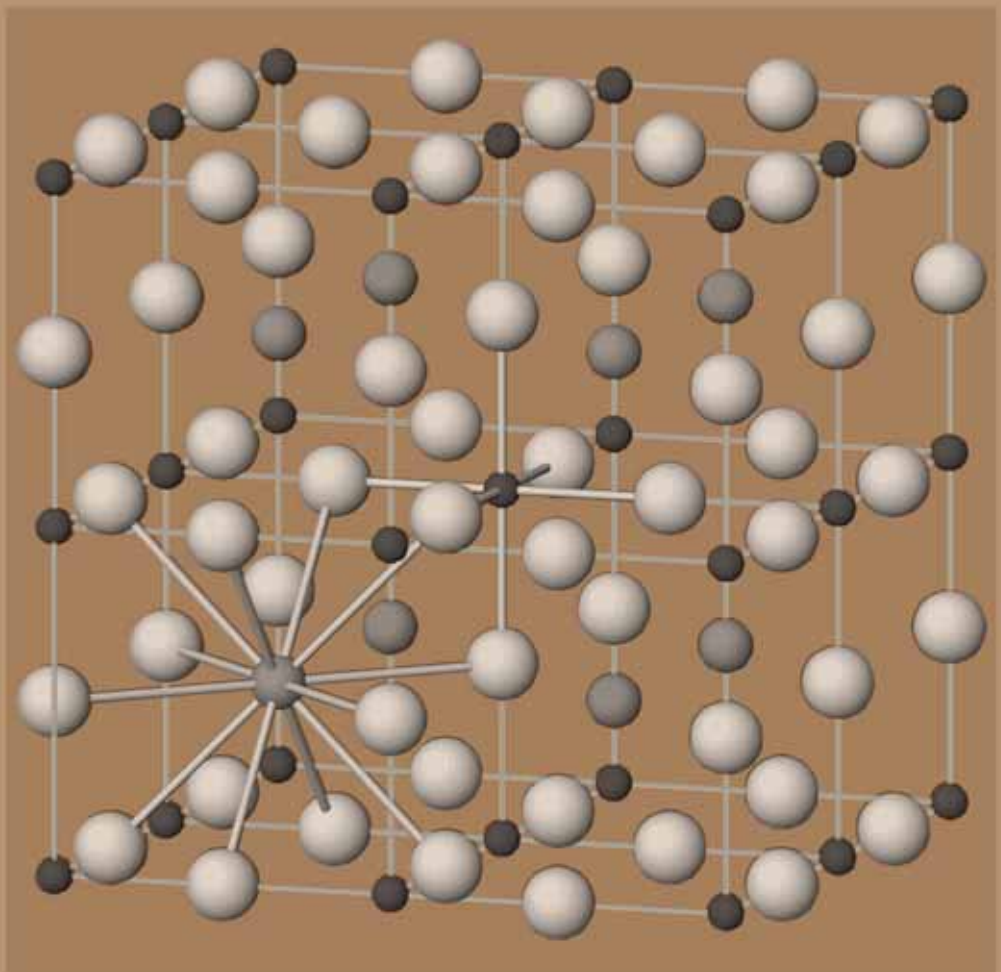
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

# ОБЩАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

С. К. Филатов
С. В. Кривовичев
Р. С. Бубнова



УДК 548
ББК Г522я73
Ф51

Рецензенты: д-р хим. наук, проф. *Н. В. Чежина* (С.-Петерб. гос. ун-т);
д-р хим. наук, проф. *А. Е. Лапшин* (Институт химии силикатов РАН)

*Печатается по решению*
*Учебно-методической комиссии Института наук о Земле*
*Санкт-Петербургского государственного университета*

**Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С.**

Ф51 Общая кристаллохимия: учебник. — СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2018. — 276 с.

ISBN 978-5-288-05812-7

В учебнике излагаются основы учения о кристаллическом веществе, такие как симметрия, химическая связь и строение атома в кристаллах, принципы формирования и описания кристаллических структур, явления полиморфизма, изоморфизма (заместимости), морфотропии. Впервые в учебнике подобного профиля рассмотрены явления структурных деформаций: термических, барических, композиционных. Это знаменует переход от качественной констатации фазовых превращений веществ в функции от параметров *t, p, X* (полиморфные превращения, процессы типа «порядок — беспорядок», «окисление — восстановление», «гидратация — дегидратация», «плавление — кристаллизация» и т. п.) к количественному измерению и использованию их характеристик. Приведенные примеры относятся к породообразующим минералам, материалам с высокотемпературными сверхпроводящими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и другими полезными свойствами, с низким или требуемым термическим расширением. Даны основы кристаллохимии высоких температур и высоких давлений, а также начала динамической (сопоставительной) кристаллохимии.

Рекомендуется студентам бакалавриата и магистратуры. Будет полезен преподавателям и молодым ученым, специализирующимся в науках о Земле, кристаллохимии, химии твердого тела, материаловедении, физике твердого тела, металлургии, почвоведении и т. п.

**УДК 548**
**ББК Г522я73**

Издано на средства гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-10005.2016.5)

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2018

© С. К. Филатов, С. В. Кривовичев, Р. С. Бубнова, 2018

ISBN 978-5-288-05812-7

# ОГЛАВЛЕНИЕ

**Предисловие** ..... **9**

**Введение** (Истоки кристаллохимии) ..... 13

**Часть 1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ** ..... 15

**Глава 1. Основные понятия и этапы развития кристаллохимии** ..... 15

1.1. Что может объяснить и предсказать кристаллохимия ..... 15
1.2. Что такое кристалл ..... 19
1.3. Почему образуются кристаллы ..... 21
1.4. Распространенность кристаллических веществ ..... 22
1.5. Век классической (дорентгеновской) кристаллографии ..... 23
1.6. Рентгеновская кристаллография (кристаллохимия) ..... 30
Рекомендуемая литература ..... 36

**Глава 2. Симметрия кристаллических структур** ..... 37

2.1. Общие сведения о симметрии кристаллов ..... 37
2.1.1. Преобразования и элементы симметрии ..... 37
2.1.2. Ориентация фигуры. Движения и инверсии ..... 38
2.2. Основной закон симметрии кристаллов ..... 39
2.3. Точечная симметрия кристаллов ..... 40
2.3.1. Точечные элементы симметрии кристаллов ..... 40
2.3.2. Кристаллографические системы координат. Категории, сингонии, точечные группы ..... 46
2.4. Элементы симметрии кристаллических структур ..... 49
2.4.1. Кристаллические решетки ..... 49
2.4.2. Винтовые оси симметрии ..... 53
2.4.3. Плоскости скользящего отражения ..... 55
2.5. О взаимодействии трансляционных элементов симметрии ..... 58
2.6. Пространственные группы симметрии кристаллов ..... 62
2.6.1. О выводе пространственных групп ..... 62
2.6.2. Обозначение пространственных групп ..... 64
2.6.3. Правильные системы точек ..... 66

2.7. Понятие о теоретико-групповом представлении симметрии кристаллов ..... 68
Рекомендуемая литература ..... 69

**Глава 3. Атом и химическая связь в кристаллах** ..... 70
3.1. Изолированный атом ..... 70
3.2. Образование химической связи ..... 72
3.2.1. Причины образования химической связи ..... 72
3.2.2. Валентность и связанные с ней химические понятия ..... 72
3.2.3. Валентные, или возбужденные состояния атома ..... 73
3.2.4. Электроотрицательность химического элемента ..... 74
3.3. Типы химической связи и их роль в стереохимии ..... 75
3.3.1. Ионная связь ..... 75
3.3.2. Образование и характеристики ковалентной связи ..... 76
3.3.3. Степень ионности-ковалентности химической связи ..... 77
3.3.4. Теория валентных связей ..... 77
3.3.5. Гибридизация электронных орбиталей ..... 78
3.3.6. Неподеленные электронные пары. Формы их проявления в стереохимии ..... 80
3.3.7. Метод отталкивания электронных пар ..... 83
3.3.8. Донорно-акцепторная связь ..... 84
3.3.9. Металлическая связь ..... 85
3.3.10. Межмолекулярные, или вандерваальсовы взаимодействия ..... 85
3.3.11. Водородная связь ..... 87
3.3.12. Гомодесмические и гетеродесмические соединения ..... 89
3.3.13. Зависимость физических свойств кристаллических веществ от типа химической связи ..... 89
3.4. Эффективные радиусы атомов и ионов в кристаллах ..... 91
3.4.1. Третья основная характеристика химического элемента ..... 91
3.4.2. Ионные радиусы ..... 91
3.4.3. Атомные радиусы ..... 96
3.4.4. Межмолекулярные, или вандерваальсовы радиусы ..... 97
Рекомендуемая литература ..... 98

**Глава 4. Принципы формирования и описания кристаллических структур** ..... 99
4.1. Плотнейшие упаковки ..... 99
4.1.1. Слой плотнейшей упаковки, чередование слоев, пустоты упаковки ..... 100
4.1.2. Принцип плотнейшей упаковки ..... 103
4.1.3. Распространенность плотнейших упаковок ..... 104
4.1.4. Физические свойства минералов, обусловленные плотнейшей упаковкой ..... 104
4.2. Координационные полиэдры. Правила Полинга ..... 105
4.2.1. Определения ..... 105
4.2.2. Критерий формирования координационных полиэдров по Магнусу (Правило 1 Полинга) ..... 107

4.2.3. Электростатическое правило валентности Полинга (Правило 2) ..... 109
4.2.4. Устойчивость структуры в случае вершинного, реберного и гранного сочленения координационных полиэдров (Правила 3 и 4) ..... 111
4.2.5. Принцип экономичности, или парсимонии (Правило 5) ..... 114
4.3. Сложность кристаллических структур ..... 115
4.4. Описание кристаллических структур ..... 118
4.4.1. Выбор кристаллографических систем координат ..... 118
4.4.2. Базы структурных данных ..... 119
4.4.3. Программы визуализации кристаллических структур и вычисления их количественных характеристик ..... 121
Рекомендуемая литература ..... 122

**Часть 2. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ** ..... 123

**Глава 5. Систематика и номенклатура кристаллохимических явлений** ..... 123
5.1. Определения и вводные замечания ..... 123
5.2. Вывод (систематика) основных кристаллохимических явлений ..... 125
5.3. Уровни структурного подобия (Рекомендации Международного союза кристаллографов) ..... 128
5.3.1. Структуры с одинаковыми системами точек ..... 128
5.3.2. Изоконфигурационные (конфигурационно изотипные) структуры ..... 128
5.3.3. Кристаллохимически изотипные структуры ..... 129
5.3.4. Гомеотипные структуры ..... 130
5.3.5. Антитипные структуры ..... 131
5.4. Изотипия (антитипия, гомеотипия), изоструктурность ..... 131
Рекомендуемая литература ..... 134

**Глава 6. Полиморфизм. Политипия** ..... 135
6.1. Определения и эволюция понятия полиморфизма ..... 135
6.2. Термодинамическая систематика типов полиморфизма и ее соответствие принципам структурной систематики ..... 136
6.3. Структурная систематика полиморфизма по Бюргеру ..... 139
6.3.1. Превращения с изменением первой координационной сферы .. 140
6.3.2. Превращения с изменением второй координационной сферы .. 142
6.3.3. Превращения с изменением нулевой координационной сферы — атома (иона). «Изоструктурный полиморфизм» ..... 144
6.3.4. Переходы с разупорядочением — вращения ..... 147
6.3.5. Переходы с разупорядочением — замещения ..... 152
6.3.6. Политипия ..... 154
6.3.7. Схема структурной систематики (3 × 3) типов полиморфизма .. 156
6.4. Зависимость объема полиморфных модификаций кристаллических веществ от температуры и давления ..... 160

6.4.1. Общий принцип ... 160
6.4.2. Воздействие температуры ... 161
6.4.3. Воздействие давления ... 161
6.5. Симметрия кристаллических веществ в различных термодинамических условиях ... 162
6.5.1. Симметрийная статистика минералов в атмосферных условиях 162
6.5.2. Причины моноклинной аномалии в симметрийной статистике кристаллов ... 163
6.5.3. Зависимость симметрии вещества от температуры ... 165
6.5.4. Зависимость симметрии вещества от давления ... 166
6.5.5. Совместное воздействие температуры и давления на симметрию вещества. Симметрия земных оболочек ... 166
6.6. Метастабильные и стабилизированные фазы. Увеличение разнообразия кристаллических структур при понижении температуры ... 168
Рекомендуемая литература ... 171

**Глава 7. Изоморфизм** ... 172

7.1. Определение. Типы замещений ... 172
7.2. Два этапа развития теории изоморфизма ... 173
7.3. Размерный критерий изоморфных замещений ... 174
7.4. Диагональные и вертикальные ряды изоморфизма ... 176
7.5. Правило полярности изоморфизма ... 176
7.6. Разнообразие структурных деформаций ... 178
7.7. Использование количественных характеристик деформаций кристаллической решетки в физической химии ... 179
7.8. Роль сложности состава и строения вещества ... 181
7.9. Критерий структурного разнообразия изоморфизма ... 182
7.10. Роль температуры при изоморфных замещениях ... 186
7.11. Блочный изоморфизм. Трансформационные преобразования минералов. Полисоматизм ... 187
7.12. Формы упорядочения твердых растворов при охлаждении ... 190
7.12.1. Распад гомогенного твердого раствора ... 191
7.12.2. Перераспределение атомов по позициям исходной структуры . 191
7.12.3. Расщепление атомных позиций ... 192
7.12.4. Формирование сверхструктур и модулированных фаз ... 195
7.12.5. Роль ротационных форм теплового движения атомов и молекул ... 198
Рекомендуемая литература ... 199

**Глава 8. Морфотропия** ... 200

8.1. Морфотропный ряд LiCl—CsCl ... 200
8.2. Морфотропный ряд диоксидов типа $MO_2$ ... 201
8.3. Кальцит-арагонитовый морфотропный ряд ... 202
Рекомендуемая литература ... 203

**Глава 9. Термические деформации кристаллических веществ. Основы высокотемпературной кристаллохимии** ..... 204

9.1. Определения, вводные замечания ..... 204

9.2. Тенденция преемственности перестройки структуры при термическом расширении и завершающем полиморфном превращении ..... 206

9.3. Принципы термических деформаций ..... 209

9.4. Термическое расширение и тенденция повышения симметрии полиморфных модификаций с ростом температуры ..... 213

9.5. Сдвиги (сдвиговые деформации) ..... 213

9.5.1. Теория сдвиговых деформаций (качественный уровень) ..... 213

9.5.2. Величина сдвига (количественный уровень) ..... 217

9.5.3. Степень анизотропии сдвиговых термических деформаций ..... 218

9.5.4. Отрицательное линейное термическое расширение, обусловленное сдвигами ..... 219

9.6. Отрицательное термическое расширение различной природы ..... 221

9.6.1. Покачивающиеся полиэдры ..... 221

9.6.2. Симметрийные преобразования при полиморфном превращении II рода ..... 221

9.7. Шарниры. Природа и признаки шарнирных деформаций ..... 222

9.8. Сдвиги как симметрийный случай шарниров ..... 224

9.9. Что такое термическое расширение ..... 224

9.10. Природа особых точек на температурной зависимости параметров решетки ..... 225

9.10.1. Вводные замечания ..... 225

9.10.2. Термические процессы, протекающие с потерей массы ..... 226

9.10.3. Окисление при нагревании в атмосфере воздуха ..... 227

9.10.4. Подобие термических деформаций кристаллов и стекол ..... 228

9.10.5. «Включение» шарнирных деформаций ..... 230

9.10.6. Общие замечания относительно «особых точек» ..... 231

9.11. Корреляции термических деформаций со структурой и другими свойствами кристаллов ..... 232

Рекомендуемая литература ..... 234

**Глава 10. Барические деформации кристаллических веществ. Начала динамической кристаллохимии** ..... 235

10.1. Принципы кристаллохимии высоких давлений ..... 235

10.2. Начала динамической (сопоставительной) кристаллохимии ..... 237

10.2.1. Подобие структурных деформаций различной природы ..... 237

10.2.2. Особая роль «мягких» координационных полиэдров ..... 240

10.2.3. Количественное представление структурных деформаций ..... 240

10.2.4. Пример. Динамическая кристаллохимия боросиликатов структурного типа данбурита $MB_2Si_2O_8$, M = Ca (данбурит), Sr (пековит), Ba (малеевит) ..... 243

10.2.5. Использование подобия термических и химических деформаций кристаллических веществ при создании новых материалов ..... 245

10.2.6. Термическое разуплотнение горных пород и процессы метасоматоза ..... 246
10.2.7. Термическое расширение и сжимаемость минералов, горных пород и земных оболочек ..... 248
Рекомендуемая литература ..... 251

Использованные источники ..... 252

Приложения ..... 262

Сокращения ..... 271

Предметный указатель ..... 272

# Часть 1
# ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

## Глава 1
## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ

### 1.1. ЧТО МОЖЕТ ОБЪЯСНИТЬ И ПРЕДСКАЗАТЬ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Не так давно исполнилось сто лет со времени открытия в 1912 г. М. фон Лауэ и его молодыми коллегами дифракции рентгеновских лучей на кристаллах [2; 3] и расшифровки У. Г. и У. Л. Брэггами в 1913 г. первых кристаллических структур [4–8]. А к настоящему времени расшифровано порядка полумиллиона структур — от простейших мотивов типа кубической плотнейшей упаковки атомов металла в структурном типе Cu до строения белков, содержащих тысячи независимых атомов в элементарной ячейке. Это богатейшее наследие прошедшего столетия и явилось тем итогом эпохи рентгеновской кристаллографии, или кристаллохимии, который позволил Организации Объединенных Наций назвать 2014 г. годом кристаллографии.

Экспериментальные данные о кристаллическом строении вещества оказались востребованы в различных разделах естествознания: в науках о Земле, химии, физике, металлургии, материаловедении, почвоведении, генетике.

А поскольку кристаллическая структура содержит в себе информацию о многих структурно чувствительных свойствах химических соединений, то «прозрение» естествоиспытателей распространилось с атомно-молекулярного строения веществ на их характеристики и свойства. Теперь, например, зная кристаллическую структуру соединения, можно оценить его температуру плавления, термическое расширение, сжимаемость, оптические свойства, растворимость и т. п. Конкретных свидетельств предсказательной силы кристаллохимии накопилось немало, начать знакомство с ними можно с двух-трех недавних примеров.

**Нанотехнологии древних мастеров.** Как сообщает журнал *Nature* [9], недавно профессор одного из европейских университетов[1] убедил хранителя музея отпилить для исследования блок дамасской сабли (в нашем Эрмитаже подобное обращение успеха не имело). Дело в том, что тысячелетие назад дамасская сталь гипнотизировала мир. Счастливый обладатель дамасской сабли, протерев предварительно свое уникальное оружие кислотой, чтобы контрастнее проявился

[1] Доктор физико-математических наук, профессор Дрезденского технического университета П. Пауфлер.

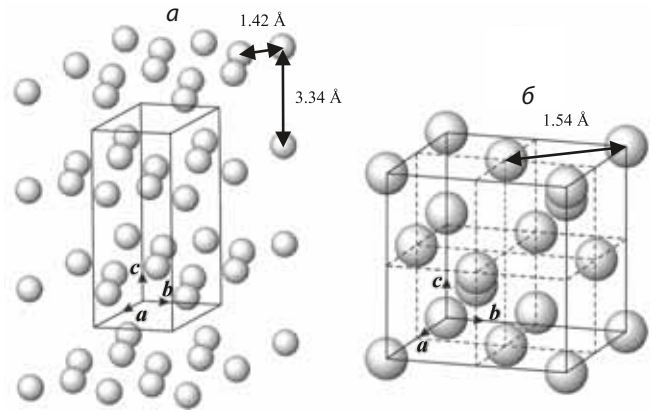



*Рис. 1.1*. Кристаллические структуры графита (*а*) и алмаза (*б*)

феноменальный рисунок, мог с достоинством отправляться в высший свет. Там, подбросив батистовый платочек своей дамы, он, к восторгу присутствующих, перерубал его дамасской саблей. Совершить подобный «подвиг» каким-либо иным холодным оружием, кроме сабли, изготовленной из дамасской стали, было (и остается) невозможным.

С целью выявления природы уникальной остроты дамасских сабель и был осуществлен описываемый ниже опыт. Образец дамасской стали растворили в соляной кислоте, нерастворимый осадок изучили под электронным микроскопом высокого разрешения. Он оказался состоящим из крохотных спиралек, а именно, как вскоре выяснилось, из углеродных нанотрубок, заполненных прочным цементитом (карбид железа, $Fe_3C$) [9; 10].

Находились ли углеродные нанотрубки в железной руде, доставляемой в Дамаск из одного из месторождений Индии, или они образовывались в процессе сложной термической обработки и ковки металла, остается последней загадкой дамасской стали. Остальные тайны можно считать разгаданными. Рисунок сабли, изготовленной дамасскими мастерами, действительно красив, и он в самом деле проявляется более четко в результате протирки оружия кислотой. А секрет сверхостроты раскрывается просто: под действием кислоты с сабли снимается тончайший нанометровый слой железа, и из острия остаются торчать нерастворимые сверхпрочные углеродные нанотрубки, «нафаршированные» цементитом.

Здесь уместно напомнить, что наиболее прочным материалом на нашей планете является графитовый слой атомов углерода. Расстояние C—C в этом слое равно 1.42 Å (рис. 1.1, *а*), в то время как в алмазе оно составляет 1.54 Å (рис. 1.1, *б*). Соответственно, алмаз и уступает по прочности химических связей своему «родному брату» — графитовому слою. Проблема состояла лишь в том, чтобы выделить один графитовый слой, устранив тем самым пагубное влияние слабой остаточной связи между слоями (расстояние C—C = 3.34 Å), и использовать эту уникальную по прочности, но эфемерную по толщине постройку для практических целей. Но и эта проблема, похоже, была решена российским и британским физиком сэром

*К. С. Новосёловым* (*Sir K. Novoselov*) и советским, нидерландским и британским физиком сэром *А. К. Геймом* (*Sir A. Geim*), получившими *графен* [11] — отдельный слой (или несколько слоев) графита[2].

Однако еще до графена были открыты углеродные нанотрубки, каждая из которых представляет собой фрагмент графитового слоя, свернутый в цилиндр наноразмерного сечения. Непросто назвать точную дату открытия углеродных нанотрубок, хотя первое упоминание о волокнах диаметром порядка 100 нм, полученных при термической обработке оксидов углерода и железа, можно найти в статье советских ученых *Л. В. Радушкевича* и *В. М. Лукьяновича* [12], опубликованной в 1952 г. Нобелевской премии за работы с углеродными наноматериалами удостоились американский физик *Р. Смолли* (*R. E. Smalley*), британский химик сэр *Х. У. Кротo* (*H. W. Kroto*) и американский химик *Р. Кёрл* (*R. F. Curl, Jr.*)[3] [13], исследовавшие *фуллерен* $C_{60}$, молекулярное соединение, представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники — углеродные «шары», составленные из четного числа трехкоординированных (как в слое графита) атомов углерода. Фуллерен принадлежит к классу аллотропных форм углерода.

Вряд ли дамасский мастер, выковывая свою раскаленную докрасна многослойную саблю и любовно посыпая ее время от времени древесными опилками, догадывался о том, что он опережает время на тысячелетие в использовании нанотехнологий с целью создания наноматериалов.

**Удивительное рядом.** Существуют и другие удивительные находки науки и техники, не столь удаленные от нас по времени и назначению, а также, как оказывается, и по расстоянию до места их реализации. Взгляните, например, на свой мобильный телефон: он работает на кварцевом пьезоэлементе — детище кристаллохимии и кристаллофизики. Особенно любопытным это может оказаться для тех студентов, которые проходят курс кристаллохимии в аудиториях нашего факультета. Дело в том, что добрая половина пьезоэлементов мира для мобильных телефонов, а также передающих и принимающих станций, изготавливается здесь, на этом небольшом островке, где расположено наше здание. В частности, в тот самый момент, когда студенты слушают курс кристаллохимии, где-то совсем рядом, в нескольких сотнях метров, работницами фирмы «Морион» выполняется одна из ста операций по превращению увесистого выращенного монокристалла кварца во множество пьезоэлементов для разных частот акустического спектра. Скорее всего, именно один из изготовленных здесь пьезоэлементов и служит сердцем вашего мобильника. Сердцем, выращенным кристаллографами на седом Урале, обработанным на славном острове Декабристов в Санкт-Петербурге и вмонтированным в изящную мишуру в еще какой-либо точке планеты.

**Всё грандиозное порождается микропроцессами.** Как бы ни были устрашающе величественны процессы землетрясений, извержений вулканов, горообра-

[2] Сэр К. С. Новосёлов и сэр А. К. Гейм были удостоены Нобелевской премии по физике (2010) за «передовые опыты с двумерным материалом — графеном».

[3] Р. Смолли, сэр Х. Кротo и Р. Кёрл — лауреаты Нобелевской премии по химии (1996) «за открытие фуллеренов».

зования и разрушения горных массивов, дрейфа континентов, порождаются они силами межатомного взаимодействия. Так, темные зерна горной породы прогреваются в летних солнечных лучах на 10 °С выше светлых зерен и потому испытывают большее тепловое расширение, что влечет за собой появление микротрещин на границах зерен плотной породы. Вода, попавшая в трещину, зимой замерзает и расширяет ее, поскольку сквозь кристаллическую структуру льда проходят сквозные каналы атомного масштаба, а это увеличивает объем воды при ее кристаллизации. Урал не стал бы таким полуразрушенным горным хребтом, не будь воды в атмосфере Земли и вездесущего термического расширения.

Катастрофические извержения вулканов происходят по той причине, что где-то в недрах планеты оказался избыток теплоты, расстояния между атомами увеличились на несколько процентов, и вещество расплавилось. Образовавшаяся магма отжимается силами литостатического давления к поверхности, освободившиеся из вещества газы выбивают пробку, закупорившую жерло вулкана при затухании предыдущего извержения, или прорывает новое жерло, факел горящих газов и раскаленных лохматых «бомб» устремляется на высоту сотен метров.

**Загадка консолидации горных пород под давлением.** Под влиянием давления в 1 кбар происходит консолидация горных пород, в них закрываются полости, трещины и микротрещины, породы становятся непроницаемыми для флюидов (перегретой смеси газа и жидкости). А вместе с прекращением циркуляции флюидов сквозь породы должна была бы исчезнуть и возможность отложения из этих перегретых газов при благоприятных условиях тех или иных химических элементов, нередко полезных ископаемых. Однако в природе наблюдается иное.

В земной коре давление в 1 кбар достигается на глубине порядка 4 км, и потому именно здесь можно было бы ожидать полной консолидации пород и прекращения циркуляции по ним перегретых газов. Но изучение кернов Кольской сверхглубокой скважины выявило свидетельства многократного растрескивания пород и последующего залечивания возникающих микротрещин минерализующими растворами, по крайней мере до максимальной глубины бурения (12 км). Причины подобного несоответствия теории и реальности раскрываются при анализе кристаллического строения и физических свойств минералов, слагающих приповерхностные зоны планеты. Для того чтобы освоить эту информацию, необходимы знания, содержащиеся в первых девяти главах настоящего учебника. И лишь затем можно будет продолжить знакомство с данной проблематикой в разделе 10.2.6. Там же (разд. 10.2.7) ставится вопрос о том, что преобладает в недрах Земли в условиях повышения с глубиной температуры и давления — термическое расширение или барическое сжатие планеты. Но прежде всего необходимо понять, что представляют собой кристаллы, почему они образуются и как широко распространены кристаллические вещества в различных земных оболочках.

## 1.2. ЧТО ТАКОЕ КРИСТАЛЛ

Опустим древние легенды о льде и кварце, о целебных свойствах ограненных природой камней и начнем с XX в. — века рентгеновской кристаллографии.

> Основной характерной чертой кристалла является трехмерно-периодическое ***решетчатое строение***.

Это положение приводит к фундаментальному понятию кристаллической структуры.

> Трехмерно-периодическая совокупность химически связанных атомов, которая соответствует симметрии кристалла, представляет собой ***кристаллическую структуру***.

Количество атомов в кристалле так велико, что кристаллическую структуру можно считать бесконечной. Наименьшая представительная часть структуры выделяется элементарной ячейкой — параллелепипедом Браве. Симметрия кристалла, параметры элементарной ячейки, ее содержимое (все атомы, входящие в элементарную ячейку), координаты и параметры смещения независимых атомов представляют собой основную характеристику структуры кристаллов.

Более строгое, химически обоснованное понимание кристаллической структуры подразумевает также учет характера химической связи между атомами. Следствием решетчатого строения кристаллических веществ является наличие в них не только *ближнего*, но и *дальнего порядка*.

Кристаллическая структура вещества определяет его свойства.

> Наукой о связи химического состава, кристаллического строения и свойств вещества является ***кристаллохимия***.

Время вносит поправки в наши устоявшиеся взгляды. Так, в XXI в. квазикристаллы, открытые *Д. Шехтманом* (*D. Shechtman*)[4] в 1984 г., были отнесены к кристаллическим веществам [14]. Примечательно, что квазикристаллы содержат оси симметрии пятого, седьмого и более высоких порядков. И теперь, для того чтобы говорить о кристаллах, нам следует пересмотреть свои взгляды, казалось бы, на неотъемлемые и незыблемые черты кристалла, а именно на решетчатое строение и дальний порядок.

> Дальний порядок проявляют также ***квазикристаллы***, но они лишены трансляционной компоненты[5].

[4] Д. Шехтман был удостоен Нобелевской премии по химии (2011) «за открытие квазикристаллов».

[5] Уточненное определение кристаллов дано на сайте Международного союза Кристаллографов (*International Union of Crystallography* (*IUCr*). URL: http://www.iucr.org/

Под ***веществами*** понимаются простые вещества (в природе — самородные элементы), химические соединения и твердые растворы — растворы примесных химических элементов в решетке основной кристаллической фазы. Чистые вещества реально, по-видимому, не существуют. Минералы, материалы и даже «особо чистые» химические реактивы являются в той или иной степени твердыми растворами.

Для плодотворного использования понятия ***твердый раствор*** необходимо иметь критерии выделения индивидуальных фаз среди многообразия реально существующих твердых растворов. Такие критерии естественно проявляются в случае кристаллических веществ. Поэтому ***минеральными видами*** в настоящее время называют лишь кристаллические вещества. Например, лед — минеральный вид (точнее, несколько минеральных видов в соответствии с количеством известных полиморфных модификаций льда), а вода к таковым в настоящее время не относится, так же как не являются минеральными видами (или их смесью) нефти, газы, вулканические стекла и другие некристаллические природные вещества.

В ***газе*** или ***жидкости*** частицы перемещаются поступательно (хотя и хаотично) и могут далеко уйти от некоего «исходного» положения. Кристаллы же — твердые тела, а в ***твердом теле*** атомы, ионы, молекулы, комплексы не совершают поступательного теплового движения. Частицы в твердом теле колеблются относительно положений равновесия, нередко они осуществляют перескоки из одного положения равновесия в другое, а при относительно высоких температурах (обычно вблизи точки плавления вещества) атомы и молекулы могут вращаться вокруг своих осей или центральных точек.

Твердыми ***аморфными телами*** кристаллохимия непосредственно не занимается. Аморфные тела, полученные путем быстрого охлаждения расплава, называют ***стеклами***. Так, оконные и вулканические стекла аморфны. В твердых аморфных телах имеется ***ближний порядок*** в расположении атомов и молекул, т. е. существуют небольшие, достаточно жесткие и стабильные группы атомов — комплексы. Комплексы располагаются неупорядоченно относительно друг друга, поэтому ***дальний порядок*** в строении аморфных тел отсутствует или проявляется лишь статистически, например через средние межатомные расстояния. Таким образом, отличительной чертой аморфного состояния является отсутствие дальнего порядка в расположении атомов и молекул. Отсюда следует обобщенное определение кристаллического вещества.

> Вещество называется ***кристаллическим***, если в нем помимо ближнего порядка проявляется и дальний порядок.

Что же касается основного предмета нашего рассмотрения, то можно использовать предельно лаконичную формулировку.

> ***Кристаллохимия*** *— наука о кристаллических структурах.*

А после расшифровки кристаллической структуры, т. е. определения положения атомов (их координат) относительно друг друга, появляется возможность использовать эту информацию для понимания атомного и молекулярного строения газов, жидкостей (включая расплавы), стекол и других аморфных сред, из которых образовались данные кристаллические вещества.

## 1.3. ПОЧЕМУ ОБРАЗУЮТСЯ КРИСТАЛЛЫ

Кристаллическое состояние вещества можно назвать самым загадочным. Во-первых, оно упорядоченно: атомы выстроены в ряды, ряды атомов — в плоскости, а атомные плоскости заполняют трехмерное пространство (см. рис. 2.9).

Весь наш жизненный опыт показывает, что для достижения порядка необходимо затратить энергию. Например, чтобы столы и стулья в аудитории стояли рядами, кто-то должен расставить их таким образом, затратив на это энергию. Кристаллы же растут сами по себе: из магмы, водных растворов, из газовой фазы, другой твердой фазы и т. п. Более того, образуясь, кристаллы выделяют энергию. Можно вспомнить реку, например Неву. Осенью, когда вода покрывается льдом, на набережной обычно теплее, чем вдали от нее, поскольку кристаллизация сопровождается высвобождением энергии. Весной, напротив, во время ледохода, от Невы веет прохладой — это лед, плавясь, поглощает энергию.

Во-вторых, загадочным является то, что при кристаллизации вещество упорядочивается самопроизвольно. Почему образуется кристаллическое вещество? В общих чертах можно сказать так. Силы межатомного взаимодействия короткодействующие. В результате проявления этих сил в веществе выделяется малый объем, в котором достигается энергетически оптимальное расположение слагающих вещество атомов. В бесконечной системе образуется множество таких группировок атомов. Если эти группировки ориентированы хаотически, т. е. образуется аморфное тело, то на границах группировок атомы одного химического элемента оказываются в различном окружении, а это энергетически невыгодно. Если же поставить условие, чтобы все атомы одного химического элемента в данном соединении имели по возможности одинаковое окружение, то простейшим решением окажется их трехмерно-периодическое расположение — кристаллическая решетка.

> Иными словами, кристаллы образуются по той причине, что атомы одного и того же химического элемента стремятся иметь одинаковое окружение, оптимальное при данных физико-химических условиях.

В результате кристаллическое состояние оказывается наиболее термодинамически выгодным, т. е. вещество в кристаллическом состоянии обладает в данных условиях наименьшей свободной энергией Гиббса.

## 1.4. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Мелкокристаллические и поликристаллические образования окружают нас повсюду. Мы живем на кристаллах (почва, гранит, мрамор и другие горные породы), едим кристаллы (сахар, соль) и сами частично состоим из кристаллов (апатит костной ткани, парафины мозга, камни в почках, печени, желчном пузыре и т. п.).

Нас окружают атмосфера, гидросфера — газ и вода, которые не кристалличны. Но снег и лед — кристаллы, так же как азот ниже –210 °C, кислород ниже –219 °C, водород ниже –259 °C, гелий ниже –272 °C. Биосфера, т. е. растения, животный мир и иные формы жизни, в основном не кристалличны. Белки и аминокислоты, передающие информацию о наших наследственных признаках, также можно, выделив из организма, закристаллизовать и исследовать их кристаллическое строение. Эффузивные горные породы, образовавшиеся на поверхности Земли в результате быстрого остывания излившейся магмы, обычно представляют собой вулканическое стекло. Расплавленное вещество магматических очагов и гидротермальные растворы в земной коре не кристалличны.

Попытаемся оценить долю кристаллического вещества в газообразной, жидкой и твердых оболочках Земли. Газ легкий и быстро разреживается при удалении от поверхности планеты. Гидросфера и биосфера — тонкие поверхностные оболочки. Гидротермальные растворы характерны для приповерхностных зон Земли, где сохраняются трещины или микротрещины для их размещения и циркуляции. Как уже говорилось, нижняя граница закрытия пор оценивается приблизительно в 4 км, термическое и барическое разуплотнение горных пород смещает эту границу на десяток километров вглубь. Магматические очаги, как показывает сейсмика, являются весьма небольшими, нередко линзообразными. А что же представляет собой остальное вещество Земли?

Рентгенограмма почвы свидетельствует о том, что она в основном кристаллична и состоит из мелких глинистых частиц, а также крупинок основных породообразующих минералов. Земная кора почти полностью сложена кристаллическими горными породами, содержащими полевые шпаты, кварц, пироксены, амфиболы, слюды и еще многие минералы, из которых в настоящее время известны более пяти тысяч видов. Вещество верхней мантии менее многообразно: под действием высоких давлений и температур отсюда вытесняются водные минералы и фазы ажурного строения, породообразующими становятся в основном минералы групп оливина, граната и пироксенов. В нижней мантии предположительно преобладают оксиды изометричного строения, такие как стишовит $SiO_2$, фазы структурного типа периклаза MgO, перовскита $CaTiO_3$ или иных двойных оксидов. В любом случае основным кристаллохимическим преобразованием вещества в нижней мантии под действием сверхвысоких давлений оказывается увеличение координационного числа кремния с 4 (тетраэдр $[SiO_4]$) до 6 (октаэдр $[SiO_6]$). На границе мантии и ядра поперечные сейсмические волны поглощаются веществом внешнего ядра, свидетельствуя о его своеобразном жидком состоянии. Однако внутреннее ядро вновь оказывается кристаллическим, сложенным предположительно фазой ε-(Fe,Ni).

Радиус ядра Земли равен 3470 км. Если пренебречь относительно небольшим кристаллическим внутренним ядром, то можно сказать, что некристаллическое ядро составляет $^1/_7$ долю от объема каменного кристаллического шара радиусом 6371 км.

Итак, Земля — кристаллическая планета, однако большинство кристаллических зерен не ограничены: они либо мешают друг другу ограняться в процессе образования поликристаллического агрегата, либо лишаются граней при последующем воздействии водных потоков, ветров и иных сил зоны выветривания. Да огранка и не является ключевой особенностью кристаллов: грани лишь отражают регулярность внутреннего строения кристаллического вещества.

Упорядоченное, регулярное внутреннее строение кристаллов оказывается не только наиболее характерной чертой кристаллического состояния, но, пожалуй, и самым красивым проявлением природы вещества.

## 1.5. ВЕК КЛАССИЧЕСКОЙ (ДОРЕНТГЕНОВСКОЙ) КРИСТАЛЛОГРАФИИ

Наивный период в развитии учения о внутреннем строении вещества овеян легендами и отмечен именами Демокрита, Эпикура, Кеплера, Гука, Ньютона и многих других выдающихся мыслителей и ученых. Для знакомства с этапом становления этой науки можно рекомендовать учебник *В. С. Урусова* «Теоретическая кристаллохимия». Мы же начнем изложение с того момента, когда минералог, основатель кристаллографии аббат *Р.-Ж. Гаюи*[6] (*R. J. Haüy* (1743–1822), Франция) пришел к выводу о наличии в каждом кристалле совокупности маленьких параллелепипедов, равных между собой, сложенных по целым граням и целиком заполняющих его пространство [15][7]. Тем самым был намечен путь для последующего создания теории решетчатого строения кристаллов.

Крупнейший историк кристаллографии *И. И. Шафрановский* (1907–1993, Россия) в своей «Истории кристаллографии. XIX век» назвал XIX столетие «веком классической (дорентгеновской) кристаллографии» [16, с. 3]. К XIX в. относятся такие кардинальные научные достижения, как установление семи кристаллографических систем (сингоний), вывод 32 видов симметрии, 14 трансляционных решеток, 230 пространственных групп симметрии кристаллов и др., — одним словом, всё то, что составляет первооснову современной науки о кристаллах. Более позднему, рентгеновскому, периоду развития кристаллографии посвящены исторические очерки [17; 18], хотя и в них упоминаются открытия XIX в. Обратимся к этим историческим событиям.

**Семь сингоний.** *Х. Вейс* (*H. Weiss* (1780–1856), Германия) опубликовал в 1818 г. статью, где сообщил об установлении семи кристаллографических систем, которыми мы пользуемся до сих пор, изменив лишь их названия: кубической, гекса-

[6] Более точное произношение — «Аюи», однако в России его традиционно называют «Гаюи».

[7] Всякий раз, когда это возможно, даются ссылки на переведенные на русский язык работы классиков, в которых можно найти упоминание оригинальных работ того времени.

гональной, тетрагональной, тригональной, ромбической, моноклинной, триклинной. Впрочем, приоритет Вейса в открытии семи сингоний не является бесспорным.

*Ф. Моос* (*F. Moos* (1773–1839), Германия) широко известен как создатель 10-балльной шкалы твердости. В кристаллографию он привнес семь сингоний, излагая в своих лекциях по минералогии систематику кристаллов минералов.

И. И. Шафрановский пишет: «Первооткрывателями кристаллических систем можно считать одновременно Вейса и Мооса, которые, очевидно, независимо друг от друга установили семь ныне общепринятых кристаллографических систем (сингоний)» [16, с. 37].

Примечательно, что ни Вейс, ни Моос не использовали представлений о симметрии, поскольку последние еще не были созданы. На раннем (дорентгеновском) этапе развития кристаллографии симметрия кристаллов изучалась на основании результатов гониометрических измерений углов между гранями кристаллов.

**Закон постоянства углов. Стереографическое проектирование.** Что же позволяет изучать симметрию кристаллов всего лишь по их огранке? Ответ на этот вопрос дает ***закон Стенона — Роме де Лиля***[8].

> Углы между соответственными гранями (и ребрами) у всех кристаллов одного и того же состава и строения при одинаковых условиях постоянны.

Измерив углы между гранями кристаллического многогранника и обнаружив среди них равные, можно сделать заключение о симметрии кристалла. Именно такой путь долгое время оставался основным в изучении этой характеристики кристаллов. Углы измерялись угломерными приборами — *гониометрами*. Измерения заносились в справочники, по которым осуществляли также диагностику кристаллов. Естественно, что для гониометрических исследований пригодны лишь ограненные кристаллы.

Открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах дало новые возможности в измерении углов. Дифракция позволила определять углы между любыми плоскостями атомов (а не только теми, которые проявились в виде граней) на бесформенном микроскопическом кристалле. Родился новый метод исследования кристаллов — *рентгенография*, — который можно назвать также *рентгеновской гониометрией*. В настоящее время рентгенография является одним из совершеннейших методов изучения симметрии кристаллических материалов и их фазового состояния, она широко применяется во многих областях естествознания.

Закон постоянства углов показывает, что углы между гранями и ребрами являются важнейшими характеристиками внешнего облика и симметрии кристаллов. Могут изменяться количество граней кристаллического многогранника, их форма, размер и габитус кристалла в целом, но углы между соответственными

[8] *Николай Стенон* (*Нильс Стенсен*, дат. *Niels Stensen*, англ. *Nicolas Steno*, лат. *Nicolaus Stenonis*, итал. *Niccolò Stenone* (1638–1686), Дания), *Жан Батист Луи Роме-де-Лиль* (*Jean-Baptiste Romé de Lisle* (1736–1790), Франция).

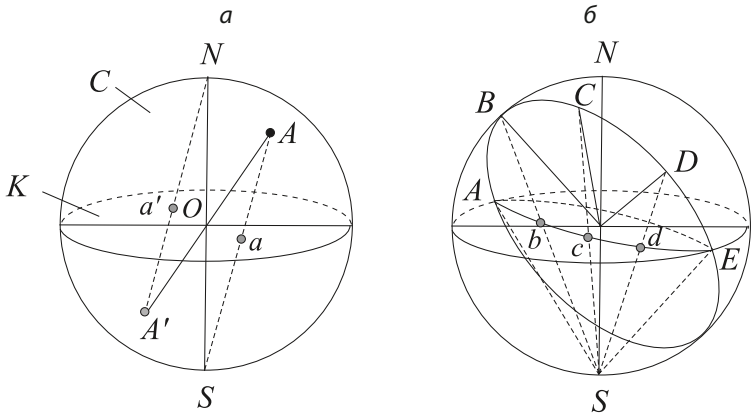



*Рис. 1.2.* Построение стереографической проекции прямой линии (*а*) и плоскости (*б*) [19]

гранями остаются постоянными. По этой причине в кристаллографии широко используются способы проектирования кристаллов, отражающие их угловые характеристики и не чувствительные к линейным параметрам. Таким является ***стереографическое проектирование***, которое излагается здесь в соответствии с работой [19].

На рисунке 1.2, *а* показано построение стереографической проекции прямой линии. Элементами проектирования являются: сфера проекции *C* с центром в точке *O* — центре проекции, центральное сечение сферы — круг проекции *K*, ось проекции *NS*, проходящая через центр перпендикулярно кругу проекции и пересекающая сферу в точках *N* и *S* — полюсах проекции.

Проектирование осуществляется на круг проекции. Для этого проектируемую прямую переносят параллельно себе так, чтобы она прошла через центр проекции (если она не проходит через него) и в этом положении точку *A* (точку пересечения прямой со сферой) соединяют лучом *AS* с удаленным полюсом. За проекцию принимают точку *a* — точку пересечения луча *AS* с кругом проекции.

Прямая линия имеет два противоположных направления (полюса), каждое из которых проектируется в виде точки. Таким образом, стереографической проекцией направления является точка на круге проекций, проекцией прямой линии — две точки. Чтобы различать проекции направлений, идущих вверх и вниз от круга проекций, их можно обозначать разными значками, например точками — верхние направления, кружками — нижние.

Стереографическое проектирование прямой линии лежит и в основе проектирования плоскости (рис. 1.2, *б*). Плоскость переносят параллельно себе так, чтобы она прошла через центр проекции (если она не проходит через него). В результате полуплоскость, лежащая выше круга проекций, пересекает сферу проектирования по дуге *ABCDE*. Представляя плоскость как совокупность прямых, проходящих через центр (напр., *OA*, *OB*, *OC* и т. д.), проектируют каждую прямую отдельно. В итоге получают на круге проекции дугу-меридиан *AbcdE* — стереографическую проекцию верхней полуплоскости. Нижняя полуплоскость проектируется аналогичным образом с использованием полюса *N*.

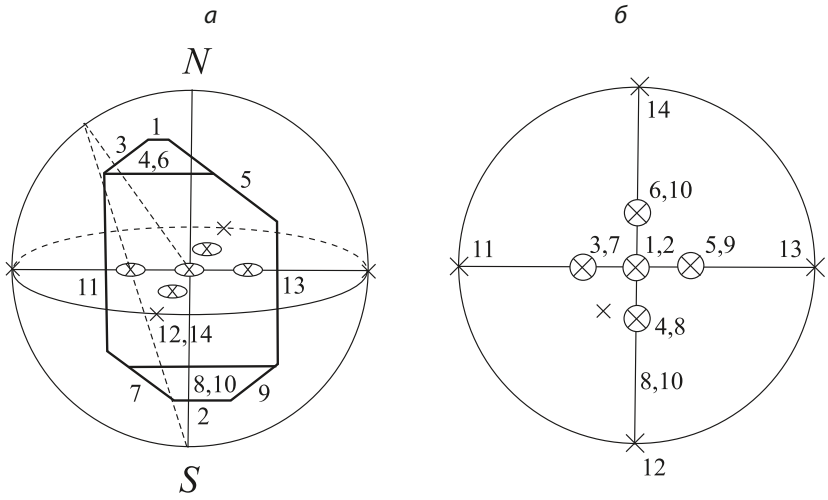



*Рис. 1.3.* Гномостереографическое проектирование граней:
*а* — построение проекции грани 3 монокристалла везувиана; *б* — проекция граней кристалла везувиана [19]

Стереографическое проектирование используется для получения проекций элементов симметрии. При этом проекцией каждой оси симметрии являются две точки на круге проекций, проекцией плоскости симметрии — дуга-меридиан, которая вырождается в прямую линию в случае вертикальных плоскостей (параллельных оси *NS*). Такие проекции позволяют наглядно представлять повороты вокруг оси симметрии, которая на проекции становится точкой, и отражения в плоскости симметрии (на проекции — линия).

Однако при построении проекций граней кристаллов стереографическое проектирование оказывается избыточным. Десяткам граней кристаллического многогранника соответствовали бы десятки дуг на круге проекций, перегружая его и затрудняя анализ. В то же время ориентировка плоскости в пространстве определяется ориентировкой нормали к плоскости. По этим соображениям за проекцию грани кристалла принимается стереографическая проекция ее нормали, проведенной из центра проекции (напр., грань 3 на рис. 1.3, *а*). Такая проекция плоскости называется *гномостереографической*. Она используется для получения проекций граней кристаллов в гониометрии и при проектировании любых атомных плоскостей в рентгеновской гониометрии. Условимся верхние грани обозначать крестиками, а нижние — ноликами.

На рисунке 1.3, *а* схематически показана огранка кристалла везувиана и некоторые элементы проектирования, а на рисунке 1.3, *б* приведена гномостереографическая проекция граней этого кристалла, совмещенная с плоскостью чертежа. Подчеркнем, что проекция выявляет более высокую тетрагональную симметрию везувиана, чем можно предположить по его внешнему виду.

**32 вида симметрии (точечных групп)**. Как пишет И. И. Шафрановский [16, с. 109], *И. Гессель* (*J. Hessel* (1796–1872), Германия) уже в 1830 г. опубликовал трактат, в котором дал безошибочный вывод законов конечной симметрии. Однако его вывод не был замечен.

В 1849 г. *О. Браве* (*O. Bravais* (1811–1863), Франция) осуществил новый вывод законов симметрии для конечных фигур [20]. И хотя Браве упустил из вида инверсионные оси симметрии, именно его вывод был принят современниками.

В 1867 г. на страницах «Записок Петербургского минералогического общества» увидела свет работа *А. В. Гадолина* (1828–1892, Россия) «Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала». Это стало крупным событием в развитии отечественной кристаллографии.

И. И. Шафрановский пишет: «Тихий, скромный, несколько старомодный в жизни, но далеко опередивший свое время в научном творчестве, И. Гессель пережил и триумф О. Браве, и успехи А. В. Гадолина. <…> Лишь в 1890 г. Л. Зонке заново открывает забытые работы И. Гесселя и воздает должное его достижениям. "В это время — по грустному замечанию Е. С. Фёдорова — кости Гесселя давно успели рассыпаться и истлеть в могиле"» [16, с. 122].

**14 кристаллических решеток.** *Г. Делафос* (*G. Delafosse* (1796–1878), Франция), ученик Гаюи, заменив параллелепипеды-молекулы Гаюи их центральными точками, пришел к понятию ***кристаллической решетки*** и ввел этот термин в науку. Молекулы у него уже не обязательно заполняют всё пространство кристалла. А молекулам Гаюи он приписывает роль наименьшего параллелепипеда — элементарной ячейки, как мы говорим сейчас. Его изображения кристаллических решеток выглядят вполне современно (см. [16, с. 143]).

Наиболее приблизился к выводу типов решеток в 1835 г. *М. Л. Франкенгейм* (*M. L. Frankenheim* (1801–1869), Германия). Правда, он дважды учел одну и ту же моноклинную решетку и решил, что общее число типов равно 15.

О. Браве получил высшее математическое образование в Парижской политехнической школе и стал одним из наиболее крупных основоположников теории строения кристаллов. В 1850 г. в «Мемуарах о системах точек, правильно расположенных на плоскости или в пространстве» [20], он дал классический вывод 14 типов кристаллических решеток. «Мемуары» были опубликованы после смерти Браве в 1866 г. Заканчивая их, Браве выразил надежду на то, что, хотя его работа имеет умозрительный характер, она будет служить для раскрытия конкретных свойств кристаллов. В частности, Браве ввел понятие ***ретикулярной плотности грани*** для обозначения среднего числа узлов, содержащихся на ее поверхности, и использовал это понятие для объяснения спайности кристаллов и их огранки (***закон Браве***).

Кристаллы покрываются гранями с наибольшей ретикулярной плотностью.

Браве исправил ошибку Франкенгейма, но последний вывел решетки на 15 лет раньше. Более того, именно Франкенгейму принадлежит принципиальное решение о выборе центрированной ячейки, если именно она отражает симметрию кристалла, даже в случае, когда ее объем не минимален. По прошествии полутора столетий следует отметить вклад обоих ученых в вывод всех возможных типов кристаллических решеток.

**От кристаллических решеток к пространственным группам симметрии кристаллов.** Создание учения о кристаллических решетках явилось крупным теоретическим достижением в изучении внутреннего строения вещества. Но сохранялись несоответствия между теорией (математикой) и наблюдениями (физическими свойствами кристаллов). В частности, решетки, как совокупность геометрических точек, всегда являются центросимметричными, т. е. не обладают полярными направлениями, с которыми могли бы совпадать электрические оси кристаллов с разноименно заряженными полюсами (например, в турмалине). Необъяснимым оставалось и существование энантиоморфных разновидностей одного и того же кристаллического вещества с противоположными направлениями вращения плоскости поляризации (кварц и др.).

Кроме того, встречало возражения представление Браве о том, что одинаковые атомы в кристалле связаны только трансляциями, т. е. решетка и есть кристаллическая структура. Одним из оппонентов Браве в этом был физик-теоретик *Л. Зонке* (*L. Sohncke* (1842–1897), Германия). Он писал: «Сомнительно… чтобы всем кристаллам без исключения… можно было приписывать структуру в виде решетки» (цит. по: [16, с. 160–161]). В качестве иллюстрации Зонке рассматривал одну из предполагавшихся структур, которую сейчас можно представить как графитовый слой атомов углерода (см. рис. 1.1, *а*). Атомы такого слоя разбиваются на две решетки, не связанные между собой трансляциями. Это опровергало теорию Браве, согласно которой решетка и есть структура. Позже Е. С. Фёдоров обобщил наблюдение Зонке, указав, что любая кристаллическая структура может быть представлена в виде серии трансляционно не связанных между собой решеток. Это давало вторую жизнь теории Браве.

К тому времени Зонке ввел понятие ***правильной системы точек***. В такой системе точки связываются между собой не только трансляциями. В этом Зонке оказался последователем *Х. Винера* (*H. Wiener*), который подчеркивал в 1869 г., что «регулярность в расположении одинаковых атомов достигается тогда, когда каждый атом окружен одинаковым образом другими атомами» [16, с. 162]. Это означало, что одинаковой ориентировки одноименных атомов в кристалле не требуется. Зонке назвал тезис Винера первым шагом в сторону от теории Браве.

Следующим шагом мог быть систематический вывод бесконечных правильных систем точек и соответственных симметрийных законов. Первым выполнил такой вывод в 1868–1869 гг. математик *М. Э. К. Жордан* (*M. E. C. Jordan* (1838–1922), Франция). Он добавил к трансляциям повороты, а также совместное действие поворотов и переносов, причем для этой полной совокупности движений (см. разд. 2.1.2) вывел 174 группы не только для прерывных (например, кристаллических), но и для непрерывных систем.

Зонке, как естествоиспытатель, был нацелен на понимание внутреннего строения материи, и прежде всего кристаллов. Поэтому он исключил из вывода Жордана непрерывные системы, не относящиеся к кристаллам, осуществил новый вывод и получил 65 групп прерывных систем, в частности кристаллических веществ. Он опубликовал результаты этих изысканий в 1879 г. в своем главном кристаллографическом труде «Развитие одной теории кристаллической структуры» [21], где

использовал в качестве элементов симметрии структур поворотные оси симметрии, трансляции и их комбинации — винтовые оси симметрии. Перечисленные элементы симметрии в геометрии относят к *движениям*. Таким образом, Л. Зонке вывел все возможные в кристаллах пространственные группы движений, которых оказалось 65.

Зонке, благодаря своему интересу к кристаллам и их физическим свойствам, натолкнулся на интересное открытие *Е. Рейша* (*E. Reisch*), сделанное в 1869 г. Рейш накладывал друг на друга дюжину тонких пластинок двупреломляющей слюды так, что плоскость оптических осей каждой следующей пластинки была повернута относительно предыдущей на 120° в направлении движения часовой стрелки (или против него). Каждая из пластинок в отдельности не вращала плоскость поляризации, но полученные колоды пластинок вращали ее соответственно вправо или влево, подобно правовращающему или левовращающему кварцу.

Именно этот замечательный опыт привел Л. Зонке к мысли о наличии в кристаллической структуре кварца тройных винтовых осей (правых и левых), выводу всех возможных в кристаллических структурах винтовых осей и упомянутому выше выводу 65 групп движений.

**230 пространственных групп симметрии кристаллов.** Зонке впервые осуществил вывод пространственных групп симметрии кристаллов. Он был близок к их полному выводу, но не учел существования в кристаллических структурах плоскостей симметрии и центра инверсии, т. е. ***инверсий*** (см. разд. 2.1.2). И. И. Шафрановский, знаток истории кристаллографии, недоумевал в беседе с одним из авторов данного учебника, С. К. Филатовым: «Почему Зонке упустил плоскости и центр? Непостижимо!» Возможно, введя в науку винтовые оси симметрии, Л. Зонке утратил интерес к данной теме.

В 1890 г. в статье «Симметрия правильных систем фигур» [22], опубликованной в «Записках Петербургского минералогического общества», Е. С. Фёдоров дал полный геометрический вывод 230 пространственных групп симметрии кристаллов (последователи называют их фёдоровскими группами), среди которых были, в частности, и группы Зонке.

В ряде учебников по кристаллографии, в их исторических разделах, помещены портреты великих основателей науки о кристаллах. Во избежание дублирования мы проиллюстрируем портретами лишь историю создания рентгеновской кристаллографии, которая начинается с вывода пространственных групп.

Независимо от Фёдорова пространственные группы вывел А. М. Шёнфлис. В 1891 г. в работе «Кристаллографические системы и кристаллографические структуры» [23] он изложил результаты вывода, выполненного им с использованием теории групп.

Публикациям предшествовала обширная переписка между двумя учеными, в которой были исправлены ошибки, допущенные с обеих сторон. 14 декабря 1891 года Шёнфлис писал Фёдорову: «Высказываю большую радость по поводу совпадения моих воззрений с Вашими собственными… Охотно признаю приоритет за Вами» (цит. по: [16, с. 168]). И еще одна цитата: «Необходимость развивать тео-



*Евграф Степанович Фёдоров* (1853–1919, Россия). Окончил Военно-инженерное училище в Санкт-Петербурге (1872) и Петербургский горный институт (1883). Профессор, заведующий созданной им кафедрой кристаллографии Горного института. Автор современного учения о кристаллическом строении вещества — вывода 230 пространственных групп симметрии кристаллов.



*Артур Моритц Шёнфлис* (*A. M. Schönflies* (1859–1928), Германия). В 1870–1875 гг. учился в Берлинском университете. Математик. Автор современного учения о кристаллическом строении вещества — вывода 230 пространственных групп симметрии кристаллов.

рию Зонке так, как этого требует в строгом смысле слова чистая структурная теория, была впервые выдвинута Е. Фёдоровым» [цит. по: там же].

На фасаде главного здания легендарного Горного института в Санкт-Петербурге немало мраморных мемориальных досок, посвященных великим горнякам, и только один из них назван гениальным — это Е. С. Фёдоров.

## 1.6. РЕНТГЕНОВСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ (КРИСТАЛЛОХИМИЯ)

**Открытие рентгеновских лучей и их дифракции на кристаллах.** Итак, в XIX в. сформировалось представление о трехмерно-периодическом расположении атомов в кристаллах. Но ни атомарное строение, ни периодичность кристаллических веществ не были доказаны экспериментально. Поэтому наряду с атомарной теорией продолжали существовать средневековые представления о веществе как эфире.

Спор мог бы разрешиться в случае обнаружения дифракции света на кристаллах, но явление дифракции не наблюдалось, и теперь понятно почему. Атомы имеют размеры порядка 1 Å (1 Å = 0.1 нм = $10^{-10}$ м), а длина световой волны (3800–7600 Å) в тысячи раз превышает величину периода дифракционной решетки. Требовалось излучение с гораздо меньшей длиной волны, сопоставимой с периодом кристаллической решетки, и подходящее коротковолновое излучение было открыто.

В 1895 г. физик В. К. Рентген исследовал свойства катодных лучей, которые возникают в стеклянных вакуумных трубках, названных катодными трубками. Поток электронов, разгоняемых в электрическом поле, падал на вещество анода. Однажды Рентген увидел свечение экрана, расположенного рядом с трубкой (экран был изготовлен из платиносинеродистого бария). Теперь мы знаем, что катодные лучи — это вырывающиеся из катода электроны; налетая на препятствие (анод), они резко тормозятся, и это приводит к излучению



*Вильгельм Конрад Рентген* (*Wilhelm Konrad Röntgen* (1845–1923), Германия). В 1865–1868 гг. учился в Высшей технической школе в Цюрихе. С 1888 г. — профессор Вюрцбургского университета, с 1900 по 1920 г. — Мюнхенского университета. Первооткрыватель неизвестного ранее рода лучей. Первым в истории удостоен Нобелевской премии по физике (1901) «в знак признания необычайно важных заслуг перед наукой, выразившихся в открытии удивительных лучей, названных впоследствии в его честь».

электромагнитных волн, частота которых значительно больше, чем у волн оптического диапазона. Оказалось, что быстро летящие электроны выбивают из анода новый род электромагнитного излучения, которое Рентген назвал Х-лучами, а мы называем рентгеновскими лучами [24; 25].

Сразу же были предприняты попытки наблюдения дифракции рентгеновских лучей на решетках, нанесенных на стекло. Но и эти попытки оказались неудачными, на этот раз, как мы можем теперь сказать, по той причине, что длина волны используемого излучения (~1 Å) была много меньше периода решетки, нацарапанной на стекле (тысячи ангстремов).

Открытие рентгеновских лучей всколыхнуло современников. Одна за другой рождались гипотезы использования проникающей способности Х-лучей, иногда серьезные, иногда курьезные, вплоть до просвечивания платьев актрис на театральной сцене. Но большое видится издалека, и потребовалось столетие для того, чтобы оценить масштабы открытия. Вот как оно видится из нашего, XXI, века:

«Первооткрыватель нового рода лучей, Вильгельм Конрад Рентген, подарил в 1895 году свое открытие людям, когда отказался его патентовать. Вряд ли когда-либо еще человечество получало такой ценный подарок.



*Макс фон Лауэ* (*Max von Laue* (1879–1960), Германия). Учился в университетах Геттингена, Мюнхена и Берлина. Приват-доцент Мюнхенского университета. Создатель рентгеновской кристаллографии: предсказал дифракцию рентгеновских лучей на кристаллах, разработал теорию дифракции. Лауреат Нобелевской премии по физике (1914) «за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах».

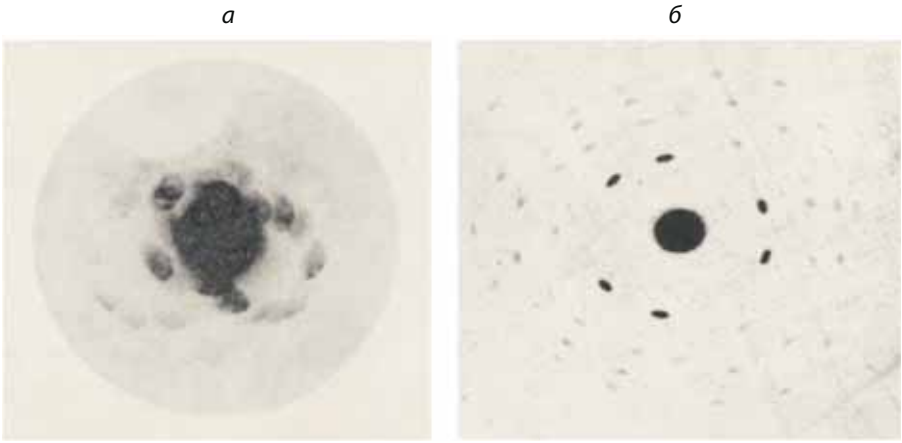



*Рис. 1.4.* Первые лауэграммы:
*а* — неориентированная лауэграмма, медный купорос; *б* — ось третьего порядка вдоль первичного пучка, сфалерит

До начала двадцатого века основным методом фазового анализа вещества была кристаллооптика, в связи с чем фактически каждая естественнонаучная лаборатория была оснащена поляризационным микроскопом. Ситуация изменилась с открытием в 1912 году дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, когда более мощным методом идентификации фаз стал рентгенофазовый анализ, а на смену оптическому микроскопу пришел рентгеновский дифрактометр.

Не менее важным оказался новый, пришедший с рентгеновскими лучами, метод определения элементного химического состава вещества — рентгеноспектральный анализ. <…> И наконец, невозможно переоценить роль рентгеноструктурного анализа как метода определения атомно-молекулярного строения кристаллических веществ. Выполненные с 1913 года полмиллиона расшифровок и уточнений кристаллических структур органических и неорганических соединений создали фундаментальную основу для современного естествознания и позволили науке достойно вступить в третье тысячелетие» [26, с. 134].

Тем временем попытки осуществить дифракцию на кристаллах продолжались. В 1912 г. физик-теоретик М. Лауэ предложил использовать соразмерность длины волны рентгеновского излучения (предположительно 1 Å) и периода кристаллической решетки (также порядка 1 Å) для обнаружения дифракции рентгеновских лучей на пространственной решетке кристалла [2; 3]. Опыт успешно осуществили в 1912 г. два молодых сотрудника *В. Фридрих* (*W. Friedrich*) и *П. Книппинг* (*P. Knipping*). Первая слабая дифракционная картина (лауэграмма на рис. 1.4, *а*) была получена от неориентированного монокристалла моноклинного медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, после чего был рентгенографирован кубический кристалл сфалерита ZnS, который дал интенсивную картину (рис. 1.4, *б*).

Так были решены два кардинальных вопроса естествознания: о природе рентгеновского излучения (волны или корпускулы) и о строении кристалличе-

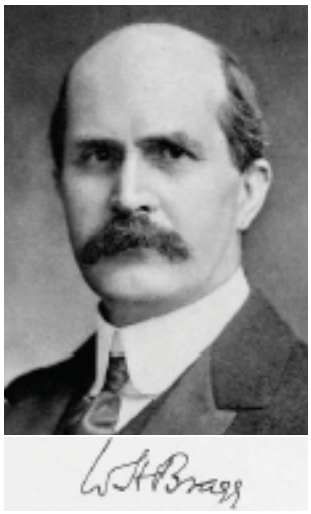
ского вещества (периодичны кристаллы или нет). Первая же рентгенограмма показала, что кристаллы периодичны и периоды повторяемости в них сопоставимы с длиной волны рентгеновского излучения. Сложившиеся к тому времени представления о длине волны рентгеновских лучей и размерах атомов (оба размера — порядка 1 Å) свидетельствовали о том, что кристаллы периодичны на атомном уровне.

**Первая расшифровка кристаллической структуры.** Лауэ разработал теорию дифракции рентгеновских лучей, согласно которой узлы решетки, возбуждаемые первичными рентгеновскими лучами, становятся центрами колебаний. Испускаемые этими узлами волны интерферируют, и по определенным направлениям распространяются дифракционные лучи, оставляя следы на снимках рентгенограммы. Формулы, выведенные Лауэ, связывают направления дифракции лучей с параметрами решетки.

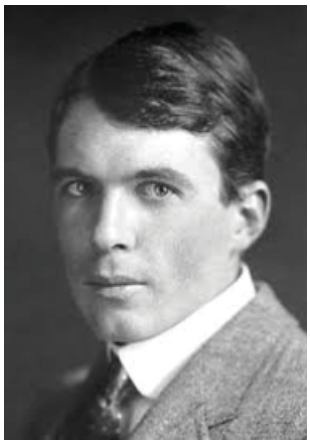
Но предпринятая Лауэ попытка определения структуры сфалерита ZnS оказалась неудачной, так как он не знал пространственной (фёдоровской) группы сфалерита и приписал его решетке тип *P* вместо *F*. На поприще определения кристаллических структур успех сопутствовал У. Г. и У. Л. Брэггам [4–8].

У. Г. Брэгг и его сын, студент Кембриджа У. Л. Брэгг, в том же 1912 г. повторили опыты по дифракции рентгеновских лучей. В 1913 г. У. Г. Брэгг закончил создание ионизационного спектрометра (сейчас мы сказали бы — первого в мире рентгеновского дифрактометра), который позволял с высокой точностью измерять направление и интенсивность дифракционных лучей.

«Мой отец, — вспоминал позже У. Л. Брэгг, — в первую очередь интересовался Х-лучами, а не кристаллами и передал определение кристаллической структуры мне» (цит. по: [27, с. 105]). И далее: «Спектрометр Х-лучей открыл новый мир. Он оказался более мощным средством анализа кристаллической структуры, чем фотографии Лауэ. <…> Это было подобно золотой россыпи с разбросанными самородками, ожидавшими, чтобы их подобрали. На этом этапе отец и я объединили силы и неистово работали все лето 1913 года… Это было восхитительное время, когда мы трудились ежедневно до глубокой ночи, из-



*Сэр Уильям Герберт Брэгг* (*sir William Henry Bragg* (1862–1942), Англия). Окончил Кембриджский университет. Крупный физик, сторонник корпускулярной природы рентгеновского излучения. Создатель рентгеновской кристаллографии — разработал и сконструировал первый рентгеновский дифрактометр, на котором им и Л. Брэггом впервые в истории человечества были расшифрованы кристаллические структуры. Лауреат Нобелевской премии по физике (1915) «за заслуги в исследовании кристаллической структуры посредством рентгеновских лучей».



*Сэр Уильям Лоуренс Брэгг* (*sir William Lawrence Bragg* (1890–1971), Англия). Учился в Аделаидском (Австралия) и Кембриджском университетах. Впервые вместе с отцом расшифровал на его приборе кристаллические структуры. Лауреат Нобелевской премии по физике (1915) «за заслуги в исследовании кристаллической структуры посредством рентгеновских лучей».

учая новые миры, которые раскрывались перед нами в безмолвной лаборатории» (цит. по: [там же]).

Первой была расшифрована структура галита, NaCl [6]. Справедливости ради следует сказать, что к моменту расшифровки структуры NaCl ее модель уже была гениально предугадана создателем учения о плотнейших упаковках Л. Барлоу [28–30].

**Начало триумфа рентгеноструктурного анализа.** Из того же источника [27] взят перечень первых в истории человечества расшифровок кристаллических структур (табл. 1.1).

Так в 1912 г. с открытием Лауэ—Фридриха—Книппинга и первыми расшифровками кристаллических структур Брэггами закончился дорентгеновский, интуитивный период развития химии и начался период ее передового направления — кристаллохимии.

**«Родившиеся в рубашке».** Аналогично тому, как при гениальном физике-теоретике начала XX в. Брэгге-отце вспыхнула яркая звезда его сына Брэгга младшего, автора первой расшифровки и первых десятков структур силикатов, а потому и создателя кристаллохимии силикатов, на обильных долгожданных результатах рентгеноструктурного анализа, едва зародившись, бурно произросла и расцвела кристаллохимия.

С расшифровками Брэггов начался период стремительного накопления сведений о кристаллических структурах и почти одновременно — период обобщения структурных данных. Кристаллохимия как наука формировалась по мере того, как создавался и совершенствовался ее метод — рентгеноструктурный анализ, развивалось учение о кристаллохимических явлениях (изоморфизм, полиморфизм, морфотропия, изоструктурность, тепловое расширение), формулировались кристаллохимические принципы, выявлялись особенности кристаллохимии неорганических и органических соединений, закладывались основы кристаллохимии высоких температур и давлений. В этой области работали Э. Митчерлих, М. Гольдшмидт, Л. Полинг, Ф. Махачки, У. Л. Брэгг, А. В. Шубников, Ф. Либау, Н. В. Белов, А. И. Китайгородский и тысячи других ученых.

В систематике химических соединений наиболее существенным является разделение их на неорганические и органические вещества, в соответствии

*Таблица 1.1.* **Первые расшифровки кристаллических структур**

| Год | Вещество | Автор | Прибор, метод |
|---|---|---|---|
| 1913 | NaCl, KCl<br>Алмаз<br>ZnS (сфалерит) | У. Л. Брэгг<br>У. Г., У. Л. Брэгги<br>У. Г., У. Л. Брэгги | спектрометр<br>спектрометр<br>спектрометр |
| 1914 | Cu<br>$FeS_2$ (пирит)<br>$CaF_2$ (флюорит) | У. Л. Брэгг<br>У. Л. Брэгг<br>У. Л. Брэгг | спектрометр<br>спектрометр<br>спектрометр |
| 1915 | $CaCO_3$ (кальцит)<br>$Fe_3O_4$ (магнетит) | У. Г. Брэгг<br>У. Г. Брэгг | спектрометр<br>спектрометр |
| 1916 | $TiO_2$ (рутил)<br>$TiO_2$ (анатаз)<br>β-графит | Л. Вегард<br>Л. Вегард<br>П. Дебай, П. Шеррер | спектрометр<br>спектрометр<br>метод порошка |
| 1917 | Li, Na<br>Mg<br>α-графит | А. Халл<br>А. Халл<br>А. Халл | метод порошка<br>метод порошка<br>метод порошка |
| 1918 | Лед | А. Джон | спектрометр |

Составлено по: [27].

с чем развивались неорганическая и органическая кристаллохимия. *Органическая кристаллохимия* посвящена изучению молекулярного и кристаллического строения углеродсодержащих соединений. Число соединений углерода много больше числа соединений, не содержащих углерод. В природе органические вещества широко представлены нефтью, углем, сланцами, парафинами, газами и т. п. Тем не менее органических минеральных видов выделено к настоящему времени немного. По этой причине *кристаллохимия минералов* — это прежде всего *неорганическая кристаллохимия*.

В настоящее время наблюдается вспышка «сверхновой» кристаллохимии — науки о молекулярном и кристаллическом строении высокомолекулярных органических соединений, таких как белки и нуклеиновые кислоты. Принципиально новые возможности расшифровки структур, содержащих тысячи независимых атомов в элементарной ячейке, открывает синхротронное излучение, интенсивность которого существенно превышает интенсивность обычных источников рентгеновских лучей.

Зародившись в начале XX в., к его концу кристаллохимия стала наукой своего века, а сам XX в. может быть назван веком кристаллохимии.

**Образование международного союза кристаллографов.** Почти сразу после открытия дифракции рентгеновских лучей и создания основ рентгеноструктурного анализа начала формироваться международная гильдия кристаллографов, хотя этот процесс надолго затянулся из-за мировых войн. В становление международных отношений между кристаллографами велик был вклад двух знаменитых британских школ, связанных с именем сэра Лоуренса Брэгга, — Королевского института в Лондоне (*Royal Institution of Great Britain*) и Манчестерского университета. Первая неформальная международная встреча

была организована знаменитым немецким физиком и кристаллографом *П. П. Эвальдом* (*P. P. Ewald*) в Германии (1925), следующая — сэром Л. Брэггом в Лондоне (1929). Были образованы национальные кристаллографические и дифракционные общества в Германии (1929), США (1941), Англии (1943), России (1954).

Международный союз кристаллографов (МСК) — *International Union of Crystallography* (*IUCr*) — был создан после Второй мировой войны. В 1946 г. состоялась конференция в Лондоне, основными задачами которой были создание союза кристаллографов, разработка его Устава и издание международного кристаллографического журнала. В состав временного Исполнительного комитета *IUCr* вошли известнейшие кристаллографы из разных стран (имена многих из них встречаются в этом учебнике); его председателем стал *П. П. Эвальд* (*P. P. Ewald*), секретарем — *Р. К. Эванс* (*R. C. Evans*). В 1948 г. в Гарвардском университете на Первой Генеральной ассамблее и первом Конгрессе *IUCr* состоялось официальное открытие Международного союза кристаллографов. М. фон Лауэ был избран Почетным президентом *IUCr* в знак признания «эпохального эксперимента, из которого произошло современное развитие кристаллографии». Первый официально избранный исполнительный комитет представляли: президент сэр Л. Брэгг, вице-президенты *А. Вестгрен и Р. Уайкофф* (*A. Westgren, R. W. G. Wyckoff*), Генеральный секретарь *Р. К. Эванс*, редактор журнала *Acta Crystallographica П. П. Эвальд*, *М. Дж. Бюргер*, *А. Л. Патерсон* (*A. L. Patterson*) и *Дж. Виар* (URL: http://www.iucr.org/iucr/history/early-history).

Хотя А. В. Шубников входил во Временный исполнительный комитет и принимал участие в создании журнала *Acta Crystallographica* и *IUCr*, оформление членства советских кристаллографов затянулось на несколько лет. Официальное вступление советских кристаллографов в *IUCr* состоялось на Генеральной ассамблее *IUCr*, приуроченной к III Международному конгрессу кристаллографов (Париж, 1954). Российское членство в *IUCr* было оформлено по высшей (пятой) категории (с пятью решающими голосами на Генеральных ассамблеях *IUCr*). В это же время был создан Национальный комитет советских кристаллографов. Его первым председателем стал Н. В. Белов, который оставался на этом посту до конца жизни (URL: http://www.crys.ras.ru/rncc/index.htm).

Международное признание достижений отечественной кристаллохимии произошло, по-видимому, после создания Н. В. Беловым «Кристаллохимии силикатов с крупными катионами» — так называемой «Второй главы кристаллохимии силикатов» (1956). В 1957–1963 гг. Николай Васильевич исполнял обязанности вице-президента Международного союза кристаллографов, а в 1966 г. он избран президентом этого союза.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

*Зоркий П. М.* Очерки истории кристаллохимии // Рос. хим. журнал. 1996. Т. 40, № 3. С. 103–120.

*Манолов К.* Великие химики: в 2 т. Т. 1. / пер. с болг., под ред. Н. М. Раскина. М.: Мир, 1976. 456 с.

*Пущаровский Д. Ю.* Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 222 с.

*Шафрановский И. И.* История кристаллографии. XIX век. Л.: Наука, 1980. 324 с.

*Authier A.* Early Days of X-ray Crystallography. Intern. Union Cryst. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013. 456 p.

*Keen D. A.* Crystallography and physics // Phys. Scr. 2014. Vol. 89, 128003. P. 1–6. DOI: 10.1088/0031-8949/89/12/128003