичностью, входящей в само определение кристаллического состояния!

Прежде чем принять эти невероятные результаты, Д. Шехтман потратил два года на исключение всех возможных объяснений такой картины в рам-

как обычной кристаллографии. Наиболее очевидное из них, названное «двойникованием», связано с многократной дифракцией электронов на однородной смеси микрокристаллов, ориентированных под углом  $72^\circ$  друг к другу. Даже используя самую прецизионную аппаратуру для обнаружения любых возможных микроскопических двойников, Шехтман не смог «устранить» запрещенную симметрию. Каждый раз дифракционная картина (как показано на рис. 2) упрямо демонстрировала симметрию пятого порядка.

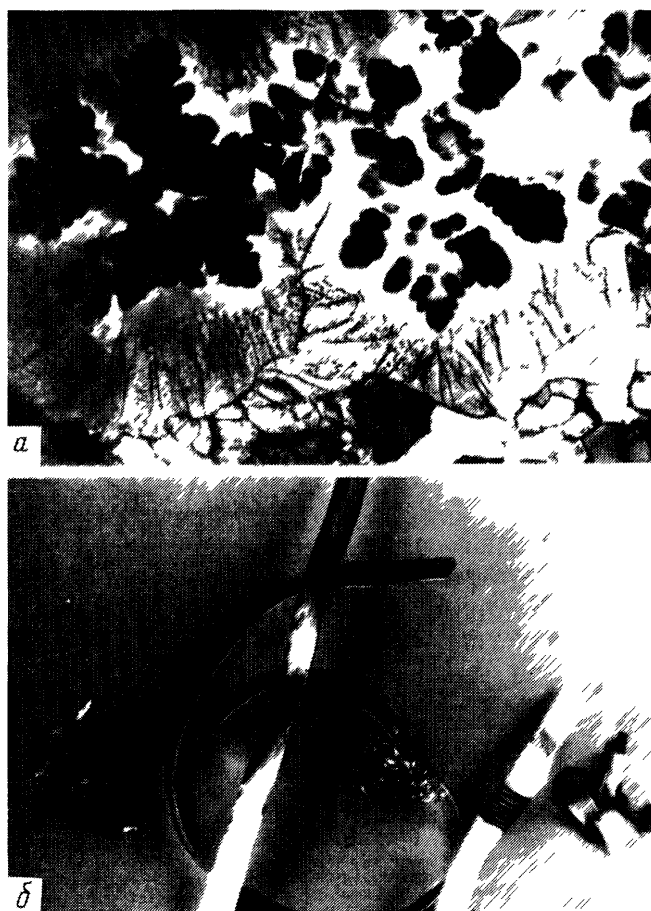


Рис. 1 Об открытии первого квазикристалла было объявлено в ноябре 1984 г

Это был сплав алюминия и марганца, полученный вылавливанием расплава на металлическое колесо, вращающееся с большой скоростью. При контакте с колесом смесь очень быстро затвердевала (охлаждаясь на тысячу градусов за миллисекунду), образуя ленту толщиной в несколько десятков микрон. В электронный микроскоп видна замечательная морфология этого сплава: внутри алюминиевой матрицы возникают ветвистые образования размером в несколько микрон. Эти образования неперпичны, но имеют дальний порядок, что характерно для квазикристаллической фазы.

*a* — Электронная микрофотография быстро затвердевшей ленты сплава Al—Mn. Пиксаэдрическая фаза проявляется как пятиугольные «цветок», окруженный затвердевшей позднее матрицей, богатой алюминием (Фото К.-Ю. Жанд и Р. Порты). *б* — Макроскопический квазикристалл, полученный в  $Al_{63}Li_{12}Cu_0$  после медленной отливки. Обратите внимание на то, что кристалл имеет форму тридцатиградника. Грани ортогональны осям симметрии второго порядка. (Перепечатано с разрешения «Nature», London (1986 V 324, No 1 P 49))

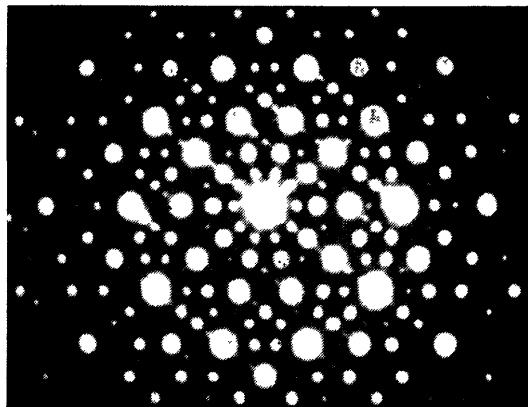
Несколько групп во всем мире изучали этот необычный сплав посредством электронной микроскопии высокого разрешения. Все они подтвердили идеальную однородность вещества, в котором симметрия пятого порядка сохранялась в микроскопических областях с размерами, близкими к размерам атомов (несколько десятков нанометров). Гипотетические микроскопические двойники, ответственные за такую симметрию, должны были бы поэтому иметь размеры, сравнимые с межатомными расстояниями. При таких

размерах двойники лишены всякого физического смысла (чтобы атомная структура сформировала кристалл, она должна распространяться по крайней мере на несколько элементарных ячеек).

В итоге об открытии этого «невозможного» кристалла позволили сообщить два решающих аргумента. С одной стороны, Шехтман и Блех (1985)

Рис. 2. Вдоль определенных направлений квазикристаллические образования (см. рис. 1, *a*) создают замечательную электронную дифракционную картину.

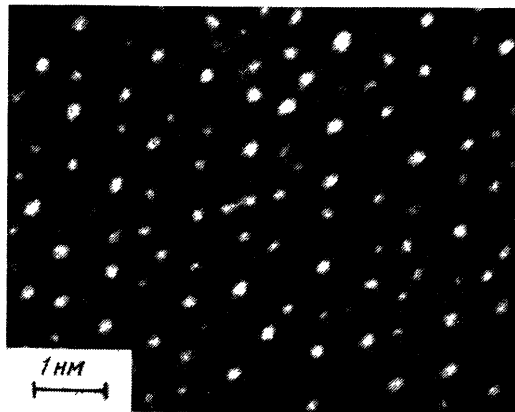
Появляющиеся на ней пятиугольники разных размеров характеризуют известную запрещенную симметрию пятого порядка. Если менять ориентацию образца, можно обнаружить и другие типы симметрии на диаграмме, указывающие на симметрию икосаэдра (правильного 20-гранника). Но такая симметрия геометрически несовместима с периодичностью кристалла. Несмотря на совершенный дальний порядок и локальную икосаэдрическую симметрию квазикристалл представляет собой объект, структура которого не может быть периодической в пространстве. (Фото Д. Шехтмана)



показали, что набором элементарных икосаэдров, не заполняющих весь объем, можно воспроизвести дифракционную картину, весьма напоминающую полученную в эксперименте. Другой аргумент был чисто математическим. Не претендуя на интерпретацию полученной картины, он объяснял ее парадоксальный характер. Еще в 1935 г. математики Х. Бор и А. С. Бесикович показали, что периодичность не является необходимым условием получения

Рис. 3. При интерференции отдельных электронных пучков (см. рис. 2) можно получить информацию о распределении атомов внутри вещества.

На этой фотографии показано расположение атомов в квазикристалле. Видно, что икосаэдрическая симметрия — следствие не суперпозиции обыкновенных кристаллов (двойников), а необычного аperiodического расположения атомов. Видны неperiodически расположенные равномерно распределенные пятиугольники; наименьшие из них имеют размер в несколько десятков нанометров, т. е. порядка межатомных расстояний. На рисунке показан сплав  $Al_{70}Mn_{25}Si_5$ . (Фото Р. Портье, CECM/CNBS)



когерентной дифракции (хорошо определяемых, четких отражений), требуется лишь выполнение условия «почти-периодичности». Объект, удовлетворяющий этому условию, может быть «почти точно» совмещен с самим собой бесконечным числом трансляций. При подробном изложении этой идеи используются понятия «плотных» и «относительно плотных» ансамблей, которые выходят за рамки этой статьи. Важно ясно представлять, что приближительная периодичность — более слабое условие, чем строгая периодичность. Поэтому она не несовместима с любой вращательной симметрией, в частности с вращением пятого порядка.

Такая же ситуация и с «квазипериодичностью», частным случаем приближительной периодичности. Строго говоря, разница между этими двумя понятиями заключается в том, конечное или бесконечное число параметров необходимо, чтобы описать соответственно квазипериодические функции или

приблизительно периодические функции. Термин «квазикристалл» (возникший из понятия «квазипериодичность») был введен в декабре 1984 г. Д. Левиным и П. Штейнхардтом (1984), которые пытались моделировать аморфные структуры на компьютере, используя множество икосаэдров. Однако вместо того, чтобы придерживаться классической идеи аморфного твердого тела с ближним порядком, Левин и Штейнхардт стремились создать модель, включающую дальний порядок. Их первые значительные результаты совпали по времени с открытием Шехтмана, подтвердившим обоснованность их подхода. Их квазикристаллическая модель объяснила геометрию дифракционных картин и, хотя и частично, экспериментально наблюдаемые распределения интенсивностей. Для нас не было больше сомнений: никакие фундаментальные аргументы не противоречили существованию квазикристаллов. Электронно-микроскопические исследования высокого разрешения, которые тем временем провел Р. Портье (1985) в Центре исследований по химии и металлургии, вместе с теоретической работой продемонстрировали реальность квазикристаллов (рис. 3). Но какова физическая значимость их существования? И как можно согласовать хорошо установившиеся законы кристаллографии с этими ни на что не похожими кристаллами?

#### ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК: ОСНОВНОЙ КЛЮЧ К ПРОБЛЕМЕ

Основной ключ, позволяющий объяснить очевидный парадокс существования кристаллов, обладающих осью симметрии пятого порядка, не совместимой с трансляционной симметрией, лежит в переопределении самого понятия кристалла. Дальний порядок есть основная характеристика кристаллического состояния. Структура имеет дальний порядок, если она может быть описана не случайным математическим законом. В этом случае в веществе возникает «геометрическая память»: расположение и свойства атома определяются не только его ближайшими соседями (ближний порядок), но в равной мере и базграничным массивом все более и более удаленных атомов. Коллективная память математически описывается так называемой «автокорреляционной функцией системы». Такая функция представляет степень отображения системы самой на себя, когда она подвергается произвольным трансляциям. В кристалле все трансляции на расстояния, кратные размеру ячейки, отображают кристалл сам на себя. Как функция смещения, автокорреляционная функция кристалла периодична, а не уменьшается до нуля при стремящемся к бесконечности смещении. Напротив, при смещении относительно самого себя аморфного тела по мере увеличения трансляционных параметров число совпадающих при наложении локальных конфигураций уменьшается, и автокорреляционная функция стремится к нулю. В общем, говорят, что предмет имеет дальний порядок, если корреляционная функция не стремится к нулю при трансляции на большие расстояния.

Зачем мы вводим эту функцию, которая, казалось бы, создает только дополнительные сложности? Просто потому, что дифракционная картина вещества есть не что иное, как фурье-образ автокорреляционной функции. Другими словами, переход от одного представления к другому возможен посредством преобразований Фурье, классических математических операций, часто встречающихся в физике. По этой причине дифракционная картина, состоящая из счетного количества четких отражений, типична для строго-, приблизительно- или квазипериодической автокорреляционной функции. Наличие счетного набора отражений не обязательно означает периодичность дифрагирующего объекта, который просто может иметь дальний порядок. Два примера позволяют нам продемонстрировать фундаментальный характер этого различия и прояснить контекст, в котором представлено открытие квазикристаллов.

В качестве первого примера рассмотрим линейную цепочку атомов с постоянным межатомным расстоянием  $a$ . Приложим к этому «одномерному

кристаллу» статическое смещение — волну с периодом  $\lambda a$  и амплитудой  $\epsilon a$ . Таким образом, каждый атом слегка смещен с начального положения на  $\epsilon a \sin(2\pi n \lambda a)$ , где  $n$  — порядковый номер рассматриваемого атома. Если  $\lambda$  — иррациональное число, то появляется важная особенность: смещение всех атомов различно (рис. 4). «Промодулированная» очень простой математической функцией цепочка стала, таким образом, строго аперриодической: ни одной конечной трансляцией нельзя наложить ее саму на себя! Тем не менее эта цепочка является идеально упорядоченным объектом. Отсутствие периодичности связано не с хаотическим беспорядком, а с наложением двух несоизмеримых периодичностей, отношение периодов которых — иррациональное число. Такие странные объекты действительно существуют. Они названы несоизмеримыми фазами или материалами (с целью подчеркнуть иррациональный характер возникающих периодичностей). Помимо

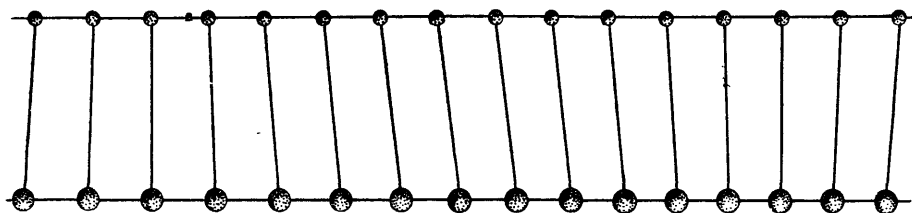


Рис. 4. Простейший пример случая, когда объект может иметь дальний порядок и одновременно быть непериодическим.

Рисунок содержит строго периодическую линейную цепочку атомов (наверху). Эта цепочка промодулирована наложением волны с периодом, иррациональным по отношению к периоду исходной решетки. Промодулированная цепочка (внизу) тем не менее имеет совершенный дальний порядок — в том смысле, что положения атомов определены математическим законом с неслучайными компонентами. Смещение каждого атома показано линиями, связывающими периодическую цепочку с промодулированной

того, что они дают когерентную дифракционную картину, их структура обладает необычными свойствами, делающими их первыми представителями квазикристаллов.

Всегда можно ввести произвольное смещение модуляционных волн без фундаментального изменения структуры. Достаточно добавить произвольный фазовый угол к аргументу синусоидальной функции. В общем случае (когда фазовый угол не кратен  $2\pi$ ) эти новые промодулированные цепочки различны. Тем не менее они все создают одну и ту же дифракционную картину! К тому же их структуры (не различимые дифракционным методом) обладают одинаковыми термодинамическими и геометрическими свойствами. Второе замечательное свойство этих структур проистекает из особого характера их аперриодичности. Это перекликается с некоторыми идеями из теории чисел, которые ныне встречаются все чаще и чаще в физике твердого тела (см. ниже).

#### НЕМНОГО ОБ ИРРАЦИОНАЛЬНЫХ ЧИСЛАХ И ЗОЛОТОМ ЧИСЛЕ

Теория чисел, которая еще несколько лет назад считалась представляющей чисто математический интерес, сейчас стала рабочим инструментом физиков. Во многих моделях она используется для описания интерполяции между непрерывными и дискретными переменными. Если физическая система может принимать только счетное число состояний, а оптимум найден для иррационального распределения этих состояний, то система в действительности выбирает наиболее близкое к оптимальному рациональное распределение. Описание этого распределения формально аналогично математической задаче описания иррациональных чисел как предела математического ряда рациональных чисел.

Числа могут быть разделены на два больших семейства: рациональные и иррациональные. Рациональные числа — это те, которые могут быть выра-

жены в форме отношения  $x = P/Q$ , где  $P$  и  $Q$  — целые числа. (Они являются решениями линейного уравнения с целыми коэффициентами:  $Qx - P = 0$ .) Иррациональные числа могут быть определены как предел дроби, имеющей бесконечно длинный «хвост», названной «бесконечной дробью»:

$$x = n_0 + 1/(n_1 + 1/(n_2 + 1/(n_3 + \dots))) \dots$$

Если обрывают дробь на  $n$ -м этапе, то получают  $n$ -е приближение  $P_n/Q_n$  иррационального числа  $x$ . Приближения удовлетворяют условию  $xP_n/(P_n - x) \leq 1/Q_n^2$ . (Каждый знает известное приближение  $22/7$ , которое получается при обрывании непрерывной дроби, определяющей число  $\pi$ : дробь аппроксимирует число  $\pi$  с точностью  $1/49$ .)

При разном выборе последовательности целых чисел ( $n_0, n_1, n_2, \dots$ ) получаются иррациональные числа различных типов. Если, например, последовательности периодические, то полученные числа называются «алгебраическими» в том смысле, что они являются корнями полиномов с целыми коэффициентами. Напротив, трансцендентные числа не могут быть корнями какого-либо полинома с целыми коэффициентами. Иррациональные числа, связанные с квазикристаллическими структурами, всегда алгебраические. Так, золотое число  $\tau = 2 \cos(\pi/5)$ , которое характеризует симметрию пятого порядка, определяется рядом  $n_i = (1, 1, 1, \dots)$ , другими словами, дробью  $1 + 1/(1 + 1/(1 + 1/(\dots))) = 1,618\dots$  Это решение квадратного уравнения:  $\tau^2 - \tau - 1 = 0$ . Отсюда вытекает замечательное свойство этого числа, состоящее в том, что все его степени могут быть записаны как линейная комбинация самого числа и единицы с целыми коэффициентами; так,  $\tau^3 = 2\tau + 1$ ,  $\tau^4 = 3\tau + 2$  и т. д. Ряд, образованный рациональными приближениями золотого числа, сходится исключительно медленно (как  $(1/\sqrt{5}) Q_n^2$ ), что иногда объясняется тем, что данное иррациональное число «дальше всего» от рациональных.

Если бы параметр  $\lambda$  был рациональным числом, он мог бы быть записан в виде  $p/q$ , где  $p$  и  $q$  — целые числа. Тогда цепочка была бы строго периодической. В выбранном нами примере параметр иррационален и цепочка является аперриодической. Но, как и все иррациональные числа, он может быть аппроксимирован последовательностью рациональных чисел  $P_n/Q_n$  (определение дано выше). Замечательный факт состоит в том, что если вся цепочка транслируется с множителем  $q_n a$ , то в новой цепочке положения атомов лишь немного отличаются от первоначальных. Цепочка «почти-периодична» в том смысле, что она отображается сама на себя почти точно, и чем больше  $Q_n$  (т. е. чем лучше аппроксимируется  $\lambda$ ), тем лучше наложение. В пределе цепочка будет точно отображена сама на себя для бесконечно больших значений величин  $P_n$  и  $Q_n$ , т. е. при бесконечной трансляции. В последней части этой статьи мы увидим, как это любопытное свойство повело одного из наиболее выдающихся специалистов в химии и кристаллографии . . . , но не будем забегать вперед.

Давайте лучше рассмотрим второй пример упорядоченной, непериодической структуры с такими же завораживающими свойствами. Эта структура состоит из повторяющихся равносторонних треугольников. С каждым повторением длина стороны нового треугольника возрастает вдвое по сравнению с предыдущим; к тому же в новом треугольнике имеются треугольники, аналогичные предыдущему (рис. 5). При бесконечном повторении эта конструкция превращается в объект с пустотами. То есть структура не периодична, но идеально упорядочена. Ее дифракционная картина может быть смоделирована итерационным методом. Как и в предыдущем примере, эта дифракционная картина состоит из четких отражений без какого-либо рассеяния, обусловленного случайным беспорядком. Существенная разница между этой структурой и нормальными кристаллами состоит в том, что отражения образуют то, что называется «плотным ансамблем», иначе говоря, они бесконечно близки друг к другу.



Короче говоря, эти два примера ясно демонстрируют, что возможно создать объект, который не периодичен, но имеет в то же время дальний порядок. Соответствующая дифракционная картина образована счетным числом четких отражений. При открытии первого квазикристалла было естественно

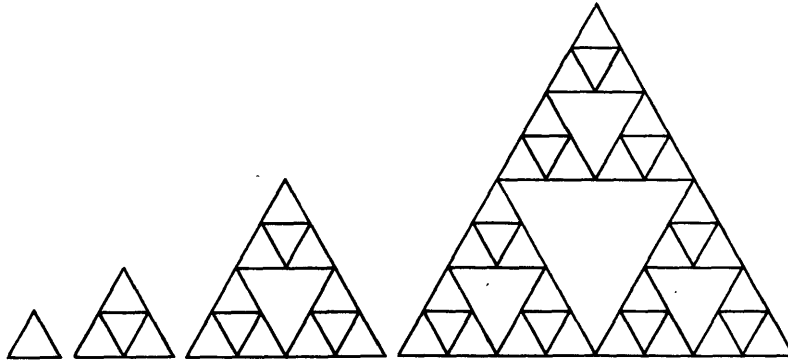


Рис. 5. Эта иерархическая структура — еще один пример объекта с дальним порядком, но не периодического.

Она сконструирована повторением равносторонних треугольников. С каждым шагом у нового треугольника сторона увеличивается вдвое, и он содержит картинку с предыдущими треугольниками. Первые несколько элементов этой конструкции показаны здесь слева направо. Этот объект прекрасно упорядочен и создает четкую дифракционную картину. Тем не менее, в отличие от цепочки на рис. 4, эта структура не может служить моделью кристалла. Этот объект обязательно содержит пустоты и, следовательно, не обладает важным свойством однородности, характерным для кристаллических тел

предположить, что и этот сплав имеет дальний порядок. Принципиальным вопросом было распознать этот дальний порядок, или, иначе говоря, найти геометрический способ описать его.

#### СЧАСТЛИВОЕ СТЕЧЕНИЕ ОБСТОЯТЕЛЬСТВ

Это было в январе 1985 г. Благодаря счастливому стечению обстоятельств исследовательская работа по описанию дальнего порядка продвинулась вперед. На рабочем совещании по математической кристаллографии, организованном Л. Мишелем и М. Сенехал из Института научных исследований в Бюр-Ивет, Шехтман, Кан и я имели счастье встретить М. Дюно и А. Каца. Эти два физика-теоретика из Эколь Политекник в Палесо предложили очень простой метод неперидического заполнения пространства плитками (Кац, Дюно, 1985). Все вопросы, оставленные нашими расчетами без ответа, были выяснены в течение часа при содействии Каца и Дюно. На следующей сессии последовала очень подробная лекция по этому предмету. Эксперимент и теория, объединившись, открыли богатые возможности для дальнейшего развития. Модели, аналогичные модели Дюно и Каца (1985), были развиты практически в то же время В. Элсером (1985) из лаборатории «Белл телефон», а также А. А. Калугиным, А. Ю. Китаевым и Л. С. Левитовым (Калугин и др., 1985) из института им. Л. Д. Ландау в Москве. Менее чем за 2 месяца математическая теория квазикристаллов достигла зрелости.

В начале своей работы Дюно и Кац, я уверен, не думали о том, как мы собирались использовать их результаты. Их исследование было направлено на открытие удовлетворительного метода описания известных фигур Пенроуза, которые являются наиболее знаменитыми примерами квазипериодических структур (рис. 7). В 1972 г. английскому математику Р. Пенроузу (1979) удалось покрыть плоское пространство всего двумя простыми многоугольниками, расположенными аперидически. (Забавно, что Пенроуз не опубликовал свое открытие, потому что подал заявку на патент на свои головоломки.) В своей простейшей форме плитки Пенроуза есть неслучайный набор ромбовидных фигур двух типов, одни с внутренним углом в  $36^\circ$ , дру-

гие — в 72. Этот настоящий кошмар для паркетчика имеет очаровательные геометрические свойства, которые были объяснены в 1981 г. в плодотворной статье датского математика Де-Брюна (1981). Узор, образованный перспективным изображением кубов, расположение которых одобрил бы сам Эшер, производит необычное впечатление.

Для наглядности можно построить простейшую фигуру Пенроуза, используя три простых параллелограмма (рис. 6). Эта фигура также квазипериодична: никакое смещение не отобразит ее точно на себя. Тем не менее читатель легко узнает в перспективе вид строго периодического множества кубов в трехмерном пространстве. Особый способ выбора слоя из этого множества и проецирования его на плоскость придает этой проекции свойство квазипериодичности: метод основан на вырезании слоя из исходного

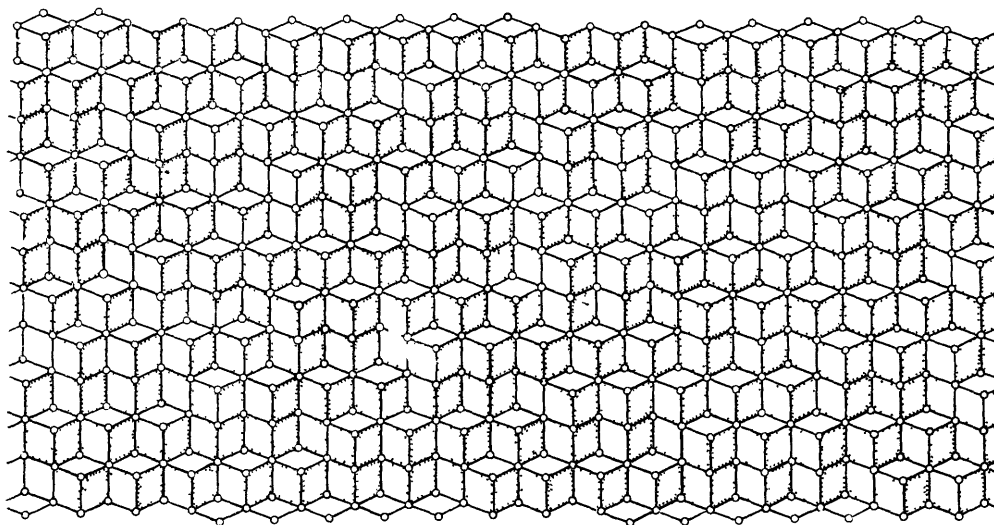


Рис. 6 Созданные английским математиком Р. Пенроузом фигуры (см рис. 7, в) были прототипом квазипериодических узоров

Они производят впечатление перспективного изображения плотно упакованных кубов, определенная часть которых удалена. Для большей наглядности в этом рисунке использованы лишь три простых параллелограмма. С математической точки зрения рисунок основан на строго периодическом во всех трех измерениях множестве кубов. Это множество сперва разрезается вдоль плоскости, расположенной под иррациональными углами к осям исходной решетки, затем полученная структура проецируется на эту плоскость. Квазипериодичность созданного таким образом узора следует именно из иррационального значения угла рассеяния исходного множества.

множества под иррациональным углом наклона (по отношению к трем осям этого множества). Все кубы, чьи вершины попадают в этот слой, сохраняются. Их контур спроецирован затем в направлении, перпендикулярном линии разреза. Результат показан на рис. 6. Квазипериодическое заполнение плитками плоскости является, таким образом, двумерной проекцией обрезанной кубической сети, изначально строго периодической в трехмерном пространстве. Это верно и для картин Пенроуза, являющихся проекциями участков простой кубической сети, только в этом случае сеть задана в пространстве пяти измерений.

Хотя и невозможно наблюдать такой тип сети, нетрудно рассчитать эти проекции на компьютере. Именно эта простая идея, содержащаяся в оригинальной работе Де-Брюна, легла в основу формализма, развитого Дюно и Кацем. Эта теория использует в основном линейную алгебру и небольшой раздел теории групп — предметы, знакомые даже студенту. Несколько методов развилось на основе двух принципов: обрезания строго периодических структур и проецирования их в пространство с меньшим числом измерений. Был создан алгоритм, позволяющий построить фигуры Пенроуза с любым типом симметрии, включая фигуры строго периодические при обрезании под

рациональным углом наклона (рис. 7, *a*). Хотя идея возможности приложения плиток Пенроуза к кристаллографии датируется 1981 г., фундаментальным вкладом Дюно и Каца явилось доказательство квазипериодичности плиток при обрезании исходной структуры под иррациональным углом. Посредством лазерной дифракции на этих плитках Э. Макей, лондонский кристаллограф, продемонстрировал наличие дальнего порядка, но, к сожалению,

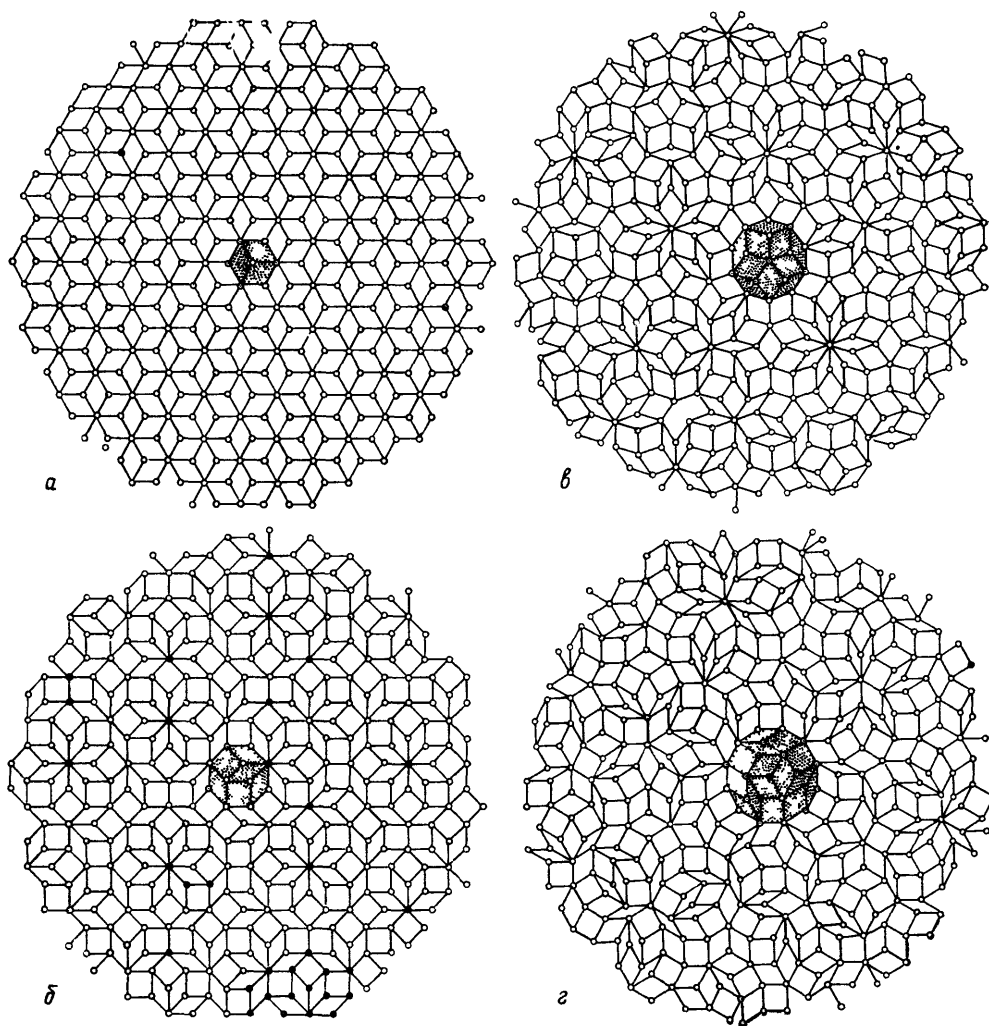


Рис. 7. Чтобы получить и обобщить знаменитые фигуры Пенроуза, Дюно и Кац развили очень эффектный метод.

Значение этого метода для кристаллографии проиллюстрировано на примерах периодической и квазипериодических решеток. Первая (*a*) строго периодична. Это простое обобщение гексагональной структуры, хорошо известной кристаллографам и найденной, например, в графите. Вторая решетка (*b*) — прототип квазипериодической октагональной системы. Она построена из ромбов (с внутренним углом  $45^\circ$ ) и из квадратов и уже не имеет строгой периодичности предыдущей системы. Третья кристаллическая структура (*c*) представляет собой декагональную систему. Отсюда можно вернуться к исходной фигуре Пенроуза. Это двумерный эквивалент трехмерной кристаллической структуры, обнаруженной в первом квазикристаллическом сплаве алюминия и марганца. Итак, последняя система (*d*) дуодекагональна. Она наблюдалась в определенных сплавах, дифракционная картина которых имела ось симметрии 12-го порядка. Как и решетки рис. *b* и *c*, система рис. *d* тоже не имеет симметрии, хотя и была построена с использованием строго периодического множества гиперкубов в четырехмерном пространстве. Другие системы 14-, 16-, 18-, 20-го и других порядков также могут быть созданы по методу Дюно и Каца. Это указывает на разнообразие новых кристаллографических фаз, появившихся благодаря изучению квазикристаллов

не провел математического анализа. Он, тем не менее, предложил принять плитки Пенроуза на вооружение кристаллографам. Все это иллюстрирует известное в истории науки явление: одни и те же идеи дают ростки в разных

областях науки, но выражаются на языке, присущем каждой из этих областей. Затем внезапно, подталкиваемые новым экспериментальным или теоретическим результатом, они соединяются, рождая новую концепцию.

Понятие квазипериодичности, например, взято из работы математика К. Эскландона (1902). Оно было впоследствии обобщено до почти-периодических функций в 1924 г. Х. Бором. Что касается идеи пространства больших измерений, то она используется и в большинстве областей физики, когда предполагается наличие «скрытой симметрии», допускающей упрощение. Таким образом, некоторые аморфные металлические структуры описаны вполне корректно как евклидовы проекции простого узора в искривленном четырехмерном пространстве (Моссер и Садок, 1984).

Тем же способом кристаллографы, следуя работе Де-Вулфа, Жанне и Жансена (Жанне и Жансен, 1980) использовали евклидовы пространства больших измерений (больших, чем три) для описания несоизмеримых фаз. В модели Дюно и Каца, таким образом, удалось обобщить на дискретные структуры (набор точек в сетке) то, что кристаллографы развили для непрерывных функций. Недавно Пер Бак (1985) показал эквивалентность этих двух подходов. Таким образом, несоизмеримые фазы являются первым известным примером квазикристаллов.

#### УДИВИТЕЛЬНАЯ МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ КВАЗИКРИСТАЛЛОВ

Было открыто много типов квазикристаллических сплавов. Кроме имеющих «икосаэдрическую» симметрию (пятого порядка) существуют также сплавы с декагональной симметрией (10 порядка) (Бендерский, 1985) и додекагональной симметрией (12 порядка) (Ишима и др., 1985). Квазикристаллическое состояние достаточно широко распространено не только в быстро охлажденных сплавах, но и в близких к равновесным структурах типа интерметаллидов для промышленности сплавов  $Al - Li - Cu$  и  $Al - Li - Cu - Mg$ , открытых П. Сейнфортом и его коллегами из исследовательского центра Печинья в Варенне (Сейнфорт и др., 1985). Действительно, сейчас исследуются методы получения квазикристаллических фаз без помощи сверхбыстрого охлаждения, так как эта технология не всегда применима на практике в промышленности.

Физические свойства этих материалов начали исследовать лишь недавно. Те, что зависят от периодичности, обязательно меняются при чисто квазипериодической структуре. В частности, механическая прочность квазикристаллических сплавов резко возрастает; отсутствие периодичности приводит к замедлению распространения дислокаций по сравнению с обычными металлами. Само понятие дислокации становится более сложным и, вероятно, в ближайшем будущем будут открыты новые типы дефектов (Клеман и др., 1986). Это свойство имеет большое прикладное значение: применение икосаэдрической фазы позволит получать легкие и очень прочные сплавы внедрением мелких частиц квазикристаллов в алюминиевую матрицу.

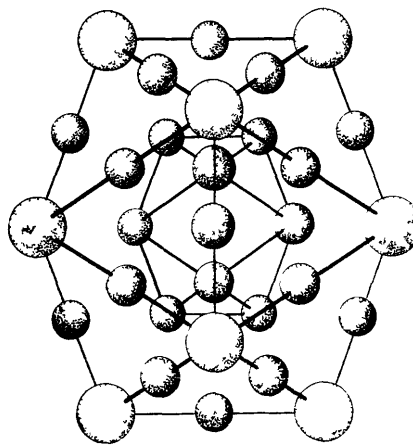
Как бы то ни было, прежде чем будет достигнут решительный прогресс во всех этих областях, необходимо узнать действительное расположение атомов в таких структурах. Хотя ясно, что их геометрический каркас квазикристаллический, сохраняется задача точного определения относительного расположения атомов для понимания и предсказания особых свойств этих сплавов. Шехтман и Блех (1985) предложили простую модель случайной икосаэдрической укладки атомов алюминия вокруг атома марганца. Эта модель требует только того, чтобы многогранники были связаны друг с другом общим ребром. Но от нее отказались после того, как спектроскопические исследования показали, что ни стехиометрия, ни атомная симметрия сплавов не совпали с предсказанными (Гюйо и Одьер, 1985). Самое привлекательное решение было предложено в июне 1985 г. П. Гюйо и М. Одьером, которые отметили явное сходство между известной кристаллической фазой ( $\alpha Al - Mg -$

Si) и квазикристаллической фазой. В то же время К. Хенли и В. Элзер продемонстрировали квазипериодическую структуру, лежащую в основе кристалла (Хенли, 1985; Элзер и Хенли, 1985).

Модель Гюйо и Одьера — это, грубо говоря, каркас из двойных икосаэдров (внутренний, из атомов алюминия, окружен вторым икосаэдром из атомов марганца), связанных октаэдрами из атомов марганца, которые обеспечивают жесткость, необходимую для достижения дальнего порядка. Центры тяжести икосаэдров расположены в основном в определенных узлах математической квазирешетки; заполнение всех позиций невозможно из пространственных соображений. Для обеспечения стехиометрии и достижения плотности квазикристалла к этой конструкции надо добавить дополнительные атомы алюминия и марганца. В частности, можно поместить атомы

Рис. 8. Атомная структура квазикристаллических сплавов (Al, Si) — Mn состоит из квазипериодических множеств базовых ячеек, имеющих по 42 атома алюминия и по 12 атомов марганца.

Эти ячейки — так называемый «базовый элемент Браве» кристаллической структуры (Al, Si) — Mn, анализ которой был впервые проведен в 1966 г. Они состоят из центрального икосаэдра из атомов алюминия, окруженного вторым икосаэдром, вдвое большим, из атомов марганца, на сторонах которого помещены икосадодекаэдровые атомы алюминия. В промежутках между ячейками расположены дополнительные атомы алюминия. Ячейки связаны между собой октаэдрическими мостиками, которые соединяют треугольники из марганца в одной ячейке с треугольниками в соседних ячейках. Большие сферы — атомы Mn, малые — атомы Al



алюминия на ребро икосаэдра марганца, определяя, таким образом, элементарную ячейку из 54 атомов (рис. 8), уже описанную в другом контексте А. Макеем (1962), как одну из ячеек, создающих икосаэдрическую симметрию. Анализ рентгеновских и нейтронных дифракционных картин показывает к тому же, что небольшая часть атомов марганца замещается атомами алюминия и наоборот. Описание этой атомной структуры в шестимерном пространстве требует введения лишь семи вариационных параметров (Кэн и Гратиа, 1986).

Сплавы Шехтмана можно считать, таким образом, частично упорядоченными квазикристаллами. В процессе затвердевания ячейки Макея будут формироваться и быстро соединяться между собой жесткими октаэдрическими «мостиками». Эти мостики могут быть построены легко, и, следовательно, быстро, между двумя соседними ячейками при условии, что они являются правильными многогранниками, например двадцатигранниками, все грани которых являются равносторонними равновеликими треугольниками. Чтобы образовать октаэдрический мостик из марганца, нужно, чтобы два таких треугольника (по одному в каждой ячейке) приблизились достаточно близко друг к другу и выстроились параллельно. Дальний порядок, являющийся результатом такого построения мостиков, обеспечивается полностью простой геометрической связью между двумя соседними ячейками, как в обычных кристаллах. Эти фазы формируются очень быстро и их можно найти во многих других системах, например таких, которые в жидком состоянии образуют ячейки с симметрией, несовместимой с трансляционной инвариантностью кристалла.

Такая модель показывает, что рост квазикристаллов и аморфных материалов имеет много общего, поскольку в зависимости от типа связи между соседними ячейками может быть получено то или другое состояние. Если

связь запрещает какую-либо ориентационную степень свободы, твердое тело будет квазикристаллическим: центры элементарных многогранников расположатся в узлах квазирешетки, симметрия которой совпадает с симметрией многогранников. С другой стороны, если связи допускают ориентационный беспорядок, материал будет аморфным, и он будет обладать лишь ближним порядком. Различие между кристаллическим, квазикристаллическим и аморфным состояниями, казалось бы, становится все более и более слабым. Тем не менее существует фундаментальное различие: квазипериодичность и периодичность определяют кристаллическое состояние с дальним порядком в противоположность аморфному состоянию, имеющему только локальный порядок.

#### КРИСТАЛЛ КАК ПРИБЛИЖЕНИЕ

Таким образом, все экспериментальные и теоретические данные о квазикристаллах объясняются красивой законченной моделью. Тем не менее в статье, опубликованной в октябре 1985 г. в журнале «Nature», Л. Полинг (1985) сообщил, что он разрешил проблему икосаэдрических фаз другим путем: конструированием кубической (и, следовательно, строго периодической и кристаллической) структуры. Согласно Полингу, кажущаяся икосаэдрическая симметрия возникла благодаря многократному двойникованию в кубических кристаллах. Полинг основывал свои аргументы всецело на порошковой рентгеновской дифракционной картине, показывающей лишь радиальное распределение интенсивности. Он сумел с хорошей точностью индентировать эту диаграмму, т. е. соотнести каждое дифракционное кольцо геометрическому элементу элементарной ячейки кристаллической решетки. Но эта ячейка должна была быть огромного размера (26,74 Å), с примерно двумя тысячами атомов, и сама модель противоречит микрофотографиям высокого разрешения и электронным дифракционным картинам, которые показывают распределение пятен, отличное от предложенного Полингом (Кан и др., 1986; см. также: Тарновский, 1986). Эта попытка Полинга все же была встречена с чувством облегчения частью ученых, не работающих непосредственно в этой области и отнесшейся к «квазикристаллам» со скептицизмом, видя в них в лучшем случае интересную абстрактную конструкцию, не связанную с реальными веществами.

Вызванная работой Полинга полемика представляла определенный семантический интерес, но она могла бы начаться и после открытия несоответственных фаз. Перефразируя Дюно и Каца, можно сказать, что квазикристаллические структуры являются «интерполяциями между кристаллическими структурами» так же, как иррациональное число есть интерполяция между двумя рациональными числами. Появление иррациональных чисел в описании квазикристаллических фаз придает достоверность этому сравнению. Эти иррациональные числа представляют собой, например, параметры, определяющие ориентацию среза в методе Дюно и Каца. Аппроксимация этих чисел рациональными немедленно приводит к периодическим структурам! Так, если предположить, что квазикристалл не строго икосаэдричен (а такое отклонение всегда возможно в пределах ошибки эксперимента), то его можно описать сколь угодно точно кристаллическими фазами. Исходный парадокс исчезает; объект снова становится кристаллом, элементарная ячейка которого необычно велика, но который может, в частном случае, быть кубическим.

Теория квазипериодичности позволяет построить алгоритмы, описывающие эту ситуацию. Например, при расчете структур с осью симметрии пятого порядка заменить «золотое» число  $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$  его рациональным приближением. Это число, получившее свое название за замечательные математические свойства (см. § 5), характеризует симметрию пятого порядка. В частности, квазикристаллический атомный каркас сохраняет свои свойства при увеличении его в  $\tau^3$  раз. Приближенное значение золотого числа получе-

но итерационным методом: на каждом шаге рассчитывается дробь, все более и более близкая к иррациональному числу. Начиная с дроби  $1/1$  числитель становится знаменателем в следующей дроби, а сумма числителя и знаменателя — числителем. Так, из  $1/1$  получается  $(1 + 1)/1 = 2/1$ , затем  $(2 + 1)/2 = 3/2$ , и  $(3 + 2)/2 = 5/2$  и так далее. Алгоритм Дюно и Каца с каждым шагом позволяет получать кристаллическую структуру, все более близкую к квазикристаллу (рис. 9). Чем выше степень приближения (например,  $610/377$ ), тем ближе рассматриваемая структура к квазикристаллу. Вдобавок размер элементарной ячейки увеличивается с ростом степени приближения золотого числа: в пределе квазикристалл — это кристалл с бесконечно большой элементарной ячейкой! Только в этом предельном случае дифракционная картина точно соответствует икосаэдрической симметрии.

До появления статьи Полинга я сконструировал с Кэном ряд таких структур (Гратиа и Кэн, 1986), чтобы показать замечательную сходимость атомных узлов к икосаэдрической симметрии. Размер элементарной ячейки Полинга соответствует учету пятого члена ряда, при этом отклонение от точной симметрии не превосходит 0,25 %, что по порядку величины совпадает с точностью эксперимента. Существенная разница между моделью Полинга и этим приближением пятого порядка состоит не только в том, что в последнем случае не требуется вводить какое-либо двойникование для объяснения симметрии дифракционных картин, но и в том, что теперь теоретическое расположение пятен совпадает с экспериментальным с точностью в несколько десятых долей процента.

#### ХОРОШЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ «НЕОПРОВЕРЖИМОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОКАЗАТЕЛЬСТВА»

Для полноты описания необходимо ответить еще на один вопрос. Если всегда можно найти кристаллическую структуру, согласующуюся с экспериментальными результатами в пределах ошибки эксперимента, то как можно отличить эту приближенную структуру от истинной квазикристаллической структуры? Как найти «неопровержимое экспериментальное доказательство» того, что новая концепция квазикристалла действительно необходима? Задавать подобный вопрос все равно, что пытаться проверить иррациональную природу числа  $\pi$  экспериментальным измерением отношения длины окружности к ее диаметру. Так как результат обязательно конечен, легко аппроксимировать его рациональным числом в пределах точности измерений. Тем не менее никто не сомневается, что  $\pi$  — иррациональное число! Также и при анализе квазикристаллов с помощью электронного микроскопа высокого разрешения не удается обнаружить периодичности в расположении их атомов. Период кристаллической сети во много раз больше размеров исследуемого участка! Решение проблемы существования этих новых фаз состоит в пересмотре основных положений кристаллографии, в отказе от строгой периодичности как основного свойства кристалла. В итоге, во-первых: уже математически доказана возможность создания структур любого типа симметрии с дальним порядком. Это обеспечило базу для завершения обобщения кристаллографии, начатого с введением несоизмеримых фаз. Во-вторых, по фундаментальным физическим причинам структурам с симметрией высокого порядка обычно отдают предпочтение из соображений простоты связанных с ними термодинамических параметров. Но периодичность не является необходимым условием, в частности, для состояний с минимумом энергии. Таким образом, икосаэдрические структуры сами по себе не менее вероятны, чем кубические или гексагональные. Мы занимаемся идеализацией реальных структур, хотя в эксперименте нельзя быть полностью уверенным, что структуры обладают приписываемой им симметрией. В итоге только теория квазикристаллов позволяет адекватно объяснить описанные выше структуры. Число узлов в элементарной ячейке растет пропорционально кубу степени

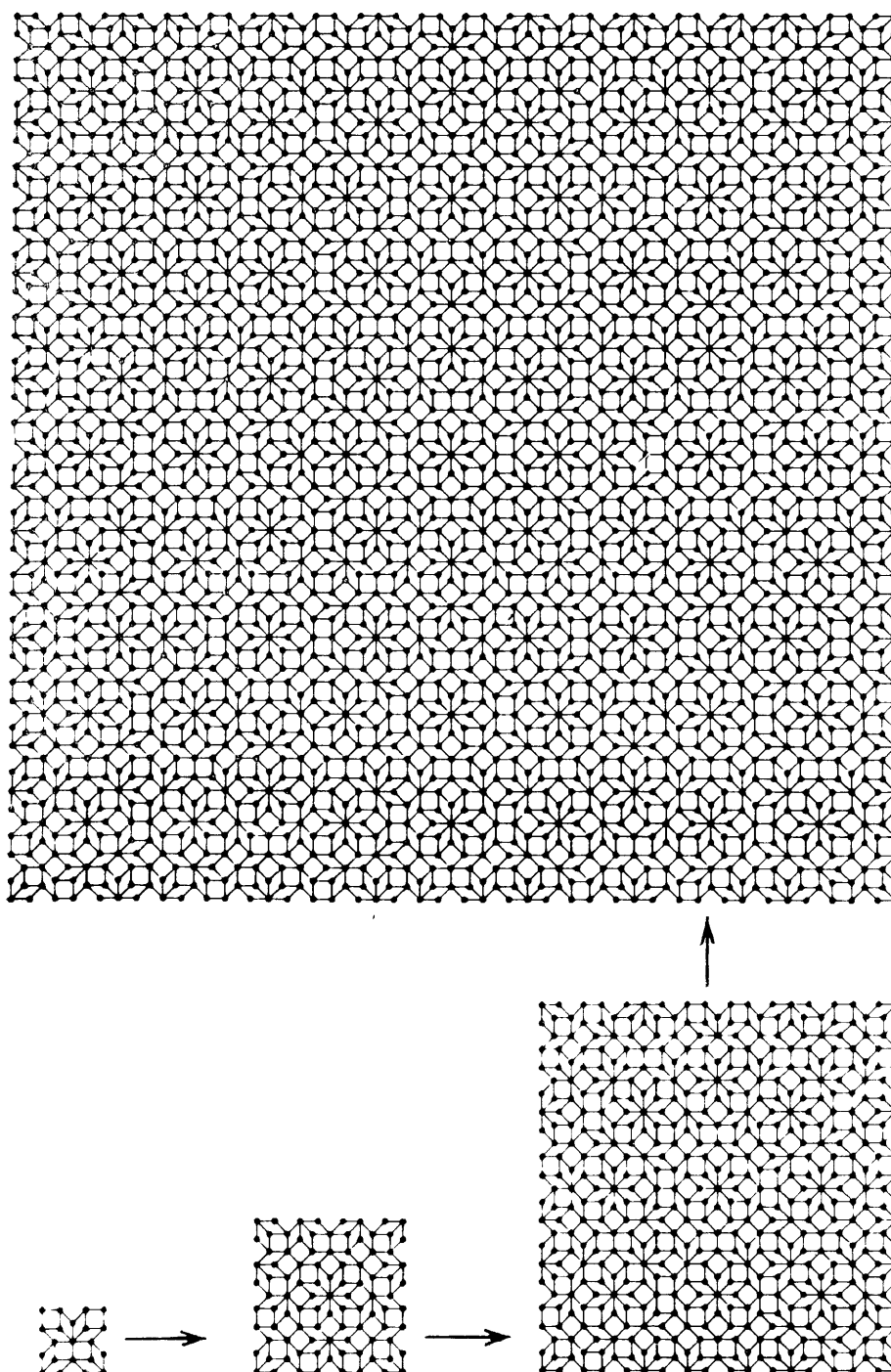


Рис. 9. Настоящая квазипериодическая структура может быть получена как предел последовательности периодических структур, так же как и иррациональные числа являются пределом ряда рациональных чисел.

С увеличением размера ячейки периодической структуры улучшается аппроксимация. В этом примере показаны первые четыре периодические структуры, сходящиеся с увеличением размера элементарной ячейки к октагональной структуре на рис. 7, б. Периодичность объектов, составленных из таких ячеек, становится вторичным свойством по сравнению со все более усложняющейся внутренней структурой ячейки, которой обусловлены основные особенности геометрических свойств всего объекта



аппроксимации. Так, около 2000 узлов необходимо для описания пятого приближения икосаэдрической структуры. Так, основной мотив — периодически повторяющийся цветок — становится гигантским букетом, внутренняя композиция которого отражает сущность геометрических свойств кристалла. Периодичность становится второстепенным свойством по сравнению с характером упорядочения мотива. Традиционная кристаллография неадекватно описывает существенные свойства мотива, так как для полного описания объекта требуется, чтобы положения атомов были точно заданы. Наоборот, теория квазикристаллов объясняет упорядочение внутри и между «цветами» с помощью ограниченного числа элементарных многогранников.

Таким образом, остается открытым вопрос о том, соответствует или нет сплав Шехтмана точному определению (в математическом смысле) понятия ограниченных квазипериодических структур. Но он не может быть однозначно решен в эксперименте и в любом случае не особо важен. Даже в случае подтверждения маловероятной гипотезы, что этот сплав является настоящим кристаллом с огромной элементарной ячейкой, понятие квазикристалла обобщает и существенно упрощает его описание. Это самая существенная деталь: концепции квазикристалла и квазикристаллического состояния являются одновременно наиболее общими и самыми удобными для описания этого класса структур.

#### ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИЗУЧЕНИЯ

##### *Основы кристаллографии*

Friedel G.//1964. *Leçons de Cristallographie*. — Paris: Blanchard.  
Burger M. J.//1956. *Elementary Crystallography*. — New York: J. Wiley.

##### *Теория чисел*

Hardy G. H., Wright E. M.//1960. *An Introduction to the Theory of Numbers*. — Oxford: Clarendon Press.

##### *Общие работы по квазикристаллам:*

Workshop on Aperiodic Crystals/Eds D. Gratias, L. Michel//1986. *J. de Phys. T. 47. Colloq. C3*.  
Aperiodic Crystals. V. 1: Introduction to Quasicrystals/Ed. M.V. Jaric. 1987. — New York: Academic Press.  
Selected Reprints on Quasicrystals/P. J. Steinhardt, O. Ostlund. 1987. — New York: Plenum Press.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bak P.//1985. *Phys. Rev. Lett.* V. 54. P. 1517; *Phys. Rev. Ser. B. V.* 32. P. 5764.  
Bendersky L.//1985. *Phys. Rev. Lett.* V. 55. P. 1461.  
Besicovic A. S.//1932. *Almost Periodic Functions*. — Cambridge: Cambr. Univ. Press.  
Bohr H.//1924. *Acta Math.* V. 45. P. 29; 1925. V. 46. P. 101; 1926. V. 46. P. 237.  
Cahn J. W., Gratias D.//1986. *J. de Phys. Colloq. T. 47. P. C3-389*.  
Cahn J. W., Gratias D., Shechtman D.//1986. *Nature, London.* V. 319. P. 102.  
De Bruijn N. G.//1981. *Proc. Konink. Ned. Akad. Wetensch. Ser. A. V.* 84. P. 39, 53.  
Duneau M., Katz A.//1985. *Phys. Rev. Lett.* V. 54. P. 2688.  
Elser V.//1985. *Ibidem.* P. 1730; *Phys. Rev. Ser. B. V.* 32. P. 4892.  
Elser V., Henley C. L.//1985. *Phys. Rev. Lett.* V. 55. P. 2883.  
Esclandon C.//1902. *C.R. Ac. Sci., Paris. T.* 135. P. 891.  
Gratias D., Cahn J. W.//1986. *Scripta Metall.* V. 20. P. 1193.  
Guyot P., Audier M.//1985. *Phil. Mag. Ser. B. V.* 52. P. L15.

- H en e l y** C. L.//1985. *J. Non-crystall. Sol.* V. 75. P. 91.  
**H i r a g a** K., **H i r a b a y a s h i** M., **I n o u e** A., **M a s u m o t o** T.//1985. *J. Phys. Soc. Japan.* V. 54. P. 4077.
- I s h i m a** T., **N i s s e n** H.-U., **F u k a n o** Y.//1985. *Phys. Rev. Lett.* V. 55. P. 511.
- J a n n e r** A., **J a n s s e n** T.//1980. *Physica. Ser. B/C.* V. 99. P. 334.
- К а л у г и н** П. А., **К и т а е в** А. Ю., **Л е в и т о в** Л. С.//1985. *Письма ЖЭТФ.* Т. 41. С. 145; *J. de Phys. Lett.* Т. 46. P. L601.  
**K l é m a n** M., **G e f e n** Y., **P a v l o v i t c h** A.//1986. *Europhys. Lett.* V. 1. P. 61.
- L e v i n e** D., **S t e i n h a r d t** P. J.//1984. *Phys. Rev. Lett.* V. 53. P. 2477.
- М а с к а у** A. L.//1962. *Acta Cryst.* V. 15. P. 916; 1981. *Кристаллография.* Т. 26. С. 910; 1982. *Physica. Ser. A.* V. 114. P. 609.  
**M o s s e r i** R., **S a d o c** J.-F.//1984. *J. de Phys. Lett.* Т. 45. P. 1827.
- P a u l i n g** L.//1985. *Nature, London.* V. 317. P. 471.  
**P e n r o s e** R.//1979. *Math. Intell.* V. 2. P. 32.
- P o r t i e r** R., **S h e c h t m a n** D., **G r a t i a s** D., **C a h n** J. W.//1985. *J. Micr. and Spectr. Electron.* V. 10. P. 107.
- S a i n f o r t** P., **D ú b o s t** B., **D u b u s** A.//1985. *C.R. Ac. Sci., Paris,* T. 301. P. 689.  
**S a i n f o r t** P., **D u b o s t** B.//1986. *J. de Phys. Colloq.* T. 471. P. C3-321.
- S h e c h t m a n** D., **B l e c h** I., **G r a t i a s** D., **C a h n** J. W.//1984. *Phys. Rev. Lett.* V. 53. P. 1951.
- S h e c h t m a n** D., **B l e c h** I.//1985. *Metall. Trans. Ser. A.* V. 16. P. 1005.
- T a r n o w s k y** D.//1986. *La Recherche.* Nr. 174. P. 145.