



**The International Year of Crystallography
in the Priroda magazine**

This educational (popular science) journal has been published by Russian Academy of Sciences since 1912 (priroda in Russian means nature). Its contributors are researchers in various fields (astronomy, physics, chemistry, biology and so on) who tell readers about actual problems in their area and their own results adopting texts for non-professional audience.

In order to highlight the pursuance of IYCr some scientists from A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS have been invited to contribute articles about the history of crystallography research and new results obtained by traditional and new methods.

Prehistory of Institute of Crystallography of the USSR Academy of Sciences

N. M. Shchagina

A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS

The organization by A. V. Shubnikov of an independent crystallography research center in our country began by the establishment of a Crystallography Chair at the Ural Mining Institute of Ekaterinburg University (1920–1924). It was followed by the Mineralogy Museum and Mineralogy Institute of the USSR Acad. Sci. (1925–1932) and later by the Lomonosov Institute of Geochemistry, Mineralogy and Crystallography of USSR Acad. Sci. The most acute struggle (1937) caused by unwillingness of a part of scientific community to separate crystallography from the Earth sciences resulted in creation of the independent Laboratory of Crystallography of the USSR Acad. Sci., a predecessor of the Crystallography Institute. The article is based on Russian Acad. Sci. archive materials.

Priroda, 2014, №1, p. 43–51

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ЗНАКОМАЯ И НЕЗНАКОМАЯ

К Международному году кристаллографии

Наступивший 2014 год ООН объявила по следам событий столетней давности Международным годом кристаллографии. В 1913 г. Лоуренс Брэгг впервые определил пространственное строение вещества: с помощью картины дифракции рентгеновских лучей (лауэграммы) он смог показать, как расположены атомы в щелочно-галогидных изоморфных кубических кристаллах NaCl, KCl, KBr, KI. А его отец, Генри Брэгг, тогда же создал прообраз современных дифрактометров – рентгеновский спектрометр, на котором они вместе расшифровали структуру алмаза.

Относительно места кристаллографии в современной науке существуют различные мнения – выделять ли ее по-прежнему в отдельную дисциплину или считать просто разделом физики твердого тела (точнее, теперь уже физики конденсированных сред). Но в концептуальном плане ее роль не ограничивается развитием структурного анализа и материаловедения. Именно в ней «выкристаллизовались» идеи симметрии, которые сейчас лежат в основе представлений о мироздании. Главным организатором мероприятий тематического года выступает Международный союз кристаллографов. Наши авторы тоже не останутся в стороне – читайте в этом и следующих выпусках журнала как о работах в духе традиционной кристаллографии, так и о исследованиях новыми методами.

Благодарности и поздравления

Друзья кристаллографы,

Позвольте мне на 80-м году жизни обратиться к Вам с глубокой и искренней волнующей просьбой: не вытаскивать из своих рук знамя этой Кристаллографии как самостоятельной науки, не сводимой целиком ни к кристаллофизике, как того хотят некоторые физики, никогда не изучавшие кристаллографию, ни к кристаллохимии, как того хотят некоторые химики, а иногда и сами кристаллографы. В свое время крупнейший кристаллограф Э.С. Федоров

принимал кристаллографию за основу всех наук о неорганической природе. В настоящее время мы видим как наша наука проникает и в ряд наук о живой природе.

Это собрание объединяет всех звезд кристаллографов мира. От нас зависит дальнейшее процветание нашей науки. Давайте же все силы и новые успехи на этом пути

19 VII 66

Послание А.В.Шубникова участникам VII Международного конгресса кристаллографов (Москва, 12—21 июля 1966 г.)

Предыстория Института кристаллографии АН СССР



Н.М.Щагина

Создание нашего института (1943 г.) неразрывно связано с академиком Алексеем Васильевичем Шубниковым, 125-летие которого отмечалось в 2012 г. Организация в Академии наук СССР самостоятельного учреждения кристаллографического профиля была непростой и драматичной, в ее предыстории можно проследить несколько периодов.

Екатеринбургский период (1920—1924)

Свою первую «кристаллографическую ячейку» — кафедру кристаллографии в Уральском горном институте (Екатеринбург) — Шубников организовал с нуля в 1920 г. Горный институт в ранге факультета тогда входил в состав Уральского государственного университета, учрежденного декретом Совета народных комиссаров РСФСР от 19 октября 1920 г. Шубников должен был вести, прежде всего, преподавательскую работу (читать новый курс по кристаллографии) и одновременно «строить» будущую кафедру. Начинать дело пришлось буквально с мебели: своими руками он мастеровил шкафы, стеллажи, столы, табуретки, стулья. Для лекций Алексей Васильевич изготавливал модели кристаллов, наглядные пособия и другой иллюстративный материал, собирал образцы уральских кристаллов



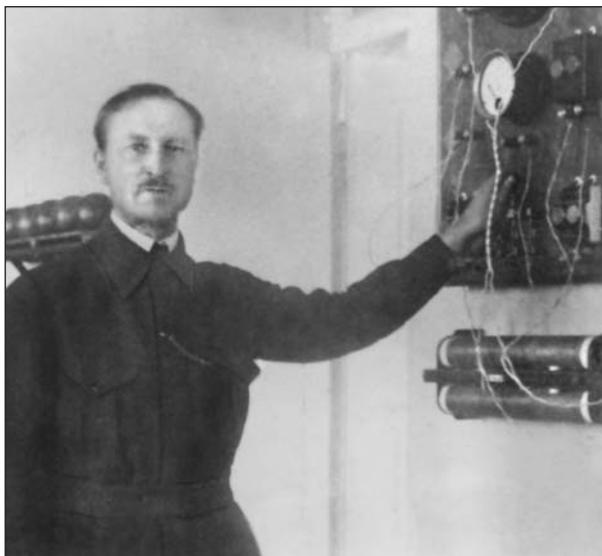
Нина Михайловна Щагина, сотрудник Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН, признанный специалист в области синтеза и получения кристаллов сегнетоэлектриков из водных растворов. В выращенных ею кристаллах гидросульфатов и гидроселенатов цезия была открыта суперпротонная проводимость, это стало основанием для выделения их в новый класс твердых протонных электролитов. В настоящее время область научных интересов — история отечественной кристаллографии.

и создавал приборы для научной работы, которую он интенсивно вел с немногочисленными сотрудниками. Финансирование было скудным в это тревожное время — в стране еще продолжалась Гражданская война.

После боев и ухода белой армии из Екатеринбурга прежнее здание Горного института было разрушено и практически все его оборудование уничтожено. У Шубникова была большая семья (пять человек), но он на протяжении всех пяти лет часто тратил существенную часть своей скромной зарплаты на приобретение на черном рынке приборов и инструментов, необходимых для научной работы.

Екатеринбургский период, который можно назвать «эмбриональным» на пути создания Института кристаллографии, был очень важным [1]. Разного рода трудности, сопровождавшие Алексея Васильевича в этот период, только закаляли его. Он приобрел широкую известность серьезного ученого, великодушного организатора и прекрасного преподавателя, а также популяризатора кристаллографии и науки в целом. Одна из встреч в Екатеринбурге с выдающимся естествоиспытателем академиком А.Е.Ферсманом стала судьбоносной для Шубникова. Ферсман, хорошо знакомый с научными достижениями Алексея Васильевича, высоко ценил эрудицию и неистощимую энергию уральского профессора. Он обсудил с Шубниковым возможность переезда в Ленинград.

© Щагина Н.М., 2014



Шубников в лаборатории на созданной им кафедре кристаллографии в Горном институте Уральского государственного университета. Екатеринбург, 1921 г. «Толстовка» с накладными карманами и поясом шита женой Алексея Васильевича Ольгой Михайловной из плюшевых зеленых занавесок, которые она предусмотрительно захватила из Москвы.

Здесь и далее фотографии из архива Института кристаллографии РАН

Ленинградский период (1925—1934)

В 1925 г. Ферсман приглашает Шубникова переехать в Ленинград для работы в Минералогическом музее* Академии наук, которым тот тогда руководил. Алексей Васильевич снова принимается за создание — теперь уже лаборатории кристаллографии. Началась работа Шубникова в Академии наук СССР, плодотворно продолжавшаяся до конца его жизни.

Состав лаборатории постепенно сформировался из энтузиастов, увлеченных кристаллами и кристаллографией. Вот имена первых учеников

* Минеральный кабинет возник в 1716 г. в составе Кунсткамеры, созданной по указу Петра I (1714). Позже он выделился из Кунсткамеры как Минеральный кабинет академии, в 1836 г. получил название Минералогического музея, который в 1898 г. вместе с другими геологическими собраниями Императорской Санкт-Петербургской академии наук был реорганизован в единый Геологический музей. В 1903 г. на короткое время возродился самостоятельный Минералогический музей им. Петра Великого, который в 1912 г. вошел в состав Геологического и минералогического музея им. Петра Великого. К 200-летию Академии наук в 1925 г. музей был разделен на два самостоятельных — Геологический и Минералогический. В 1956 г. Минералогическому музею АН СССР присвоено имя академика А.Е.Ферсмана. — *Примеч. ред.*



Шубников (сидит в центре) среди сотрудников его кафедры и преподавателей других факультетов Уральского государственного университета. Вторая справа — его жена, минералог О.М.Шубникова. Екатеринбург, 1920-е годы.

Шубникова и сотрудников новой лаборатории: Г.Г.Леммлейн, М.П.Шаскольская, Е.В.Цинзерлинг, Б.В.Витовский, К.А.Драгунов, Б.К.Бруновский. Именно эта группа станет стержнем будущей независимой Лаборатории кристаллографии АН СССР, предшественницы Института кристаллографии АН СССР.

Главным научным направлением созданной лаборатории были работы с природным кварцем. Для радиотехники (в частности, военной) требовались надежные стабилизаторы частот, которые изготавливались из кварца. Отмечу, что Алексей Васильевич одним из первых понял прикладное значение кристаллографии. Были также начаты работы по рентгеноструктурному анализу минералов. Необходимую аппаратуру для этих исследований Шубников приобрел в Берлине в 1927 г., когда был в Германии в научной командировке.

С 1930 г. началось формирование академических геологических институтов в нашей стране. Были организованы пять институтов: Геологический, Петрографический, Палеозоологический, Геохимический и Минералогический (на базе Минералогического музея АН СССР).

В 1932 г. при слиянии Минералогического и Геохимического институтов образуется Институт геохимии, минералогии и кристаллографии АН СССР им.М.В.Ломоносова (ЛИГЕМ или, как его часто для краткости называли, Ломоносовский институт). В названии академического института впервые использован термин «кристаллография», что следует считать признанием кристаллографии как самостоятельного направления научных исследований. Несомненно, это стало возможным благодаря глубокому интересу к этой науке крупнейших ученых дореволюционной эпохи — В.И.Вернадского и А.Е.Ферсмана, возглавлявших тогда ряд важнейших научных направлений в стране.



Сотрудники лаборатории кристаллографии Минералогического музея. В среднем ряду — главная «кварцевая» троица» (ведущие специалисты по кварцу): Е.В.Цинзерлинг, А.В.Шубников, Г.Г.Леммлейн; в нижнем ряду: Л.С.Генералова и М.П.Шаскольская. Ленинград, примерно 1929 г.



Сотрудники Минералогического музея. В первом ряду: А.В.Шубников, Е.Е.Костылева, а также его частые гости: сотрудник кафедры В.Б.Татаринов и профессор О.М.Аншелес, заведующий кафедрой кристаллографии Ленинградского университета. Ленинград, вероятно 1928 г.

Начало Московского периода

В 1934 г. Президиум Академии наук и значительная часть ее институтов были переведены из Ленинграда в Москву. Ломоносовский институт, возглавляемый Ферсманом, также переехал. Так начался московский период жизни — теперь уже кристаллографического сектора под руководством Шубникова. Число сотрудников сектора постепенно увеличивалось по мере расширения исследовательских работ.

Для успешной деятельности сектора была организована специальная мастерская для механических, камнерезных и шлифовальных работ. Интенсивно велись исследования в области симметрии и роста кристаллов, расширялась деятельность по исследованию их морфологии, рентгеноструктурному анализу, изучению механического двойникования природного кварца. В 1935 г. организируются работы по выращиванию кристаллов сахарозы, сегнетовой соли, а позднее — искусственных кварца и корунда. Одно из важных направлений деятельности сектора — продолжение работ по изготовлению кварцевых изделий в соответствии с заказами Наркомата обороны СССР.

Еще в Екатеринбурге в 1920—1924 гг., ведя преподавательскую и научную работу, Алексей Васильевич сформулировал для себя важный постулат: кристаллография как дисциплина имеет полное право на самостоятельную жизнь в науке в тесном взаимодействии с математикой, физикой, химией, минералогией и другими смежными разделами знаний. И на протяжении многих последующих лет Шубников настойчиво и не без огромных трудностей продвигался к своей мечте — освободить науку от «геологических пут», тормозивших ее развитие, и создать независимый Институт кристаллографии АН СССР.

К 1936 г. в кристаллографическом секторе Ломоносовского института работали уже пять лабораторий: кристаллизации из растворов, технокристаллография, кристаллизации из расплавов, кварца, конструкции и испытания новых механических приборов. В начале 1937 г. кристаллографический сектор был преобразован в отдел.

Трудный 1937 год

Самым трудным периодом становления кристаллографии в СССР (как отдельной научной дисциплины, так и ее административного оформления) был 1937 г. Именно в этом году развернулась настоятельная борьба за создание Института кристаллографии. Шубникову потребовались не только стойкость, мужество, но и отчаянная смелость в отстаивании своих идей и принципов.

Формально директором Ломоносовского института был Ферсман. Однако, по словам Вернадского, делами института он занимался мало. Обре-

менный большим количеством дополнительных должностей он, несмотря на это, сам работал очень интенсивно, принимая непосредственное участие в многочисленных геологических экспедициях и открывая новые месторождения полезных ископаемых, в которых так нуждалась наша страна. Из-за такой нагрузки Ферсман часто болел и нуждался в длительном лечении. Фактически же обязанности директора исполнял Д.И.Щербаков, с которым (как и с другими членами дирекции) у Шубникова давно были разногласия научного и научно-организационного плана. Да и его независимый характер не встречал одобрения со стороны руководства института. Одной из причин обострения отношений стало то, что кристаллографический отдел имел дополнительный доход. Сотрудники проводили договорные работы с некоторыми, не только академическими, учреждениями, а главное — велись важные исследования для обороны страны. Эти работы в отделе ставились на первое место. В протоколе заседания дирекции Ломоносовского института от 17 апреля 1937 г. говорится: «Признать имеющей особо важное народнохозяйственное значение тему по получению косых срезов кварца. Увеличить ранее отпущенные отделу кредиты в 37 000 рублей на 12 000 рублей, покрыв их в сумме 7 000 рублей из доходов Производственного Отдела и в сумме 5 000 рублей за счет сокращения кредитов остальных Отделов Института» [2, д.150, л.7]*. Вряд ли инициатором такого решения была сама дирекция, но не дать согласия на эти работы она не могла, хотя такое привилегированное финансовое положение кристаллографического отдела не могло не раздражать руководство института.

Разногласия Шубникова с дирекцией до определенного времени не выходили из стен института, но в 1937 г. ситуация изменилась. Накал страстей достиг пика к июню. События, происходившие в это время, были необычайно важны и для Шубникова, и для развития кристаллографии как науки в нашей стране. Об этих подлинно драматических обстоятельствах следует рассказать максимально подробно. Борьба закончилась, к счастью, победой Алексея Васильевича. Он приблизился еще на одну ступень на пути создания Института кристаллографии.

1 июня 1937 г. дирекция Ломоносовского института подготовила проект приказа о реорганизации кристаллографического отдела. В первом параграфе этого документа предлагается: «...профессора А.В.Шубникова освободить от заведывания Кристаллографическим Отделом как не обеспечивающего развития Отдела в необходимых для Ломоносовского Института направлениях, вытекаю-

* Большую помощь в работе с архивными материалами мне оказала заведующая читальным залом Архива Российской академии наук Ирина Георгиевна Тараканова, которой я искренне за это благодарна.

щих из поставленных им народно-хозяйственных задач» [3, л.83]. Алексея Васильевича предполагалось назначить руководителем новой лаборатории теоретической и экспериментальной кристаллографии со штатом четыре человека. При этом рентгеновскую лабораторию и лабораторию кварца предполагалось включить в состав минералогического отдела института. Таким образом, кристаллографический отдел, который создавал Шубников в течение стольких лет, практически полностью уничтожился. Проект приказа был составлен на основе обращения в Президиум АН СССР, отпущенного дирекцией института в тот же день.

11 июня Алексея Васильевича пригласили на заседание Президиума АН СССР. В повестке дня — вопрос «О Кристаллографическом Отделе Ломоносовского Института». Шубников не был предварительно ознакомлен ни с обращением дирекции в Президиум АН, ни с проектом приказа по институту. Лишь за несколько минут (!) до начала заседания и.о. директора Ломоносовского института Д.И.Щербаков передал ему текст обращения, которое должно обсуждаться на данном заседании.

Шубников оказался в труднейшем положении. В обращении перечислялись его многочисленные «грехи». Вот некоторые выдержки из этого документа [2, д.138, л.4, 4 об.].

Дирекция Ломоносовского института Академии наук СССР доводит до сведения Президиума, что положение с Кристаллографическим Отделом Института продолжает оставаться ненормальным, несмотря на усиленное внимание, которое Дирекция уделяла этому отделу в течение последних трех месяцев. Основными моментами, препятствующими нормальной деятельности и дальнейшему развитию Кристаллографического Отдела в жизненно необходимых для всего Института направлениях являются, во-первых, продолжающееся резко враждебное отношение руководителя Отдела член-корр. АН профессора А.В.Шубникова к руководству Института как ученого и руководителя Отдела, не желающего содействовать развитию в Институте иных направлений кристаллографических работ, кроме тех, которыми он непосредственно руководит. В частности, мы имеем решительный отказ профессора Шубникова от организации в руководимом им Отделе кристаллохимического направления, т.е. той ветви кристаллографии, которая наряду с геохимией и в комплексе с ней открывает новые пути в понимании состава и происхождения

минералов и руд, использования новых видов минерального сырья, открывающего новые возможности синтеза минералов и стоит, таким образом, в теснейшей связи с геохимическими и минералогическими исследованиями Института. Исходя из всего этого, Дирекция ЛИГЕМ пришла к выводу, что единственным выходом из существующего положения является отстранение проф. А.В.Шубникова от заведывания Кристаллографическим Отделом.

Обвинение было серьезным и в данном случае очень опасным. Пока в Архиве РАН не удалось найти стенограмму распорядительного заседания Президиума АН СССР от 11 июня 1937 г. Можно предположить, что Алексей Васильевич смог выступить на этом заседании, так как в его личном архиве хранится копия обращения, составленного им в тот же день. В нем Шубников предлагает поручить ему «как создателю кристаллографического отдела, руководившему им в течение 12 лет, составить докладную записку о положении кристаллографии в СССР и о дальнейших путях ее развития. Для рассмотрения этой записки созвать ученый совет из представителей дисциплин, заинтересованных в развитии кристаллографии. Окончательное решение о реорганизации кристаллографического отдела отложить до получения резолюции указанного совещания» [3, л.81, 81 об., 82].

Решение распорядительного заседания Президиума АН СССР от 11 июня 1937 г. было, вероятно, совершенно неожиданным для дирекции Ломоносовского института: «Поручить комиссии в составе академика В.Л.Комарова (Председатель), академика Г.М.Кржижановского и академика Н.П.Горбунова предварительно рассмотреть вопрос о Кристаллографическом Отделе Института геохимии,



Трудные годы. На этой фотографии Алексей Васильевич выглядит крайне подавленным. Кажется, нет больше сил бороться...

минералогии и кристаллографии и свои предложения представить на рассмотрение Президиума АН СССР» [4, д.9, л.205].

«Гроссмейстерский ход»

Сколько времени было отпущено Шубникову до следующего заседания Президиума АН СССР, где будет решаться судьба кристаллографического отдела, предположить трудно. Но, вероятно, интуитивно он чувствовал, что надо действовать и действовать быстро. Через два дня, 13 июня, Алексей Васильевич отправляет свое обращение в Президиум АН СССР. Вот его текст [3, л.84, 85].

Ознакомившись с заявлением Дирекции Ломоносовского Института от 1 июня и проектом приказа о реорганизации Кристаллографического Отдела, считаю нужным противопоставить этому проекту свой вариант.

1. Для всестороннего развития кристаллографии в СССР необходимо создать при Академии наук СССР отдельный институт.

Нахождение Кристаллографического Отдела в составе Ломоносовского Института не может обеспечить развития советской кристаллографии ввиду малого масштаба работ и необходимости вести работу только в направлении обслуживания нужд названного института; между тем жизнь требует от кристаллографии решения больших народно-хозяйственных задач, выходящих за пределы интересов минералогии и геохимии. Всем ясна та роль, которую должна играть кристаллография в химии, физико-химическом анализе, в металлургии и металлографии, в электротехнике, радиотехнике и телемеханике, в прикладной оптике, военном деле, абразивной промышленности, керамике и т.д., и т.д.

2. Институт должен объединить в себе всех виднейших кристаллографов, число которых в СССР ничтожно и может быть перечислено по пальцам... В Институт должны быть привлечены математики, занимающиеся проблемами кристаллографии... В него должны войти виднейшие физики, занимающиеся кристаллами... Совершенно необходимо включить в него физико-химиков... металловедов... и других специалистов по указанным выше предметам. Во главе научного руководства Института следует поставить кристаллографа. Наилучшим кандидатом я считаю проф. Болдырева, руководителя Кристаллографическим Отделом Фёдоровского Института. Для этого следует выбрать проф. Болдырева в академики.

3. Институт должен возглавить советскую кристаллографию и вывести ее на ту широкую дорогу, которая отвечает ее положению в науке и технике.

4. Институт должен добиться учреждения кафедр кристаллографии в ряде ВУЗов и прежде всего в Московском Университете.

5. Институт должен быть центром воспитания квалифицированных преподавателей кристаллографии в ВУЗах.

Это был подлинно гроссмейстерский ход, но связанный с очень большим риском не только для его отдела, но и для жизни самого Алексея Васильевича. В стране продолжались аресты, в том числе и ученых. Примерно в это время в Харькове арестован и в ноябре расстрелян его племянник Лев Васильевич Шубников*. Это был выдающийся молодой (36 лет) физик-экспериментатор, сделавший ряд блестящих открытий в области физики низких температур и магнетизма, признанных во всем мире. Среди них: эффект Шубникова—де Гааза, метод Обреимова—Шубникова (выращивания монокристаллов из расплава) и ряд других.

Одновременно с обращением в Президиум АН СССР Алексей Васильевич начинает искать среди ученых сторонников идеи создания независимого института. Он рассылает циркулярные письма известным ученым с просьбой высказать свое мнение по поводу этой идеи в надежде на поддержку научного сообщества [3, л.118—120]. И он ее получает. В Архиве РАН хранятся письма многих ученых с одобрением этой идеи. Среди них академик Н.Д.Зелинский, члены-корреспонденты АН СССР И.И.Черняев и П.А.Земятченский, профессора Л.М.Миропольский, С.В.Богомолов, И.И.Заславский, О.М.Аншелес, А.К.Болдырев, Б.В.Дерягин, Е.Е.Флинт и другие. Но главную поддержку Шубников получает от Вернадского. Именно его мнение впоследствии сыграло, вероятно, ключевую роль в решении Президиума АН СССР о создании в Академии самостоятельной лаборатории кристаллографии.

В своем письме от 6 июля 1937 г. Владимир Иванович не только одобрил идею создания независимого института кристаллографии, но и дополнил программу Шубникова рядом новых направлений кристаллографической науки в ближайшем будущем. Вернадский предвидел развитие кристаллографии как минимум на 50 лет вперед. Письмо представляет большой интерес и ранее, судя по всему, не публиковалось, поэтому его стоит привести полностью [3, л.51].

Узкое. 6 VII [1]937 [г.]

Дорогой Алексей Васильевич,

Я определенный сторонник создания Кристаллографического Института отдельно от Минералогического и Геохимического. Не называл бы его кристаллологическим — т.к. это не есть уточнение мысли: уже давно в жизнь вошло понятие о кристаллографии, как науки о кристаллах — в самом широком ее понимании. В перечисленных Вами пяти пунктах отсутствует та

* О Л.В.Шубникове см.: Гредескул С.А., Пастур Л.А., Фейман Ю.А., Храмов Ю.А. Лев Васильевич Шубников // Природа. 1989. №1. С.89—97; о его научных работах см.: Френкель В.Я. Четырнадцать лет в жизни Л.В.Шубникова // Природа. 1991. №4. С.124—126.

черта, которая помещена в пункт б. Я считаю, что кристаллография должна изучать во всех отношениях не только искусственные кристаллы — но и естественные: как минералы, так и биохимические образования — например, такие особые тела, как белки, кристаллографически не изученные.

Для меня кристалл это векториально-развитая пространственная решетка и одна из форм твердого состояния материи. Твердое состояние, очевидно, тождественно с твердым химическим соединением, устойчивым в данном термодинамическом поле.

Мне кажется, у Вас в плане эта работа, которая мне сейчас представляется злобой дня в кристаллографии, не имеет места.

Поскольку отражаются эти явления в жидком и аморфном твердом состоянии, они должны найтись себе место в плане работ.

Сейчас в связи с вирусами и той путаницей, которая здесь происходит с пониманием кристалла, — эти вопросы должны быть особенно выдвинуты.

Фридель* и другие едва затронули огромную область, и она сейчас есть вопрос дня.

Лично я считаю правильным — во всех отношениях — выдвинуть Вас как директора, а не Болдырева, которого я очень высоко ставлю.

Как раз в этих — мне кажется проблемах дня — А.К.[Болдырев] едва ли сможет поставить работы.

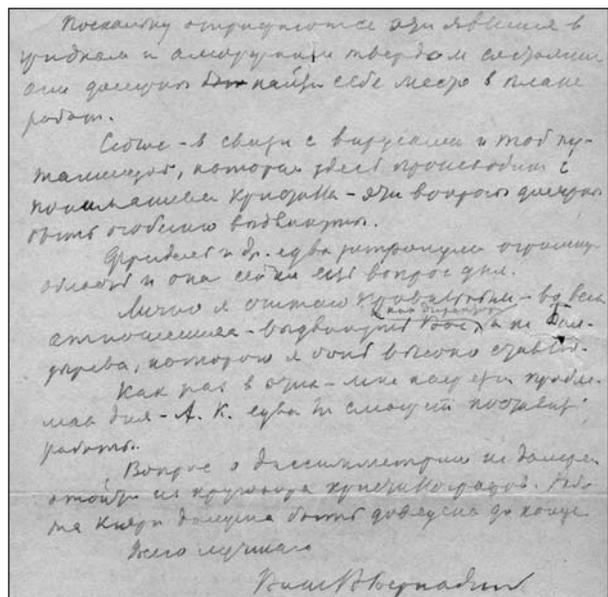
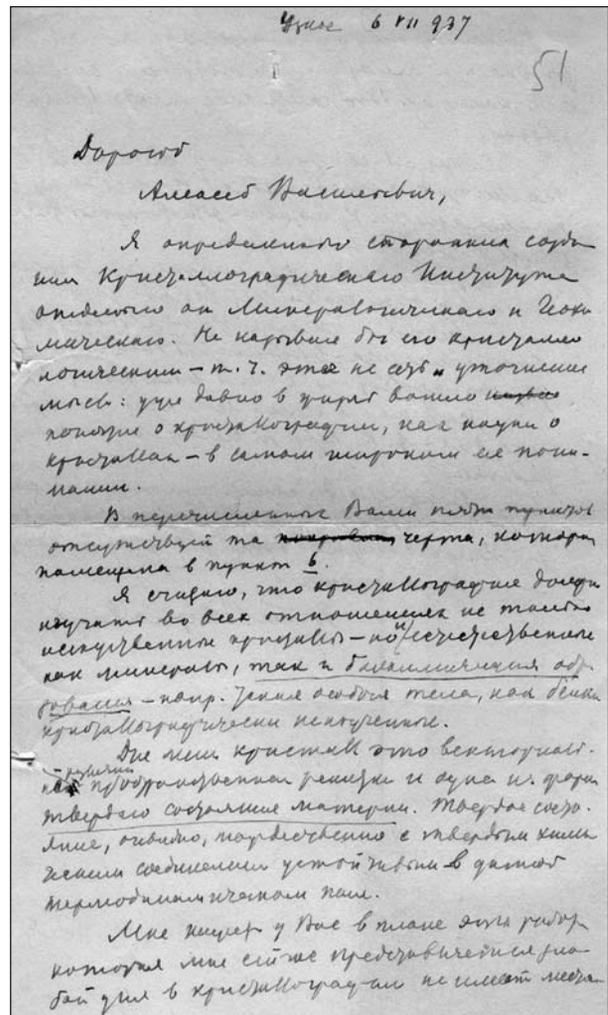
Вопрос о диссимметрии не должен отойти из кругозора кристаллографов. Работа Кюри** должна быть доведена до конца.

Всего лучшего.

Ваш В.Вернадский

* Жорж Фридель (1865—1933), сын известного французского химика-органика и минералога Ш.Фриделя (1832—1899), профессор и директор Школы горных инженеров в г.Сент-Этьене, крупнейший французский кристаллограф, один из основоположников науки о строении жидких кристаллов. Ввел понятие мезоморфная фаза для промежуточного состояния между формами природных кристаллов и неупорядоченным аморфным веществом. Дал общую классификацию конденсированных фаз вещества. Работал также в области описательной минералогии и в области теоретической и экспериментальной кристаллографии.

** Пьер Кюри (1859—1906) — выдающийся французский ученый, лауреат Нобелевской премии по физике (1903), полученной совместно с М.Склодовской-Кюри и А.Беккерелем за открытие и исследование радиоактивности. Менее известны его ранние исследования по теоретической кристаллографии и физике кристаллов: открытие прямого пьезоэлектрического эффекта и экспериментальное подтверждение обратного (вместе с братом Жаком), а также зависимости намагниченности ряда кристаллов от температуры (закон Кюри). Кюри ввел понятие диссимметрии (отсутствия в объекте некоторых элементов симметрии). Работы по диссимметрии кристаллов были развиты Шубниковым и его учениками.



Письмо Вернадского Шубникову в поддержку создания Института кристаллографии: лицевая (вверху) и оборотная сторона [3, л.51]. Публикуется впервые.

В своем обращении к ученым Алексей Васильевич предлагает на пост директора будущего института не себя, а профессора Болдырева. Интересная деталь — большинство, положительно оценивая Болдырева как ученого, считают, что справиться с задачей организации института может только Шубников. Даже академик С.И.Вавилов, считавший идею создания Института кристаллографии нецелесообразной, написал в своем ответе Шубникову: «Профессора Болдырева я сам знаю плохо, и мое мнение никакой цены не имеет. Могу сказать только одно: думаю, без Вас из этого дела ничего не выйдет» [3, л.53, 54].

Знаменательной датой в судьбе советской кристаллографии следует считать 11 ноября 1937 г., когда состоялось распорядительное заседание Президиума АН СССР под председательством президента Комарова. Мы не знаем пока, сколько длилась и как проходила проверка деятельности кристаллографического отдела Ломоносовского института комиссией, образованной 11 июня 1937 г., но в протоколе указанного заседания Президиума АН СССР находим такую запись [4, д.8, л.125, 126].

Заключение Группы Геологии о Кристаллографическом Отделе ЛИГЕМ. Докладчик — академик И.М.Губкин.

1. Преобразовать Кристаллографический Отдел ЛИГЕМ в самостоятельную кристаллографическую лабораторию в составе Группы Геологии.

2. Предложить руководству лаборатории разработать и представить к следующему заседанию Президиума структуру, штаты и объем финансирования кристаллографической лаборатории.

15 ноября 1937 г. академик Комаров подписывает соответствующее постановление Президиума АН СССР. Однако вступление документа в силу откладывалось.

17 ноября 1937 г. Совет народных комиссаров СССР постановил «существующие три научно-исследовательских института — Геохимический им.Ломоносова, Петрографический и Геологический — объединить в один Геологический научно-исследовательский институт» [5, с.265]. Академик А.Д.Архангельский, назначенный временно исполняющим обязанности директора Института геологических наук АН СССР, был против постановления Президиума АН СССР о выделении кристаллографического отдела из своего института.

И снова бой

4 декабря 1937 г. Шубников снова обращается в Президиум АН СССР с письмом, где он, как и прежде, очень четко и ясно объясняет необходимость создания лаборатории кристаллографии как отдельного академического учреждения. В этом обращении Шубников пишет следующее [3, л.99, 99 об.].

Мне известно, что акад. Архангельский и ряд других представителей геологической группы высказываются против постановления Президиума Академии Наук о выделении Кристаллографического Сектора в самостоятельную единицу, обосновывая свою точку зрения тем, что вновь образуемый Геологический Институт неизбежно будет создавать свой кристаллографический отдел, так как ни минералогия, ни петрография, ни геохимия не могут развиваться без кристаллографии.

Всецело поддерживая мнение акад. Архангельского в отношении необходимости иметь кристаллографический кабинет для обслуживания нужд геологических наук, я должен категорически высказаться против отмены постановления Президиума Академии Наук по следующим причинам.

Хотя кристаллография и полезна для геологических наук, но эти последние оказывают весьма малое влияние на развитие современной научной кристаллографии. Именно этим обстоятельством и можно объяснить: 1) тот застой, который наблюдается в официальной кристаллографии, возглавляемой минералогами; 2) отсутствие кафедр кристаллографии в Московском университете; 3) почти полное отсутствие лиц, желающих специализироваться в области кристаллографии; 4) весьма низкий уровень научной подготовки преподавателей кристаллографии в вузах и 5) полное непонимание задач кристаллографии со стороны геологов, считающих себя достаточно компетентными решать судьбы кристаллографии в СССР без предварительного обсуждения этого вопроса в немногочисленной среде специалистов-кристаллографов. Я считаю нужным указать, что кристаллография по своим задачам ближе всего стоит к физике, химии и математике и что только теснейший контакт с этими тремя основными дисциплинами может обеспечить правильное всестороннее ее развитие. С другой стороны, я должен подчеркнуть, что кристаллография не может считаться частью физики, химии или математики, так как метод кристаллографии (симметрия) существенно отличается от методов перечисленных наук. Что касается геологических наук, то они по степени связи их с кристаллографией сравнимы с металлографией, радиотехникой, прикладной оптикой, оборонной техникой и т.д.

Мой личный двадцатилетний опыт научной работы в геологических учреждениях со всей очевидностью показал, что вести дальше работу в этом направлении является делом совершенно бессмысленным, так как наиболее интересные и важные вопросы кристаллографии, например вопросы, связанные с применением кварца для обороны, придется и впредь разрешать скорее вопреки, чем с помощью тех геологических учреждений, в которых должна развиваться кристаллография.

Я считаю безусловно необходимым выделение Кристаллографической лаборатории в самостоятельную научную единицу. Иначе мы не создадим ни специалистов кристаллографов, ни новой советской кристаллографии.

Почему же, по мнению Шубникова, кристаллография имела право претендовать на независимость, как минимум, от геологических наук, хотя в то же время и была связана с ними? Ведь минералы — это одни из первых объектов исследования кристаллографов. Изучение свойств природного кварца позволило использовать его в качестве сырья для изготовления стабилизаторов радиочастот для нужд оборонной промышленности страны. В кристаллографическом отделе изготавливали также линзы и полусферы для микроскопов, так необходимых специалистам для изучения минералов, пород, металлов и т.д. Кроме того, производились опорные камни для ряда приборов. Но запасы природного высококачественного сырья — кварца — истощались. Нужно было искать ему замену, т.е. заниматься поиском путей выращивания искусственных кристаллов, изучением их физических свойств, атомной структуры. Это огромная и трудоемкая задача требовала, прежде всего, расширения физических и химических исследований, привлечения новых научных сотрудников. Нужно было срочно организовывать промышленное производство искусственных кристаллов, так необходимых стране.

Как удалось изменить ситуацию и все-таки создать независимую Лабораторию кристаллографии АН СССР, пока точно установить не представляется возможным. Но 15 апреля 1938 г. Шубников, исполняющий обязанности заведующего, выступил на заседании Президиума АН СССР с докладом о работе самостоятельной Лаборатории кристаллографии за 1937 г. Алексей Васильевич сделал блестящий доклад о работе нового учреждения, представив и обстоятельный план развития независимой лаборатории на последующие годы. Это было выступление будущего директора Института



Директор Института кристаллографии АН СССР А.В.Шубников в своем рабочем кабинете. Москва, 1950-е годы.

кристаллографии. В прениях по докладу положительную оценку ему дали многие известные ученые — академики А.Н.Фрумкин, В.И.Вернадский, Э.В.Брицке, Н.С.Курнаков, Н.Д.Зелинский, С.И.Вавилов. Подытожил эти выступления президент АН СССР академик В.Л.Комаров: «...у нас был академик Фёдоров, который формировал науку кристаллографию и был известен во всех странах света. И потеря работ по кристаллографии, конечно, является совершенно недопустимой. Мы сделали большую ошибку, когда мы растворили кристаллографию в других науках. <...> Вот поэтому я считал бы, что первым нашим постановлением должно быть постановление о сохранении кристаллографии как самостоятельной дисциплины — как для теоретических работ, так и для практического применения кристаллографических знаний» [6, л. 214—216].

Завершилось заседание Президиума такими словами Комарова: «Закончим вопрос, поставленный перед нами. Мы приветствуем работы Кристаллографической лаборатории, объявляем ей самостоятельное место в нашей системе...» [6, л.229]. Это была настоящая и заслуженная победа Алексея Васильевича Шубникова в его трудной борьбе и предпоследняя ступенька на долгом пути создания Института кристаллографии. ■

Литература

1. *Sbchagina N.M.* Aleksei Vasilievich Shubnikov: Memories of the Man and his Scientific Achievements on the 125th Anniversary of his Birth // *Ferroelectrics*. 2012. V.437. P.1—7.
2. Архив РАН. Ф.413. Оп.1.
3. АРАН. Ф.1645. Оп.1. Д.165.
4. АРАН. Ф.2. Оп.6а.
5. Академия наук СССР в Решениях Политбюро ЦК РКП(б), ВКП(б) и ЦК КПСС, 1922—1952. М., 2000.
6. АРАН. Ф.2. Оп.3. Д.17.

Mineralogy at a Physical Institute

R. K. Raszvetaeva

A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS

As a rule mineralogy in the physical institute is oriented on crystal structure investigations using mainly X-ray diffraction method. A lot of natural compounds were studied in the A. V. Shubnikov institute of Crystallography of Russian Academy of Science since its foundation 70 years ago till nowadays. Well known academician N. V. Belov founded in the Institute the field of structural mineralogy and crystal chemistry which has been expanded by his disciples. Zeolite-like microporous minerals such as labuntsovite-nenadkevichite family and heterophyllosilicates with three layered HOH packets, minerals-concentrators of rare and rare-earth elements and some other minerals with technically useful properties were studied. The Institute takes part in the discovery of new species. About 70 minerals were approved by the Commission on New Minerals, Nomenclature, and Mineral Classification of the International Mineralogical Association (CNMNC IMA). Among them are several very complicated minerals of eudialyte group including unique high ordered 24 layered species having no analogs in the world. Eight new minerals were named in honor of scientists of the IC RAN and one of them named ikranite in honor of the Institute itself.

Priroda, 2014, №1, p. 52–61

Минералогия в физическом институте



Р.К.Расцветаева

Как уже говорилось, Институт кристаллографии не всегда был физическим и даже институтом, а поначалу он был лишь Лабораторией кристаллографии. Объектами ее исследований служили минералы, и в первую очередь кварц, обладающий пьезоэлектрическими свойствами. А.В.Шубников, возглавлявший лабораторию, стал и первым директором созданного на ее базе в 1943 г. Института кристаллографии АН СССР (ИК АН, а затем ИК РАН). Новый институт приписали к Отделению физико-математических наук, но в нем сохранилась минералогическая тематика, занимавшая важное место среди развиваемых физических направлений. Минералогические исследования проводились под руководством академика Н.В.Белова (1891–1982) и были направлены на решение «народнохозяйственной проблемы освоения месторождений полезных ископаемых в Хибинах и ряде других регионов». Позже интерес к минералам сместился в сторону теоретических и методологических проблем решения их кристаллических структур. Говоря о *физическом* институте, я имею в виду не только его статус, но, главным образом, специфику исследований кристаллического вещества, в частности с помощью рентгеноструктурного анализа. Этот метод нацелен на изучение внутреннего



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН. Область научных интересов — структурная минералогия. Постоянный автор «Природы».

строения и объясняет свойства кристаллов их атомной структурой. Николай Васильевич был основателем структурной минералогии в Институте кристаллографии. Возглавляя лабораторию рентгеноструктурного анализа, он привлекал большое число аспирантов. В то время были исследованы структуры около 100 минералов, в основном силикатов, на основе которых разрабатывались принципы плотнейшей упаковки и кристаллохимической концепции строения неорганических соединений, создавались арсенал кремнекислородных радикалов, химико-структурная систематика силикатов и др. Эпоха Белова вмещала более полутора тысяч научных публикаций, в числе которых и знаменитые «Очерки по структурной минералогии», обобщающие весь накопленный материал [1].

Позже, в 80-х годах, лабораторию рентгеноструктурного анализа присоединили к лаборатории прецизионных структурных исследований, возглавляемой В.И.Симоновым и ориентированной на задачу прикладного материаловедения: установление связи состав—структура—свойства. Акцент минералогических работ сместился в сторону фундаментальных кристаллохимических исследований природных соединений, служащих прототипами микро- и мезопористых материалов. Выполненные решения нескольких десятков структур расширили представление о разнообразии минерального мира и кристаллическом состоянии материи в целом.

И хотя лаборатория рентгеноструктурного анализа снова поменяла свое название (ныне это лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения, возглавляемая М.В.Ковальчуком), минералогическая группа и в настоящее время проводит систематические рентгеноструктурные исследования минералов из многих регионов мира.



Н.В.Белов на международной конференции у стенда А.П.Хомякова.

Фото из семейного архива Хомяковых

От цеолитных минералов к микропористым материалам

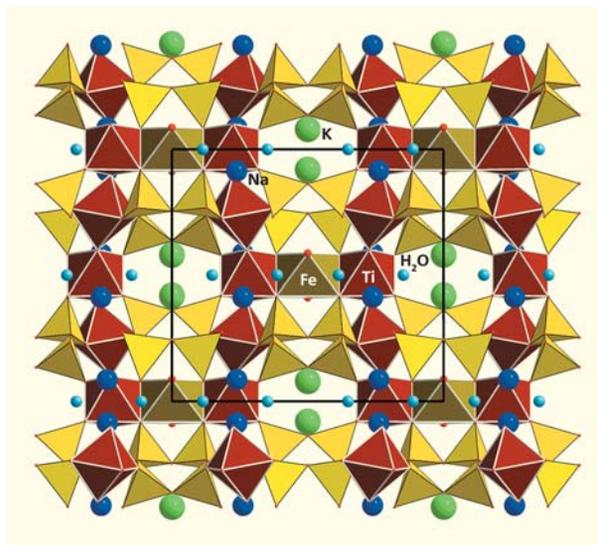
В последнее десятилетие кристаллохимия минералов интенсивно развивается. Это связано как с совершенствованием программного обеспечения, использованием синхротронного излучения и высокочувствительных CCD-детекторов, так и с ростом интереса к минералам как к прототипам материалов с разнообразными технологически важными свойствами. И в первую очередь исследователей интересуют цеолиты и цеолитоподобные минералы, в структурах которых имеется жесткий трехмерный каркас, а в полостях и каналах располагаются подвижные катионы и молекулы воды. Из 5000 известных сегодня минералов несколько сотен обладают цеолитоподобными структурами с каркасами смешанного типа, которые построены из тетраэдров при участии октаэдров переходных элементов — Ti, Nb, Zr, Fe, Mn, Zn и др. И лишь меньшая часть подобных минералов относится к собственно цеолитам в классическом понимании этого термина, т.е. каркасным алюмосиликатам. Цеолитоподобные минералы не только наиболее многочисленны, но и более разнообразны в химическом и структурном отношении.

В связи с поиском новых микропористых материалов ученые обратились к цеолитоподобным титано- и ниобосиликатам группы лабунцовита.

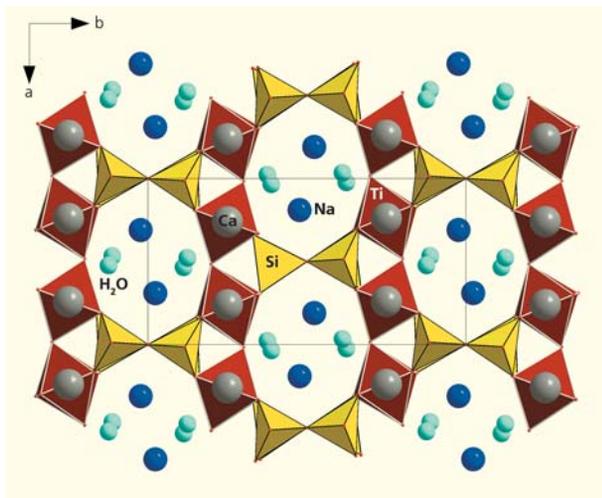
Их свойства обусловлены в первую очередь способностью обмениваться ионами с растворами, флюидами и расплавами. Выяснилось, что из растворов одни лабунцовиты лучше поглощают Na, K, Cs, а другие — Sr. И объяснение этому кроется в деталях их структуры, установленных рентгеноструктурным анализом.

В группу лабунцовита входят около 30 минеральных видов и разновидностей. Большая их часть изучена в ИК РАН [2]. В основе всех лабунцовитоподобных структур лежит каркас смешанного типа из бесконечных цепочек связанных вершинами *M*-октаэдров, занятых атомами титана или ниобия. Последние скреплены между собой в двух других направлениях кольцами $[Si_4O_{12}]$. В каналах каркаса располагаются крупные катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca, K, Ba), а также группировки H_2O и молекулы воды.

Нежесткое вершинное сочленение октаэдров в лабунцовитах делает возможным изменение степени деформации цепочек. Они сильно изогнуты в моноклинных минералах, а в ромбических (подгруппа ненадкевичита—коробицынита) — выпрямлены. В зависимости от строения цепочек меняются и свойства этих соединений. Некоторые моноклинные члены группы могут быть «сверхэффективными сепараторами» катионов. Наиболее яркий пример — структура алсахаровита-Zn, где ионы Na, Ca, Sr, K, Ba и Zn с хорошей селективностью занимают собственные позиции. И наоборот, при нормальных условиях ромбические члены группы лабунцовита в качестве внекаркасного катиона в основном содержат Na и как иониты считаются малоактивными [3].

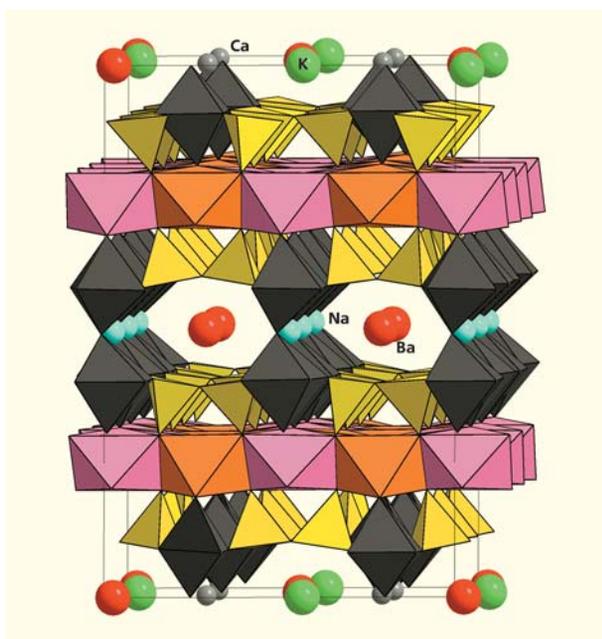


Смешанный каркас в структуре лабунцовитов. Колонки из связанных вершинами Ti-октаэдров объединяются четырехчленными кольцами Si_4O_{12} -тетраэдров и дополнительными Fe(Mn)-октаэдрами. Кружками показаны крупные катионы и молекулы воды в каналах каркаса.



Крупные каналы в структуре природного Са-коробицынита. Синие кружки — атомы Na, темно-серые — атомы Ca, голубые — молекулы воды.

Однако недавняя находка высококальциевого минерала в массиве Арис в Намибии показала, что на поздних стадиях эволюции щелочных комплексов кальций нередко обладает максимальной активностью, и замещение натрия на кальций в минерале с ромбической коробицынитовой структурой происходит на гидротермальной стадии в результате ионообменных процессов. Установленный нами упорядоченный изоморфизм Са и Na в новом минерале — доказательство и селективности структуры Са-коробицынита [4].



Микропористая структура сурхобита. *O*-слой из реберно-связанных октаэдров Fe и Mn и *H*-слой из Ti-октаэдров и Si-тетраэдров.

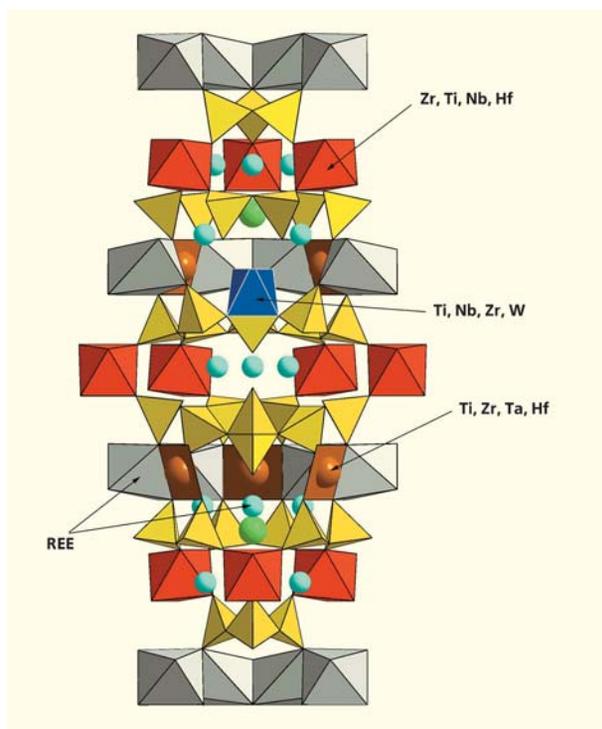
Цеолитные минералы с каркасами, содержащими атомы переходных элементов, отличаются значительным структурным разнообразием, что дает возможность получать микропористые материалы с широким диапазоном физических и химических свойств. Попытки создать такие материалы на основе смешанных каркасов были предприняты в 1996 г., когда в гидротермальных условиях синтезировались аналоги лабунцовита [5] и титаносиликатный материал ETS-4 [6]. Поскольку титановые колонки могут раздвигаться, наиболее перспективным оказался микропористый титаносиликат с широкими каналами ETS-10, полученный также в гидротермальных условиях ($T = 200\text{--}220^\circ\text{C}$, $pH \approx 10.5$) из смеси TiO_2 (рутил, анатаз) с силикагелем, при молярном отношении $Si : Ti = 5\text{--}6$ [7]. Примечательно, что в патенте (№9958243, Великобритания) в качестве сорбентов катионов некоторых радиоактивных изотопов (Cs, Sr, Co) наряду с микропористыми титаносиликатами ETS-10 и ETS-4 указан и ромбический ненадквечит.

Внимание ученых привлекает также семейство широко распространенных в природе слоистых титано-, ниобо- и цирконосиликатов, структура которых состоит из трехслойных *H—O—H*-пакетов (*H* — гетеро, *O* — октаэдр). Между пакетами располагаются крупные катионы — Na, Ca, Sr, K, Ba [8]. Один из представителей данного семейства — сурхобит из щелочного массива Дарай-Пиёз (Таджикистан). В этом минерале *H—O—H*-пакеты соединены друг с другом в каркас, благодаря чему вдоль двух направлений формируются изолированные каналы разной ширины. Крупные катионы в них распределены упорядоченно: атомы Ca занимают позиции в одном узком канале, а Na — в другом. Атомы Ba заполняют один широкий канал, а K — другой. Кристаллохимическая избирательность делает этот тип структур природными сепараторами и ионообменниками.

Цеолитоподобные минералы за счет своей кристаллохимической избирательности служат также геохимическими индикаторами. Они помогают и в реконструкции миграционных процессов химических элементов в земной коре.

Минералы — концентраторы полезных элементов

К цеолитоподобным соединениям относятся также минералы группы эвдиалита — тригональные кольцевые цирконосиликаты со сложным и изменчивым составом. Эта группа с химической и структурной точек зрения — одна из самых сложных в минеральном мире. Идеализированная формула эвдиалита выглядит достаточно простой: $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(O,OH)_2Cl_2$. Но это впечатление обманчиво. Без преувеличения можно сказать, что в нем содержится треть таблицы Менделеева. Природные процессы ионного обмена



Смешанный каркас эвдиалита из трех- и девятичленных кремнекислородных колец, объединенных между собой Zr-октаэдрами и шестичленными кольцами Ca-октаэдров. В полостях каркаса находятся крупные катионы, ионы оксония и молекулы воды. Стрелками показаны позиции, в которых концентрируются редкие и редкоземельные элементы.

и выщелачивания катионов, протекающие в эвдиалитах без разрушения кристаллической структуры, наблюдаются при замещении Na на K, Ca и H_3O^+ . В случае значительных скоплений эти минералы представляют собой и самостоятельный практический интерес. В массивах Ловозера и Илимаусака эвдиалит формирует гигантские месторождения с запасами в миллионы тонн.

Минералы этой группы обладают способностью концентрировать целый ряд редких элементов. Наряду с обычными элементами (Si, Na, Ca, Mn, Fe и др.) в их структуру входят и полезные компоненты — Zr, Ti, Nb, Hf, Ta, W, REE, однако их извлечение — задача непростая. До последнего времени ее не слишком успешно пытались решать технологическими методами — тотальным разложением эвдиалитов неорганическими кислотами. При таком подходе кремний переходит в раствор в виде поликремниевых кислот, образующих фильтруемые гели, что затрудняет процессы выделения и очистки ценных компонентов. Сегодня разрабатываются новые технологические приемы селективного извлечения полезных компонентов из эвдиалита. Один из них — сольватометаллургический способ выделения из механически активированного минерала без разрушения его структуры [9]. Рас-

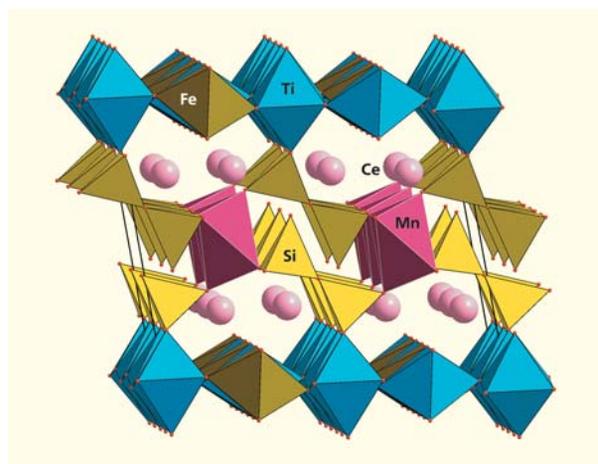
сматривается также и возможность использовать декатионированные формы для внедрения и удержания в них вредных для человека элементов.

Рентгеноструктурный анализ минералов группы эвдиалита и их разновидностей дает необходимую информацию для разработки оптимальных технологий, основанных на кристаллохимическом подходе.

Эвдиалит вовлекает в свою структуру почти все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде, что приводит к огромному структурному разнообразию и широкому диапазону физических и химических свойств у представителей этого семейства. Исследования десятков эвдиалитоподобных минералов выполнены в основном в Институте кристаллографии [10, 11].

Еще одним примером могут служить недавно изученные нами минералы группы чевкинита — концентраторы титана и сепараторы редкоземельных элементов. Эта группа объединяет моноклинные силикаты с общей кристаллохимической формулой $ABM(Si_2O_7)_2O_8$, где A и B — REE^{3+} , Sr, Ca; M — Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr, Cr^{3+} , Mg, Nb, Mn, Al. В каналах смешанного каркаса структуры, состоящей из октаэдров Ti и Fe и диортогрупп Si_2O_7 , находятся крупные катионы A и B . В их числе и атомы REE. Во всех описанных до настоящего времени образцах над другими лантаноидами преобладает церий. Реже встречаются La-доминантные представители. В эффузивных породах вулканического района Айфель (Германия) был обнаружен La-доминантный аналог перрьерита-(Ce) — перрьерит-(La). Стало возможным детальное исследование этого минерала, включая определение его кристаллической структуры. Еще один минерал — христофшферит-(Ce) — новый член группы чевкинита. Он также найден в вулканическом районе Айфель близ Лаахерского озера.

Мы установили, что структурных различий, которые могли бы привести к закономерному обога-



Структура христофшферита-(Ce). Шарами показаны атомы Ce в каналах каркаса.

щая титаносиликатная слюда; ташелгит со ступенчатыми слоями; коробицынит — титановый аналог ниобиевого ненадквечита; лабунцовитоподобные минералы — лемлейнит, нескеварит, алсахаровит и многие другие.

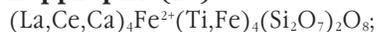
Особенно интересны минералы группы эвдиалита, по мнению некоторых исследователей, представляющие собой новый тип гигантских молекулярных структур в минеральном мире — переходный к полимерным кристаллам. Большая часть из 70 членов этого семейства изучена структурщиками из ИК РАН. По результатам наших исследований были открыты: высокониобиевый георгбарсановит с ярко выраженным пьезоэффектом (из Хибинского массива на Кольском п-ове); высокомарганцевый манганоевдиалит (из Бразилии); высоководный аквалит (из Инаглинского массива в Саха-Якутии); высококалийевый андриановит (из Хибинского массива); высококальциевые фекличевит, его карбонатный аналог голышевит и гиперкальциевый моговидит (из Ковдорского массива на Кольском п-ове); оксониевый икранит, низкокальциевые и низкосимметричные раслакит и воронковит (из Ловозерского массива на Кольском п-ове) и др. Недавно этот список пополнился высококалийевым псевдоцентросимметричным давинчиитом, названным в честь Леонардо да Винчи. Особенно сложны модулярные эвдиалиты с удвоенной ячейкой ($c \sim 60-61 \text{ \AA}$) и высокоупорядоченными 24-слойными структурами — уникальными представителями минерального мира. Изучено 13 таких мегаэвдиалитов из Хибино-Ловозерского комплекса. Четыре из них утверждены в качестве новых минеральных видов: титановый аллуйвит, титано-циркониевый дуалит, высококалийевый расцветаевит, а также высоконатриевый лабиринтит с низкосимметричной ($R3$) элементарной ячейкой, в которой свыше 100 позиций содержат 800 катионов. Открытие и исследование мегаэвдиалитов в ИК РАН — пионерные, они до сих пор не имеют аналогов за рубежом.

Только за последние два года сотрудники нашего института открыли семь минералов:

шюллерит —



перрьерит-(La) —



лилейит —



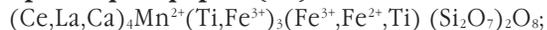
осумилит-(Mg) —



давинчиит —



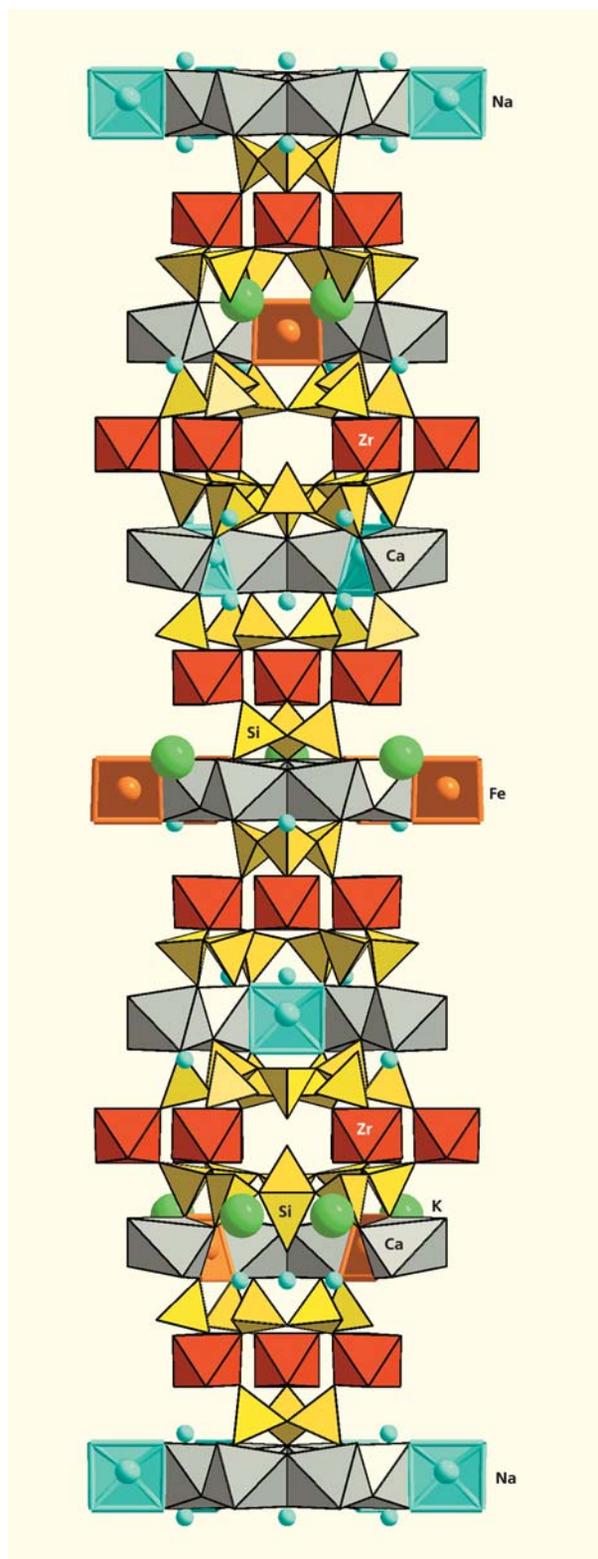
христофшферит-(Ce) —



ланштайнит —



Большой удачей для нас стала находка в базальтовом карьере горы Ротер Кофф в Германии

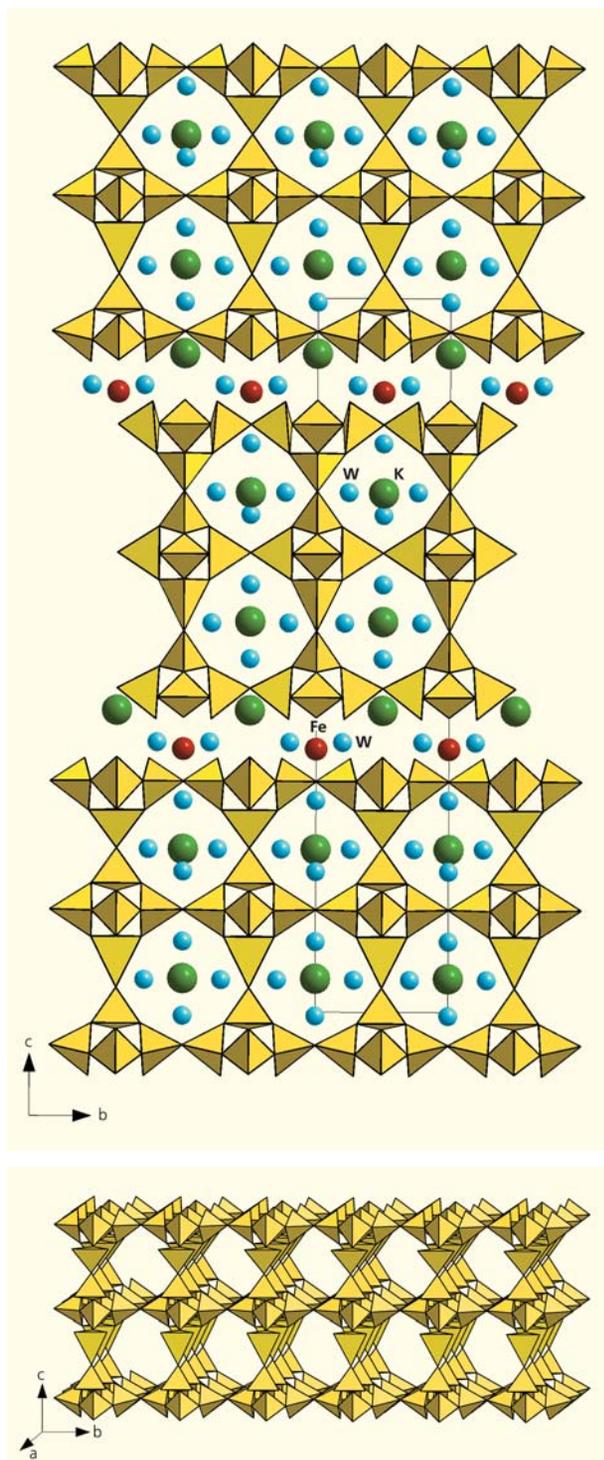


Структура расцветаевита. Каркас составлен из трехчленных колец $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, шестичленных колец $[\text{CaO}_6]$ -октаэдров и дисковидных радикалов $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$. В ячейке вдоль параметра $c = 61 \text{ \AA}$ чередуются атомы Na в квадратной координации (голубые квадраты) с атомами Fe^{2+} в той же координации (черные квадраты).

нового микропористого цеолитоподобного минерала гюнтерблассита



утвержденного 2 июня 2011 г. Об истории его открытия я уже рассказывала читателям «Природы»



Структура гюнтерблассита. Внизу — тройной тетраэдрический слой.

[14]. Структура этого силиката состоит из трехслойных тетраэдрических кремнекислородных пакетов, встреченных в природных соединениях впервые. Можно с уверенностью прогнозировать, что трехслойный пакет $[Si_{13}O_{29}]$ при дальнейшем наращивании слойности перейдет в каркас, и гюнтерблассит, таким образом, можно считать недостающим звеном в ряду однослойный маунтинит — двуслойный родезит — трехслойный гюнтерблассит — гипотетический каркасный алюмосиликат.

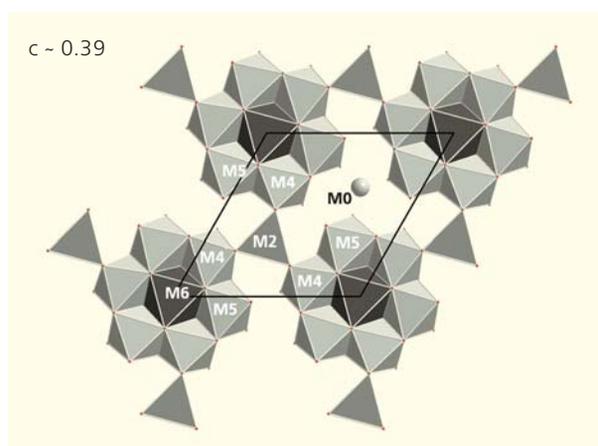
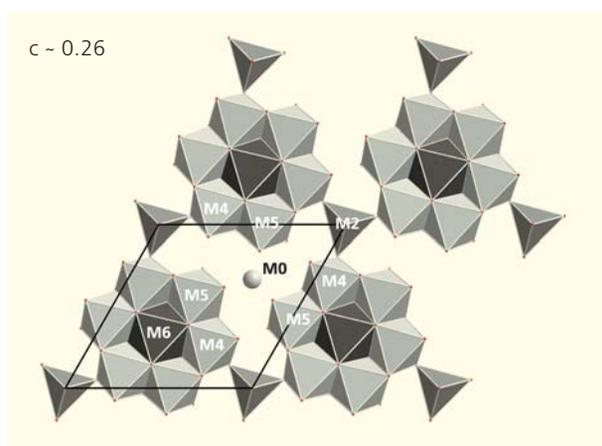
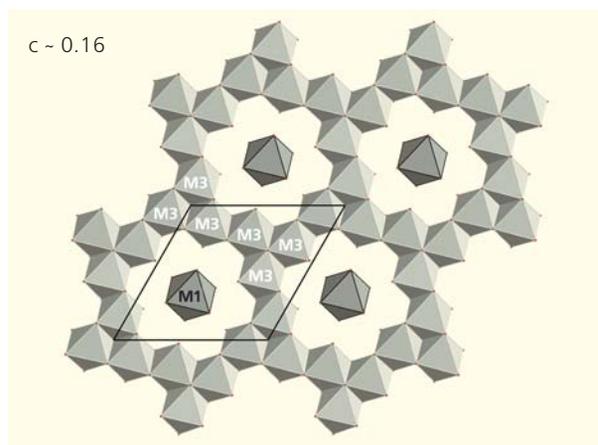
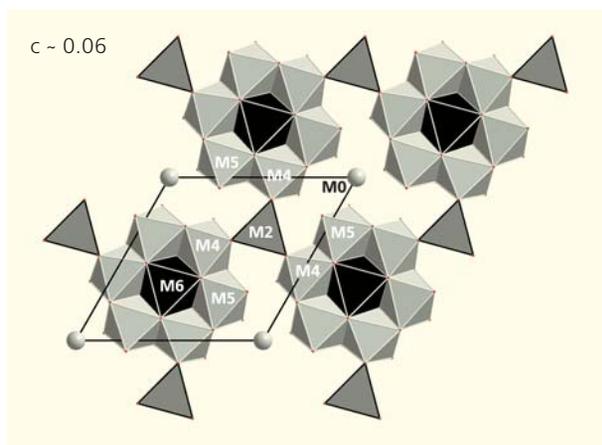
Почему рентгеноструктурный анализ?

Всего насчитывается около 5000 минеральных видов, и с каждым годом это число увеличивается на несколько десятков. Откуда же берутся новые минералы сегодня? Разве не исчерпаны природные кладовые еще полвека назад? И да и нет. Может оказаться, что при схожести внешнего вида (а иногда и химического состава) минералы будут различаться изнутри. И тогда ученые отнесут их к одной группе, но назовут разными именами.

Процесс открытия минерала связан с углубленным изучением внутреннего строения, так как его индивидуальность основана на принципе доминантности компонентов в отдельных неэквивалентных позициях кристаллической структуры. Через исследование атомной структуры открывается сегодня большая часть новых видов [12].

Не все минералы, прошедшие через сито монокристалльного рентгеноструктурного анализа, становятся новыми. Особенный элемент должен сконцентрироваться в отдельной позиции или преобладать там над другими элементами. В противном случае, если он не «упорядочился», а «размазался» по нескольким позициям, то независимо от его содержания потенциально новое соединение не реализуется в качестве нового минерала. Для утверждения минерального вида необходимо провести рентгеноструктурный и кристаллохимический анализы. Без этих данных сегодня минералы комиссией не рассматриваются.

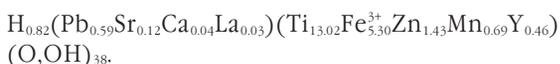
Метод монокристалльного рентгеноструктурного анализа требует кропотливого труда и больших временных затрат. Распределение катионов по структурным позициям — основная задача такого анализа и основная проблема для успешного утверждения минерала в качестве нового вида. Решение данной задачи можно продемонстрировать на примере альмейдаита, найденного в месторождении Бразилии и недавно утвержденного КНМНК МА по результатам нашего исследования. Минерал относится к группе кричтонита, кристаллизующегося в ромбоэдрической симметрии (пространственная группа $R\bar{3}$). Топологически структура нового минерала аналогична структуре других членов группы. Ее основа — каркас из анионной плотнейшей упаковки, в котором можно выделить девять слоев, чередующихся вдоль длинной



Слоистые фрагменты структуры альмейдаита на уровнях от 0.06 до 0.49 вдоль оси 3-го порядка.

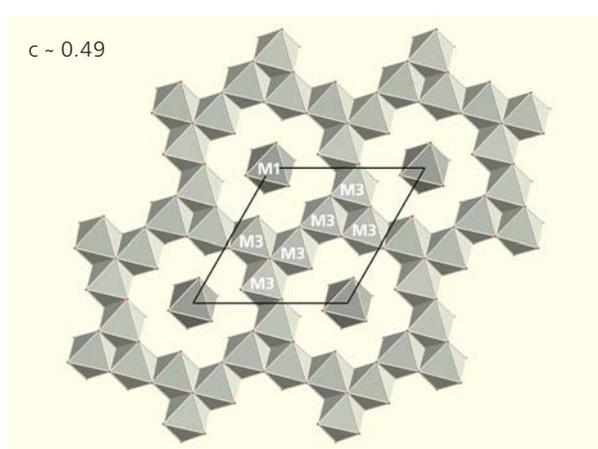
оси $c \sim 21 \text{ \AA}$ в последовательности $cbhcbh...$ В каждом слое октаэдры сочленяются ребрами и объединяются тетраэдрами. Катионы распределяются по шести структурным позициям, а индивидуальность минералов определяется катионами, доминирующими в этих позициях.

В составе нового минерала установлено повышенное содержание цинка. Его химическая формула определена на основе данных локального рентгеноспектрального анализа:



Задача распределения катионов в позициях на разных этажах структуры поначалу казалась неразрешимой, поскольку осложнялась тем, что большинство катионов близки по размерам и атомному весу. Кроме того, они заселяют свои позиции не полностью, а лишь частично. К тому же расстояния катион—анион в октаэдрах изменяются всего от 2.0 до 2.2 \AA и не могут служить подсказкой при распределении атомов.

С первой позицией никаких проблем не возникло. Ее занимали крупные катионы Pb и Sr со

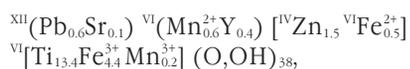


средними расстояниями $M\text{—O} = 2.84 \text{ \AA}$. Наиболее мелкий Zn также однозначно входил в $M2$ -тетраэдр с наименьшим средним расстоянием $\text{Zn—O} = 1.95 \text{ \AA}$. Однако вблизи (1.26 \AA) от $M2$ -тетраэдра возникла дополнительная седьмая позиция, занятая небольшим количеством Fe^{2+} со средним расстоянием $\text{Fe—O} = 2.1 \text{ \AA}$. Это привело к статистическому заполнению обеих позиций атомами Fe^{2+} и Zn.

В октаэдрах $M3\text{—}M5$ группировались катионы с близкими ионными радиусами: $r\text{Fe}^{3+} = 0.55$

и $r\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$. С учетом того, что атом Ti, как правило, смещается из центра октаэдра к одной из апикальных вершин, мы разместили его в позициях *M4* и *M5* с расстояниями катион—анион 1.87—2.2 и 1.88—2.1 Å соответственно. Наиболее крупные из оставшихся октаэдрических катионов Mn³⁺ ($r\text{Mn} = 0.67 \text{ \AA}$) и Y ($r\text{Y} = 0.9 \text{ \AA}$) располагаются в *M1*-полиэдре с максимальным средним расстоянием 2.2 Å. Позиция *M3* с более равномерным распределением связей центрального атома с кислородом и средним расстоянием катион—анион 2.0 Å занята, главным образом, Fe с примесью оставшихся атомов титана и небольшого количества трехвалентного марганца.

Главные особенности состава и структуры альмейдаита отражены в его кристаллохимической формуле:



где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов.

По итогам рентгеноструктурных и кристаллохимических исследований модель структуры согласована по химическому составу, тепловым параметрам атомов, межатомным расстояниям и валентностям на анионах. Ее достоверность подтверждена достаточно низким значением *R*-фактора.

Следующим шагом была интерпретация индивидуальности соединения среди остальных членов группы. Ведь цинк присутствует в тетраэдрической позиции *M2* в нескольких минералах, в том числе и в сенаите (но вместе с железом при доминировании последнего). А вот в ландауите цинк занимает позицию единолично. Сходство альмейдаита с ландауитом прослеживается и в составе остальных позиций, за исключением одной — крупнокатионной. Ее в ландауите занимает натрий (при участии атомов свинца), а в альмейдаите — преимущественно свинец (с примесью стронция).

Исследование минералов методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа требует не только достаточно хорошей теоретической подготовки, но и большого опыта работы со структурами сложных природных объектов. Минералогическая тематика в ИК РАН привлекает студентов и аспирантов из Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и других вузов страны. Только за последние 15 лет прошли обучение в нашем институте и успешно защитили кандидатские диссертации шесть аспирантов.

Немалую роль в привлечении внимания к структурной минералогии и кристаллохимии играет и популяризация достижений в этой области знаний. Научно-популярные работы по кристаллохимии минералов охватывают 40 публикаций в журналах «Природа» и «Тиетта», различных сборниках и книгах [15].

Эти работы регулярно участвовали в конкурсах на лучшую научно-популярную статью по наукам о Земле, проводимых Российским фондом фундаментальных исследований, и неоднократно отмечались премиями (2002, 2004, 2006, 2007—2011).

Вместо послесловия

В этом кратком обзоре я не ставила целью описать все минералы. Мне на примере нескольких исследований, проведенных нами за последние 20—25 лет, хотелось показать круг задач и объектов наших работ.

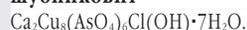
Отдавая должное заслугам Института кристаллографии в развитии минералогии, ученые назвали восемь минералов именами его сотрудников, а один из них — в честь самого Института (таблица). Волнующие истории их открытия я уже описывала в статье «Фамильные минералы нашего Института» [16].

В честь выдающегося кристаллографа академика Шубникова (1887—1970), имя которого с 1971 г. носит ИК РАН, назван водный арсенат меди и кальция **шубниковит**. Имя выдающегося кристаллохимика академика Белова (1891—1982) носит минерал из группы апатита **беловит**. **Леммлейнит** из группы лабунцовита назван в честь Г.Г.Леммлейна, известного российского минералога и кристаллографа (1901—1962); **стишовит** — в честь академика С.М.Стишова; **делонейт** — в честь выдающегося российского математика-геометра Б.Н.Делоне (1890—1980); **расцветаевит** — в честь автора этих заметок; **андриановит** — в честь А.В.Андрианова (1938—1991), известного российского математика, создателя системы кристаллографических программ для структурного исследования минералов с большим числом атомных по-

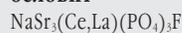
Таблица

Фамильные минералы ИК РАН

шубниковит



беловит



Леммлейнит



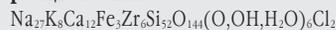
стишовит



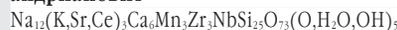
делонейт



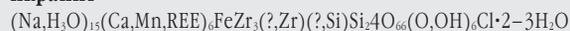
расцветаевит



андриановит

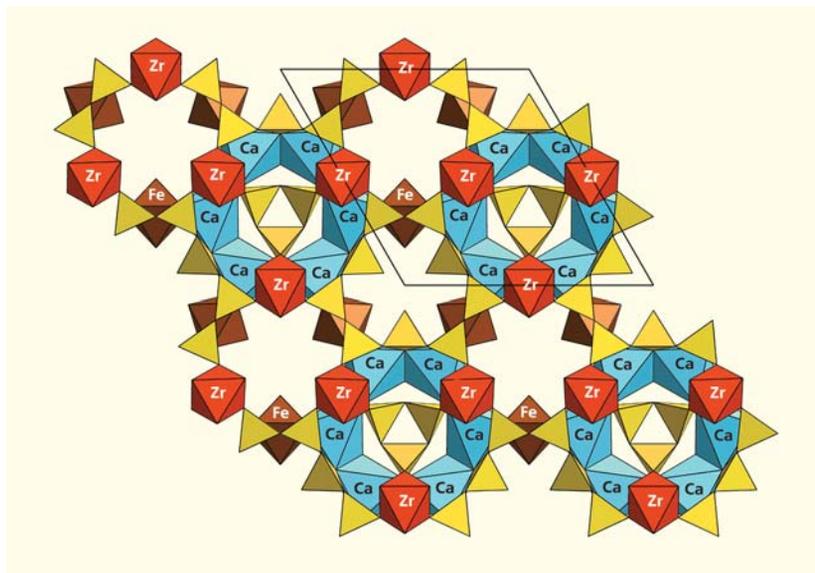


икранит



зиций переменного состава. И наконец, **икранит**, который носит имя Института кристаллографии РАН. Минерал получил свое название в канун 60-летия ИК РАН. Это знаменательное и крайне редкое событие, когда новому природному соединению присваивается имя института (а тем более физического!), по счастливому стечению обстоятельств произошло третьего числа третьего месяца третьего года третьего тысячелетия, т.е. 3 марта 2003 года.

Сегодня (как, впрочем, и 20 лет назад) в нашей стране принято делить науку на ту, которая «кормит», и на «чистые» исследования, которые нельзя продать. К разряду неприбыльных занятий относится и открытие минеральных видов. Вы не можете заставить купить новый минерал (это ведь не драгоценный камень!) ни частное лицо, ни государственное учреждение. Те, кто открывает минералы, и те, чьи имена присваиваются новым видам, не имеют никакой выгоды, кроме морального удовлетворения. Наверное, поэтому открывателей-энтузиастов считанные единицы.



Структура икранита. Три типа колец — трех- и девятичленные из тетраэдров кремния и шестичленные из октаэдров кальция — объединены изолированными Zr-октаэдрами.

Можно по-разному относиться к открытию новых минералов, но нельзя упускать из виду, что эта деятельность позволяет выявить много уникальных структур, не имеющих аналогов среди синтетических соединений. А кто может сказать, какие из этих знаний пригодятся нам завтра? ■

Литература

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., 1976.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М., 2003.
3. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и получение микропористых материалов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. Т.73. №3. С.227–246.
4. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Треммель Г. Кристаллическая структура нового минерала группы лабунцовита — Ca,Na-упорядоченного аналога коробицынита // Докл. АН. 2013. Т.452. №5. С.525–528.
5. Rocha J., Brandao P., Lin Z. et al. Novel microporous titanium–niobium–silicates with the structure of nenadkevichite // Chem. Commun. 1996. №5. P.669–670.
6. Philippou A., Anderson M.V. Structural investigation of ETS-4 Zeolites // Zeolites. 1996. V.16. P.98–100.
7. Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.V. Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from $TiCl_3$ and TiO_2 : a comprehensive study // Microporous Mesoporous Mater. 1998. V.23. P.253–255.
8. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными ТОГ- и НОН-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. Обзор // Кристаллография. 2011. Т.56. №6. С.975–1000.
9. Чекмарев А.М., Чижевская С.В., Бучихин Е.П. Сольвометаллургия — новое направление металлургии в XXI веке // Хим. технология. 2000. №10. С.2–7.
10. Расцветаева Р.К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т.52. №1. С.50–67.
11. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012.
12. Расцветаева Р.К. Как открыть новый минерал // Природа. 2006. №5. С.31–38.
13. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Кривовичев С.В. Открытие новых минералов в 2000–2010 гг.: статистика, сущность, лидеры // ЗРМО. 2012. №2. С.32–41.
14. Расцветаева Р.К. Родезит или гюнтерблассит? // Природа. 2012. №3. С.46–49.
15. Расцветаева Р.К. Сказки о минералах. Нижний Новгород, 2008.
16. Расцветаева Р.К. Фамильные минералы нашего института // Природа. 2003. №11. С.35–40.

What Does Atomic Force Microscope See?

**A. L. Tolstikhina, K. L. Sorokina,
N. V. Belugina, R. V. Gainutdinov
A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS**

Atomic force microscopy analyzing the surface with the aid of a special probe has become one of the most popular methods of material investigation on micro-level. In addition to topographical imaging of the surface the AFM technique has now been developed for local measuring of various sample parameters: a whole family of methods has appeared which allows to obtain surface maps of a characteristic under study. But an important step still remains to register the surface profile, i.e. to find the height of a sample point as a function of its position. While recording a topographical image of a surface the researcher must be sure that the experimental information is not disturbed by artefacts. These artefacts can be caused by instrumental errors, by mistaken choice of mode parameters or by the state of an object and the influence of the environment. We came up against the problems related to the last group of artefacts especially for dielectric surfaces under investigation when static electricity affects the probe motion. To minimize the influence of ambient conditions and of sample state we elaborated the special equipment — pure box with controllable climate (Trackpore room) and the method of static charge elimination. This allowed us to get interesting reproducible results for different types of objects: ferroelectric crystals, organic and inorganic thin films, ultrasmooth surfaces (some examples are given in the article). The information which can be extracted from statistical analysis of measured relief parameters is also discussed.

Priroda, 2014, №1, p. 62–72

Что видит атомно-силовой микроскоп?



А.Л.Толстихина, К.Л.Сорокина, Н.В.Белугина, Р.В.Гайнутдинов

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) на наших глазах становится одним из самых популярных исследовательских инструментов. Редкая лаборатория, изучающая на микроуровне самые разнообразные объекты — будь то кристаллы, пленки, жидкостные молекулярные системы, биологические препараты, — не стремится заполучить такой удобный компактный прибор, который позволяет проводить экспресс-анализ образцов в комнатных условиях. Есть даже проект включить работу на нем в программу школьного физического практикума. Наша отечественная компания NT-MDT (Зеленоград), делающая подобные микроскопы, расширяет производство и даже выходит на мировой рынок. Число публикаций, авторы которых привлекают АСМ-данные, год от года растет. Но все это не должно помешать нам критически взглянуть на новую моду и беспристрастно взвесить ценность получаемой информации.

Дело в том, что изображение атомно-силовой микроскоп создает необычным образом. И наши глаза, и привычные микроскопы, включая электронные, оперируют картинками взаимодействия излучений того или другого рода с образцом. АСМ-изображение формируется в результате «ощупывания» поверхности микронзондом, что делает уместной аналогию с тактильным восприятием слепого, когда визуальный образ порождается контактными ощущениями. Необходимо быть уверенными, что регистрируемый сигнал правильно переводится на изобразительный язык. Записать картинку не так уж трудно, этому действительно можно научить школьника, но что мы на ней увидим, насколько она соответствует реальности?

«Ощупывания» зонда

Пусть мы хотим получить представление о микрорельефе поверхности объекта — определить для каждой ее точки высоту и привязать последнюю

к координатам на плоскости, снять «топографию местности». На самом деле кавычки здесь не нужны — такие изображения и называют топографическими. Основным элементом АСМ, микронзонд, который сканирует образец, именуется кантилевером (от англ. cantilever — кронштейн). Он представляет из себя ориентированную вдоль поверхности миниатюрную консоль, на конце которой сидит вертикальный щуп — иглочка (острие) с предельно (до единиц нанометра) уменьшенным радиусом закругления кончика. Взаимодействие острия с поверхностью — тот самый процесс, что создает изображение. Кантилевер подводится к поверхности на столь близкое расстояние, что в игру вступают силы межмолекулярного взаимодействия между атомами острия и образца. Характер зависимости этой силы от расстояния напоминает рис.1. Положительные значения силы отвечают отталкиванию, когда острие механически контактирует с поверхностью, практически царапает ее (на атомном уровне это означает, что электронные оболочки атомов соприкасаются и взаимно деформируют друг друга). При чуть большем расстоянии, когда атомы «расцепляются», между ними возникает притяжение (сила становится отрицательной) — за счет спонтанно возникающей взаимной поляризации электронных оболочек. В итоге кантилевер изгибается, стремясь оттолкнуться от поверхности или приблизиться к ней. Естественно считать, что взаимодействие одинаково на равных расстояниях; система обратной связи в управлении вертикальным позиционированием зонда поддерживает силу постоянной, основываясь на упругом изгибе кантилевера, а лазерный интерферометрический детектор с высочайшей точностью (до тысячных долей нанометра) отмечает искомую высоту.

В зависимости от того, на каком расстоянии работает острие, различают три режима получения изображений (рис.1). В контактном режиме на зонд действует результирующая сила отталкивания (ее обычные значения — 10^{-6} – 10^{-8} Н). Такой метод лучше подходит при исследовании твердых поверхностей с развитым рельефом,

а для мягких объектов зачастую оказывается разрушающим. Поэтому для последних используют бесконтактный режим, когда зонд находится в сфере действия сил притяжения (в диапазоне 10^{-10} — 10^{-14} Н). При столь мизерных значениях силы контролировать изгиб кантилевера при статичном скольжении трудно, и на помощь приходят более тонкие динамические эффекты. Возбуждаются свободные колебания кантилевера; в присутствии внешней силы их собственная резонансная частота меняется. Если с помощью обратной связи поддерживать постоянную амплитуду или смещение частоты колебаний, можно вновь отыскивать точки с равными значениями силы. Точнее, с постоянным ее градиентом (в формулу для частоты входит производная от силы по расстоянию). Но такой «вибрационный стиль» работы требует высокого вакуума — на воздухе из-за сопротивления среды добротность колебательной системы будет недостаточной. Высоковакуумные АСМ существуют, и именно они позволяют достичь атомного разрешения, но подобное оборудование гораздо дороже, а главное, далеко не все органические объекты переносят высокий вакуум. Для исследований на воздухе разработан третий вариант — прерывисто-контактный режим. Кантилевер тоже вибрирует, но ближе к поверхности, слегка касаясь ее в нижней точке траектории. Зонд оказывается в пограничной ситуации — попеременно действует то сила отталкивания (5—10% времени), то сила притяжения (на уровне 10^{-8} — 10^{-13} Н). Так удастся исследовать мягкие объекты и объекты с атомарно гладкими поверхностями.

Итак, мы получили набор «высот» — вертикальных координат точек, в которых на острие действует одинаковая по величине сила, и считаем, что построили для каждой линии скана профиль рельефа поверхности. Но пока в наших рассуждениях фигурировала только одна сила. А если образцу, помимо всегда присутствующего межмолекулярного взаимодействия, сопутствует другое — элект-

ростатическое, магнитное, капиллярное? Когда эти силы всюду одинаковы, они образуют лишь некоторую добавку, сдвинув абсолютную шкалу и видоизменив зависимость с рис.1. Но чаще придется иметь дело с неоднородными в разных отношениях поверхностями, и эта неоднородность как раз и составляет предмет изучения. Тогда не исключено возникновение смешанного контраста, когда за деталями топографического изобра-



Алла Леонидовна Толстихина, кандидат физико-математических наук, заведующая сектором сканирующей зондовой микроскопии Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН. Научные интересы связаны с развитием методов атомно-силовой микроскопии и исследованием с их помощью структуры и свойств поверхностей объектов различной природы.



Кира Львовна Сорокина, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института, редактор отдела физики журнала «Природа». Область научных интересов — физические процессы на поверхности кристаллов и тонких пленок.



Наталья Васильевна Белугина, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института. Специалист в области физики сегнетоэлектричества и реальной структуры кристаллов.



Радмир Вильевич Гайнутдинов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник того же института. Занимается применением сканирующей зондовой микроскопии для изучения разнообразных объектов и целенаправленной модификации поверхности.

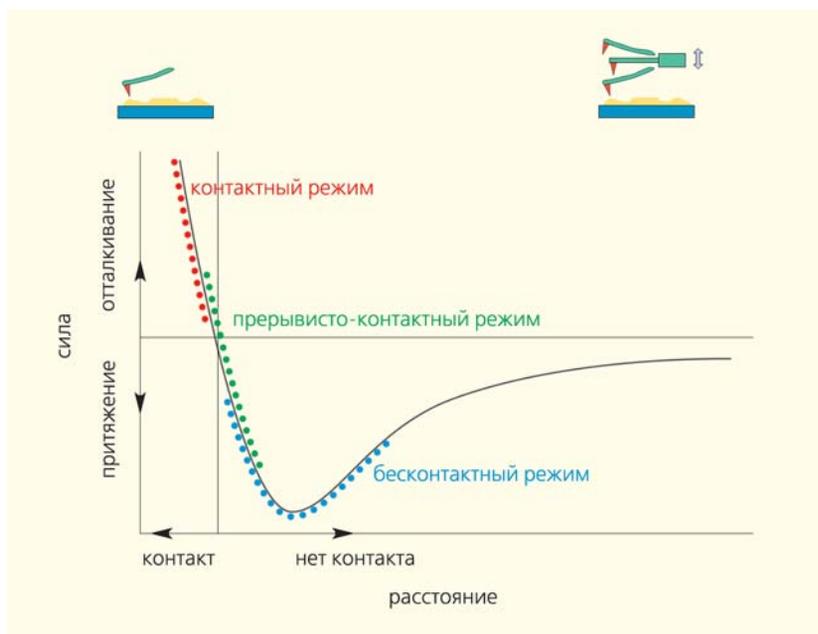


Рис.1. Зависимость силы межмолекулярного взаимодействия от расстояния зонд—образец и режимы АСМ, соответствующие работе в разных интервалах расстояния.

жения стоят не реальные особенности рельефа, а хитрые комбинации различных факторов.

Вообще-то именно тот факт, что на движение зонда могут влиять различные силы, позволил кардинально расширить возможности атомно-силовой микроскопии. Используя разные материалы для зонда (непроводящие/проводящие, немагнит-

формационную ценность придает таким локальным картам то, что их можно сопоставлять с топографическими, т.е. выявлять связь свойств с морфологическими особенностями. Ограничимся здесь топографическим аспектом атомно-силовой микроскопии: постараемся понять, реальную ли геометрию поверхности мы видим.

ные/магнитные) и прибегая к другим ухищрениям, чтобы вывести на первый план те или иные взаимодействия (подавая электрическое напряжение — постоянное, переменное и т.д.), удалось создать целый букет методов для измерения разнообразных характеристик (табл.).

Принципиально важно, что так можно измерять локальные значения величин, составляя в итоге «карты» их распределения по поверхности, — это сделало модификации АСМ незаменимым инструментом в исследовании наноматериалов. Но какую бы характеристику мы ни анализировали, основополагающим все равно остается определение геометрической топографии, и вот почему. Во-первых, измерения следует проводить на постоянной высоте (чтобы исключить зависимость искомой величины от расстояния зонд—образец). Во-вторых, особую ин-

Таблица

«Наследники» атомно-силовой микроскопии

Вид микроскопии	Что измеряется / в каком режиме	Где используется
Магнитная силовая микроскопия	Магнитные силы / бесконтактный	Определение магнитных параметров; визуализация магнитных доменов; исследование процессов локального перемагничивания
Сканирующая микроскопия Кельвина	Электрический потенциал / бесконтактный	Изучение электрической неоднородности поверхности, анализ работы микросхем
Сканирующая емкостная микроскопия	Локальная емкость поверхности / бесконтактный	Диагностика конструкции микросхем; изучение распределения легирующих примесей в полупроводниках
Электростатическая силовая микроскопия	Электростатические силы / бесконтактный	Исследование сегнетоэлектриков; изучение распределений электрических полей и зарядов в работающих микросхемах
Микроскопия пьезоотклика	Электромеханический отклик / контактный	Изучение пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков, их доменной структуры в статике и динамике, процессов переключения
Сканирующая резистивная микроскопия	Ток / контактный	Определение локальных электрических характеристик проводников, картирование распределения проводящих и непроводящих областей
Микроскопия боковых сил	Крутильная деформация кантилевера / контактный	Нанотрибология; определение гомогенности поверхности
Термическая сканирующая микроскопия	Теплопроводность / контактный	Исследование химических реакций и фазовых превращений на поверхности

Нежеланные артефакты

Если в археологии артефакты — творения рук человеческих (от англ. artefact — искусственный объект) — основной предмет поиска и источник знаний, то в микроскопии это слово несет крайне негативный оттенок. Так называют искусственные искажения изображений, помехи, созданные какими-то посторонними по отношению к объекту факторами. Чтобы получить достоверную информацию, нужно уметь распознавать артефакты и избавляться от них. Классифицировать их можно по источнику возникновения. Для АСМ мы предложили деление на три группы:

- инструментальные артефакты, связанные с погрешностями измерительной системы;
- артефакты режима, вносимые оператором-микроскопистом, который может ошибиться при выборе параметров режима работы;
- артефакты состояния, порождаемые особенностями взаимодействия между зондом и образцом (в частности, уже упоминавшееся участие «посторонних» сил в формировании изображения).

Разговор об *инструментальных артефактах* логично начать, обратив более пристальное внимание на сам зонд. Пока мы чисто качественно считали его точечным. Но реальное острие имеет некоторые размеры (даже необходимые для атомного разрешения тончайшие иголочки, на концах которых расположены единичные атомы, все же имеют ощутимую длину). Как показывает теория, получаемая картинка на самом деле представляет собой так называемую свертку, или конволюцию, истинного изображения и геометрии острия [1]. Особенно заметны эффекты конволюции, которые визуально обычно выражаются в расширении или сужении изображения, если размеры деталей рельефа поверхности соизмеримы с радиусом кривизны зонда. Насколько можно обмануться, демонстрирует рис.2.

Строго говоря, надо бы учитывать взаимодействие с образцом не только самого острия, но и кантилевера в целом. Особенно это актуально для неконтактных режимов. Такое взаимодействие заметно расширяет область объекта, дающую вклад в изображение данной точки. К счастью, для колебательных режимов контраст определяет не сама сила, а ее градиент, поэтому решающей оказывается область с более быстрым изменением силы — вблизи самого

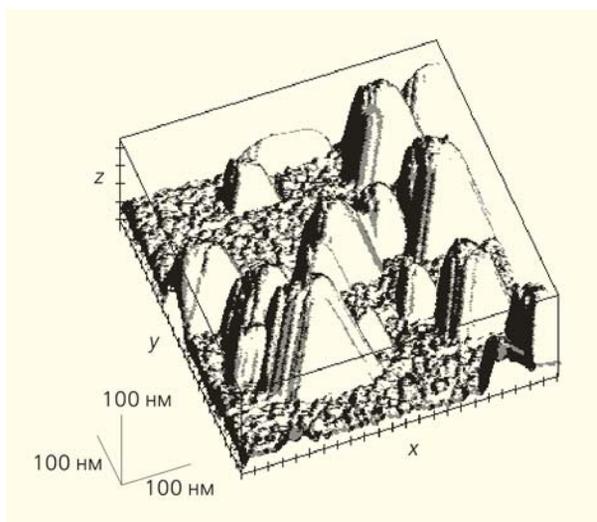


Рис.2. Полученное в контактном режиме экспериментальное изображение поверхности кремниевой подложки, на которой выращены кристаллы алмаза. Кажется, что мы видим сами частицы, но в действительности картина треугольной грани отражает пирамидальную форму острия из нитрида кремния.

острия. Влияние кантилевера будет тем меньше, чем тоньше и длиннее острие. Разницу в изображениях одного и того же образца, полученных при разных радиусах острия, помогает почувствовать рис.3.

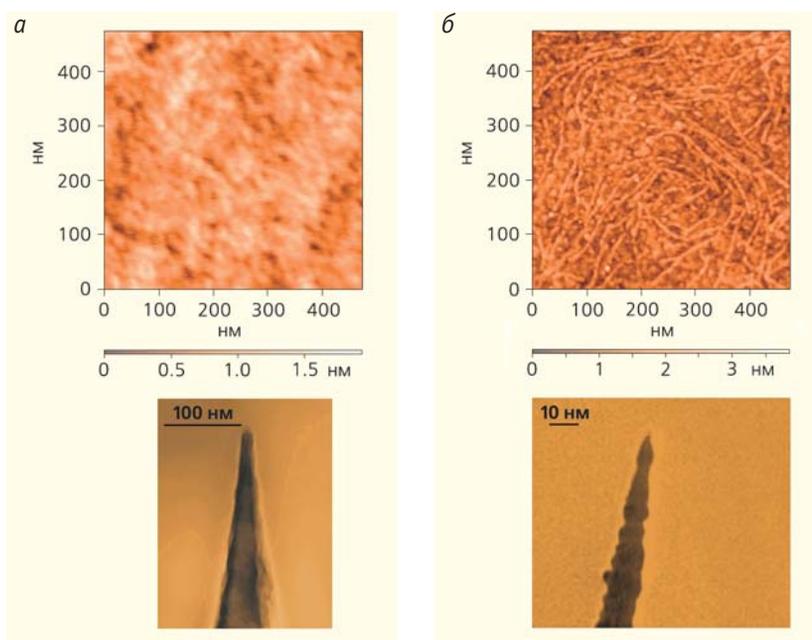


Рис.3. Влияние радиуса закругления острия на разрешение. Топографические изображения образца полианилина получены в прерывисто-контактном режиме с помощью кремниевых зондов — стандартного, с радиусом кончика 10 нм (а), и сверхострого, с радиусом 2 нм (б). Приведены также электронно-микроскопические изображения соответствующих острий.

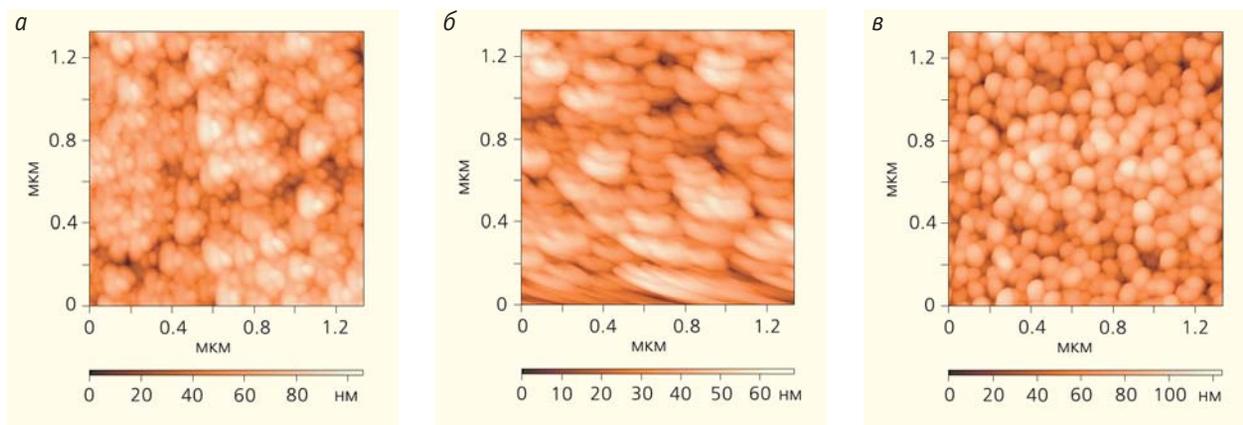


Рис.4. Проявление инструментальных артефактов. Топографическое изображение поверхности пленки оксида цинка (прерывисто-контактный режим) искажено из-за повреждения острия (а) и из-за повреждения острия в сочетании с крипом сканера (когда пьезоэлектрик реагирует на приложенное напряжение сначала быстрой, но не окончательной деформацией, а затем более медленным выходом на максимум растяжения или сжатия — в результате фрагменты рельефа причудливо изгибаются, б). Настоящее, качественное изображение выглядит иначе (в).

В действительности играет роль не только исходное качество зонда, но и его состояние — в ходе работы острие изнашивается и загрязняется. То, что атомы способны «цепляться» за острие и переноситься им, делает АСМ ценнейшим средством манипуляций в нанотехнологии, но с точки зрения получения изображений это беда. Пример искажений из-за повреждения зонда («размножение» изображений) дает рис.4,а. Хотя подобные артефакты можно распознать по четким признакам — странным множественным деталям, на конференциях иногда фигурируют некачественные изображения такого рода.

Конечно, технические погрешности нельзя оставить только «на совести» зонда. Нам ведь нужно знать не только высоту точек образца, но и место их расположения. Перемещение зонда вдоль поверхности обеспечивает пьезоэлектрический сканер. Несмотря на то что достигнуты поразительные успехи в точности сканирования (в реальности сдвигается не кантилевер, а образец под ним) — до сотых долей нанометра, здесь есть свои подводные камни. Сканеру присущи нелинейность и гистерезис зависимости удлинения пьезоэлектрика от прикладываемого напряжения, крип

(двухстадийная реакция при подаче напряжения), термический дрейф характеристик, старение, наконец. На изображениях такие эффекты будут проявляться в виде неравномерности шага сканирования, смещения двух картинок, снятых «навстречу друг другу», искажениях при изменении скорости сканирования и др. (рис.4,б).

Внося свою лепту в искажения и электронные компоненты прибора. Не останавливаясь на них, обратимся к *артефактам режима*. При записи изображения оператору прежде всего надо определиться, какой режим лучше использовать для конкретной задачи. Перед началом сканирования предстоит выбрать значения ряда параметров: силу прижатия зонда к поверхности (для контактного режима), высоту зонда над поверхностью и амплитуду колебаний кантилевера (для прерывисто-контактного режима), скорость сканирования. Установочные параметры могут варьироваться в широких пределах (амплитуда колебаний, например, — от 10 до 100 нм). Ошибка при выборе может драматически изменить результат. И дело не только в снижении разрешающей способности и даже не только в потенциально плачевной судьбе образца (печальный исход задокументирован на рис.5



Рис.5. Разрушение молекулы IGG, сидящей на слюде, в ходе АСМ-эксперимента (прерывисто-контактный режим) [2]: первое изображение (а); изображение при втором сканировании на более низкой высоте (б); третье сканирование показывает уже полностью разрушенную молекулу (в).

[2]), что, в общем-то, поддается осознанию, но и в возможном получении заведомо искаженных данных. Последнее вполне может ускользнуть от внимания исследователя. Как показано в работе [3], прерывисто-контактному режиму внутренне свойственно то, что измеряемая высота зависит от амплитуды колебания кантилевера. Детальное экспериментальное исследование с привлечением моделирования позволило авторам заключить, что определяемые высоты наночастиц ближе всего к истинным при малых значениях амплитуды (5–10 нм). При работе с мягкими объектами неправильный выбор амплитуды может даже привести к обращению контраста, т.е. впадина будет выглядеть, как выступ, и наоборот [4]. Нам самим пришлось столкнуться с зависимостью измеряемой высоты доменной стенки диэлектрика от амплитуды колебаний. А неподходящая скорость сканирования способна исказить латеральные размеры деталей рельефа.

На регистрируемых значениях может сказаться и состояние окружающей среды — вибрация, акустические шумы (стук дверью, смех, громкий разговор — даже хлопок в ладоши может свести на нет час работы!), влажность, температура. Непостоянство температуры и влажности может повлиять не только на узлы прибора, «возмутив» их параметры (например, тот же пьезосканер при нагреве на 1°C может удлиниться на 0.5%), но и на образец. И тут мы переходим к *артефактам состояния* — источником ошибок иногда становится сам объект, если вдруг приобретет какие-то чуждые, не свойственные ему качества. Поверхность может быть загрязнена в прямом смысле слова. Так, реальный нанорельеф поверхности кристалла бериллия обнаруживается лишь после дополнительной очистки от адсорбированных слоев (рис.6). Особая роль принадлежит слоям воды, которые могут порождать капиллярную силу, «сковывающую» движения кантилевера. Вообще дополнительные силы, как уже говорилось, вносят путаницу при интерпретации природы контраста. Отдельно следует отметить случай «электростатического» загрязнения. Если поверхность электрически заряжена, зонд будет ощущать дальнедействующее электростатическое притяжение между зарядами образца и индуцируемыми ими зарядами противоположного знака на острие. В зависимости от распределения заряда (более однородного или локализованного) на изображении могут возникнуть либо общее размытие картины, либо отдельные особенности, которые будут ошибочно восприняты как выступы

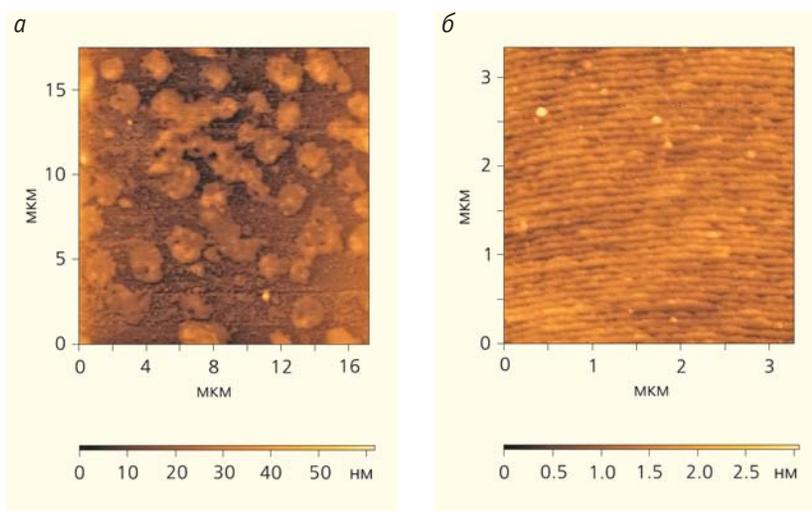


Рис.6. Роль загрязнений исследуемого образца. Поверхности роста кристалла бериллия до (а) и после (б) очистки (прерывисто-контактный режим).

микрорельефа (об этом эффекте мы подробно рассказали в предыдущей статье [5]). А наличие статического заряда — обычное дело для диэлектрических поверхностей.

И что же мы имеем в сухом остатке? Читатель, пожалуй, уже решил, что данным АСМ совсем не следует доверять...

Эксперимент — борьба

Разумеется, все не так безнадежно, как могло показаться на первый взгляд. Устранением инструментальных артефактов серьезно озабочены производители микроскопов. Совершенствуется конструкция сканера; разрабатывается программное обеспечение, автоматически корректирующее изображения; предлагаются тестовые структуры для периодической калибровки прибора; составляются рекомендации по выбору установочных параметров. Однако что касается борьбы с артефактами состояния — она целиком ложится на плечи исследователя. И здесь свести к минимуму воздействие сторонних факторов на результаты измерений и приблизиться к максимуму возможностей АСМ может только очень грамотный оператор, набравшийся большого опыта. В этом отношении наш сектор зондовой сканирующей микроскопии достиг определенных высот, что подтверждают рис.3, 4, в и 6, б. И поскольку нам самим пришлось убедиться, сколь сильно внешние условия и состояние образца влияют на достоверность получаемой информации, мы предложили кардинальный выход из ситуации: работать на атомно-силовом микроскопе в специальных отсеках — чистых боксах.

Совместно с Исследовательским центром прикладной ядерной физики Росатома был раз-

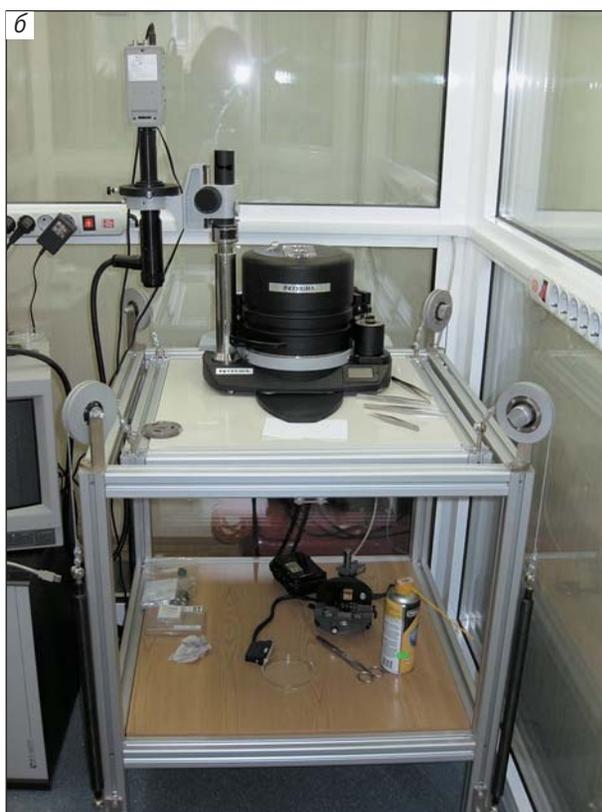


Рис.7. Общий вид чистого климатического бокса (а) и микроскоп, установленный на antivибрационном столе (б). В конструкции стола, спроектированного и сделанного в нашем институте, использован принцип пассивной виброзащиты.

работан и построен чистый климатический бокс TRACKPORE ROOM-02 (рис.7,а). Как и полагается, есть отдельный тамбур и сама чистая зона, где размещены два зондовых микроскопа фирмы NT-MDT — Solver P4-SPM и NTEGRA Prima. Для борьбы с механическими шумами предусмотрены две «линии обороны»: все чистое помещение смонтировано на локальном виброзащитном фундаменте, а сами приборы стоят на специаль-

ном столе (рис.7,б), который подавляет посторонние колебания. Помогают и установленные в боксах двойные стеклопакеты, защищающие от акустических помех.

Чистая зона соответствует классу 8 ИСО (100 000). Воздух, подаваемый в рабочую зону через двухконтурное газообменное устройство на основе трековых мембран, очищается от примесей и приобретает требуемый газовый состав. Чистота воздушной атмосферы и поверхности изучаемых объектов поддерживается в течение необходимого для экспериментов времени. Это принципиально, поскольку зачастую нужно получать целую серию АСМ-изображений, что может занимать значительное время. А иногда и один процесс растягивается — так, процедура записи регулярной наноразмерной структуры на поверхности сегнетоэлектрика длится несколько часов. Как мы удостоверились, при хранении в условиях чистого помещения на образце не образуется видимых микроскопу загрязнений даже за неделю, тогда как в обычной лабораторной комнате частицы пыли осаждаются уже в ходе эксперимента, что искажает истинное состояние поверхности. Блок управления микроскопом вынесен за пределы зоны. Это, с одной стороны, повышает комфортность работы оператора, с другой — устраняет воздействие человека на исследуемый объект в ходе эксперимента.

В рабочей камере обеспечиваются различные сочетания температуры (20–30°C с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$) и влажности (30–70% с точностью $\pm 1\%$). Надежная термостабилизация микроскопа нужна прежде всего потому, что на долю термического шума приходится значительная часть погрешности АСМ. Тепловые дрейфы сканера и колебания кантилевера — источник ошибок измерений во времени, поэтому производители приборов требуют, чтобы изменение температуры окружающей среды не превышало 1°C в час. Кроме того, бывает, что стабильность температуры объекта критична для самого эксперимента (например, для сегнетоэлектриков при исследовании доменной структуры, для пьезоэлектриков). Контроль за влажностью в зоне не менее важен.

В нашем континентальном климате относительная влажность в холодный период, если нет искусственного увлажнения, опускается существенно ниже регламентированных значений (50–60%). В отапливаемом помещении она может упасть при комнатной температуре практически до 0 (для сравнения: даже в Сахаре влажность воздуха выше 15%). Поэтому на диэлектрических образцах обычно накапливается электростатический заряд, который, как говорилось, служит источником артефактов. Управляя влажностью, мы научились снимать статический заряд с поверхности различных диэлектриков и избавляться от подобных искажений [5, 6], что в 2011 г было запатентовано. В прерывисто-контактном режиме

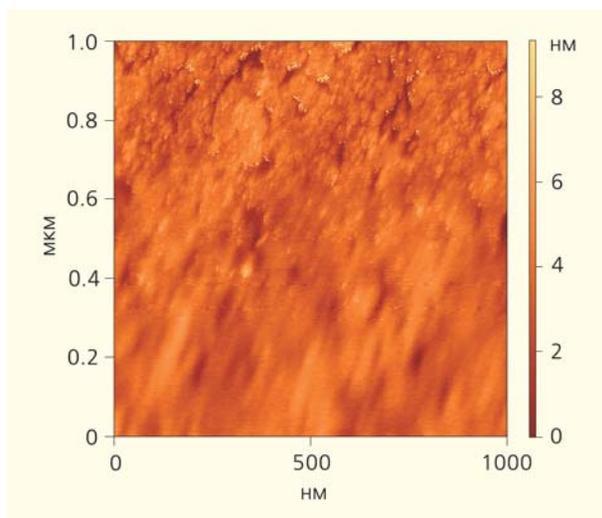


Рис.8. Устранение артефактов состояния с топографического изображения полированной поверхности ситалла (прерывисто-контактный режим) в ходе записи. Во время сканирования был снят статический заряд, что резко улучшило четкость.

процесс снятия заряда можно наблюдать в течение сканирования в режиме реального времени (рис.8 [6]). Кроме борьбы с вредным влиянием статического электричества в активе опции «контролируемая влажность» — дополнительные экспериментальные возможности, например, исследования процессов адсорбции воды на поверхности (они, напомним, тоже могут приводить к искажениям изображений), в том числе для водорастворимых кристаллов.

Опыт эксплуатации комплекса в течение нескольких лет был крайне положительным. Он вдохновил нас создать второй климатический бокс для атомно-силовой микроскопии — TRACKPORE ROOM-05 — уже по-настоящему метрологического класса. Новый бокс отличается более высокой (на несколько порядков) степенью чистоты, более глубокой виброзащитой и большими пределами управления искусственным климатом. В результате предпринятых усилий мы можем уверенно утверждать: наше оборудование позволяет получать достоверные и, что принципиально важно, воспроизводимые данные.

Заслуженные победы

Основное направление наших исследований — изучение различных наноразмерных структур методом атомно-силовой микроскопии на воздухе. Диапазон объектов довольно широк. Это и поверхности твердых материалов — кристаллов, выращенных в нашем институте (в основном — диэлектриков, включая сегнетоэлектрики), и поверхности керамических и монокристаллических подло-

жек, использующихся под различные покрытия. Обширный класс изучаемых систем — мягкие полимерные пленки, полученные методом Ленгмюра—Блоджетт, в которые вводятся функциональные наноструктуры — например, белковые молекулы, очень удобные для моделирования, позволяющие изучать процессы взаимодействия различного типа. Какого рода информацию нам удастся получить? Ответим парой конкретных примеров.

При изучении сегнетоэлектриков приходится иметь дело с наиболее запутанной ситуацией: на поверхность кристалла в сегнетофазе выходят по-разному ориентированные домены. Это классический случай смешанного контраста, когда в формирование топографического изображения вмешиваются электростатические силы. Отрабатывали корректную методику исследования мы на триглицинсульфате — хорошо известном веществе, которое может служить подходящим модельным материалом во многих задачах изучения сегнетоэлектричества. Привлекая «электрические» модификации АСМ — сканирующие микроскопии Кельвина, пьезоотклика, электростатическую, мы смогли разобраться [5, 6], в каких случаях на топографических изображениях видны детали реального микрорельефа, а в каких себя обнаруживают границы доменов (рис.9). В частности, было установлено, что характерные округлые элементы нанорельефа в виде выступов и ямок фиксированной высоты/глубины (в полпараметра постоянной решетки, 6.3 Å), которые постоянно наблюдаются на атомарно гладкой поверхности естественного скотла кристалла триглицинсульфата вдоль плоскости спайности, представляют собой реальные топографические особенности. Эти детали рельефа стабильны по отношению к нагреву и связаны с наличием собственных дефектов в объеме кристалла. Неизменность вертикальных размеров островков и ямок может сослужить хорошую службу: подобные образцы пригодны в качестве тестовой структуры для калибровки пьезосканера при измерениях высот от ≈3 нм (в 2002 г. в секторе получен патент на такой способ калибровки). Изучение кристаллов со специально введенными примесями доказало, что АСМ-исследования поверхности раскола дают возможность эффективно контролировать распределение дефектов в объеме кристалла [7]. Все это позволило анализировать столь тонкие процессы, как динамика доменных стенок в различных экспериментальных условиях.

Пример из совсем другой области — исследование пленок полианилина. Этот линейносопряженный полимер в легированном (протонированном — сильными кислотами) состоянии очень привлекателен своей высокой электропроводностью, но технологическому применению пока препятствует его крайне низкая растворимость. Преодолеть этот недостаток можно, если ввести в раствор при синтезе высокорастворимый полиэлектролит. Органические полисульфоукислоты в такой

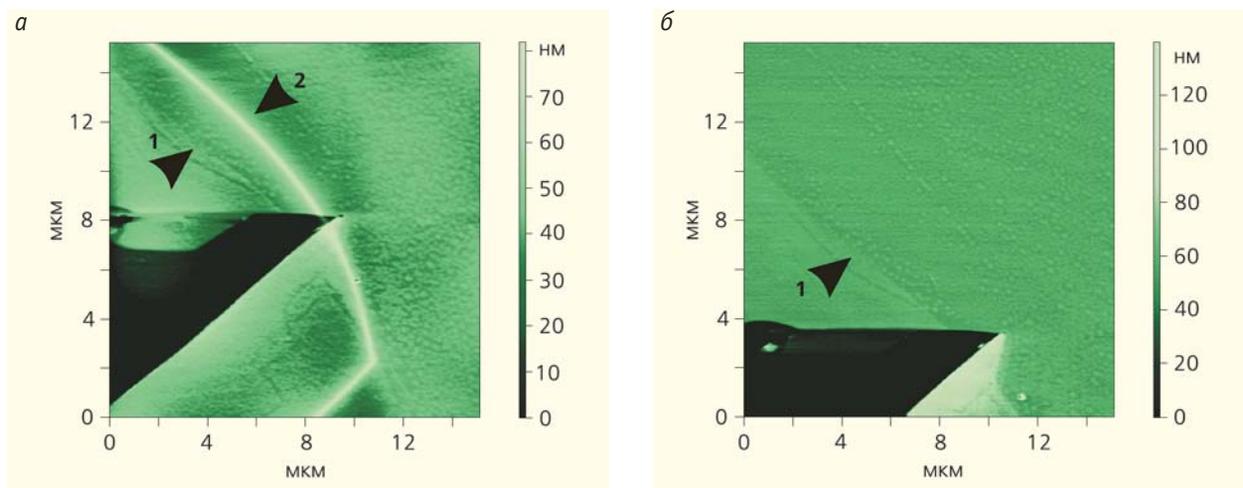


Рис.9. Один и тот же участок поверхности кристалла триглицинсульфата с остроугольной впадиной. На картинках, полученных в прерывисто-контактном режиме (а), обнаруживаются элементы доменной структуры (доменные границы, разделяющие положительные и отрицательные домены — 2). В контактном режиме виден только рельеф — 1 (б).

роли «убивают сразу двух зайцев»: достигается и легирование, и растворимость. Правда, в итоге приходится иметь дело с материалом из интерполимерных комплексов, у которого обостряется зависимость свойств от метода и условий получения. С помощью АСМ мы изучили морфологию поверхности пленок, синтезированных с участием поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропан)сульфо-кислоты разными методами — химически и ферментативно (реакцию полимеризации инициирует лакказы), с ускорителями реакции и без них [8]. Оценивалась степень гомогенности, выявлялись фазовые неоднородности, определялся размер структурных элементов. Было обнаружено, что

пленки имеют нанокompозитный характер, полисульфокислота образует непрерывную матрицу, в которую инкорпорированы глобулярные включения — наночастицы полианилина (рис.10). С практической точки зрения более интересны самые мелкодисперсные системы — они, как выяснилось, получаются ферментативно. Химический способ продуцирует более крупные, но зато более близкие друг другу по размеру частицы. Сопоставить «электропроводящие» качества образцов помогла сканирующая резистивная микроскопия — еще один «дочерняя» техника АСМ, позволяющая регистрировать поверхностное распределение тока через образец и измерять локальные вольт-

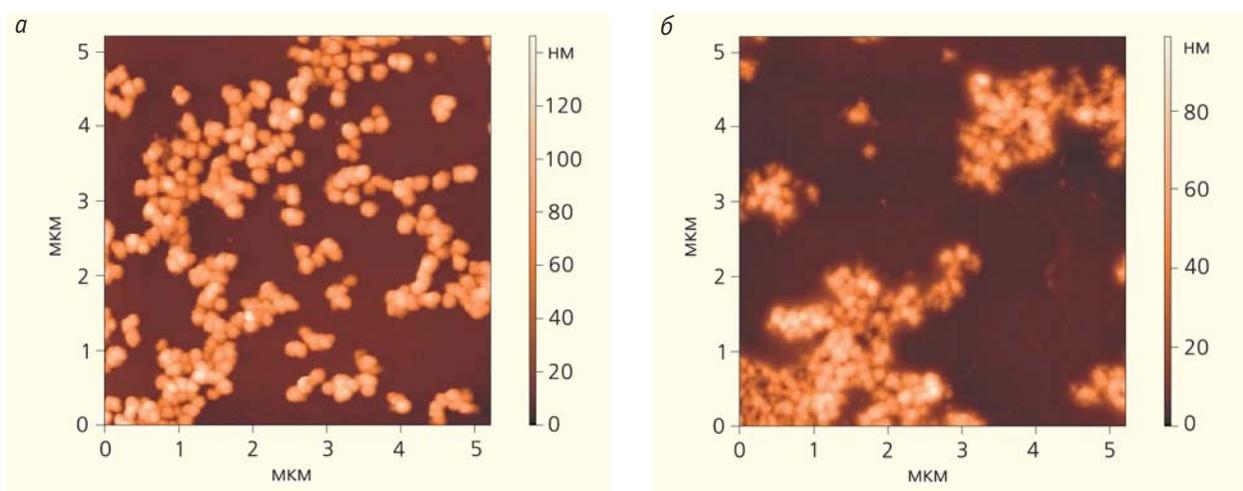


Рис.10. Сравнение двух способов получения полианилина. Поверхности композитных пленок полианилин-полисульфокислота, осажденных из растворов химически (а) и ферментативно (б) синтезированного полимера (прерывисто-контактный режим). В первом случае средние латеральные размеры образцов составляют более 180 нм, а высоты глобул — более 100 нм, во втором — 80—140 нм и 20—100 нм и более 100 нм соответственно (размер частиц становился меньше при добавлении ускорителей реакции).

амперные характеристики. Так можно контролировать степень однородности по электропроводности на наноуровне, судить о характере проводимости (вольт-амперные характеристики демонстрировали отчетливое не омическое поведение) и анализировать связь полученных данных с морфологией пленок. В пределах одного зерна зачастую обнаруживалось несколько областей с различной проводимостью [9]. В целом «химические» образцы отличались большей электропроводностью, что может быть связано как с более эффективным допированием, так и с образованием более длинных цепочек в ходе полимеризации. Ферментативный метод, однако, намного технологичнее, поэтому целесообразно продолжить изыскания, которые могли бы «поднять» его на необходимый для приложений уровень.

В этих исследованиях были задействованы разные модификации АСМ, что позволяет максимизировать потенциал метода — изучать локальные свойства объекта в привязке к особенностям микрорельефа. Однако было бы неправильно думать, что топографические изображения служат лишь для простого разглядывания — для качественной оценки однородности и определения размеров деталей рельефа. Это далеко не так.

Не картинкой единой

В обеих упомянутых работах мы привлекали специальное программное обеспечение, разработанное для анализа геометрии частиц, — находились выступающие над поверхностью объекты, их сечения аппроксимировались известными геометрическими фигурами (кругом, эллипсом), рассчитывались средние геометрические параметры структурных элементов, строились гистограммы распределения элементов по размерам. Иначе говоря, топографические изображения не сводятся просто к визуальным образам, а дают конкретную количественную информацию. Но здесь на поверхности присутствуют дискретные элементы рельефа — островки/впадины, домены, наночастицы. А если изображаемая поверхность такими яркими деталями не блещет? Оказывается, статистический анализ возможен и в данном случае.

Поскольку топографические АСМ-данные — это регулярный набор высот точек объекта, можно сказать, что у нас в руках двумерная функция рельефа $z(x, y)$, где аргументы x и y задаются целым числом шагов сканирования в соответствующих направлениях i, j . Задана она численно, и ее можно подвергать дальнейшей цифровой обработке. Для описания измеряемых профилей применяется целый набор параметров, основанных на статистическом подходе к интерпретации функции z (отсчитывают ее не от нуля, а от средней плоскости объекта). Так называемые метрические параметры включают в себя прежде всего

размах высот — сумму $|z|$ для наибольших выступа и впадины, среднюю арифметическую шероховатость — усредненное значение $|z(i, j)|$, среднюю квадратическую шероховатость — квадратный корень из усредненного значения $z(i, j)^2$. На языке статистики первая шероховатость — это первый момент распределения, изображаемого нашей функцией z , который определяет его центр, а вторая — второй момент, задающий «действующее» значение шероховатости. В общем случае шероховатость зависит от размера области сканирования. На основе статистики сканирования вводятся и другие параметры, выражаемые через высшие моменты, которые характеризуют симметрию распределения двумерного профиля относительно своего среднего значения и протяженность распределения. Для оценки равномерности рельефа рассчитываются разнообразные функции, из которых самые примечательные — корреляционная функция шероховатости и спектральная плотность мощности шероховатости. Корреляционная функция дает количественное представление о вариации высот и корреляционной связи между выбранными областями сканирования в широком диапазоне изменения масштаба сканирования. С ее помощью определяют размеры областей корреляции и вычисляют спектральную плотность мощности. Последняя отражает в обратном (частотном) пространстве, как распределены по величине занимаемой площади элементы с той или иной высотой.

Помимо перечисленных используется множество других параметров: функциональные, которые характеризуют не распределение в целом, а рельеф в локальной области; пространственные, вычисляемые на основе дискретного преобразования Фурье и выявляющие анизотропию и периодичность структуры; фрактальные, помогающие оценить масштабную инвариантность и самоподобие формы. Интересующихся деталями отсылаем к нашей публикации [10], где все параметры строго классифицированы, распределены по ступеням иерархии в последовательности «точка — зона сканирования — образец в целом», приведены соответствующие формулы и алгоритмы их вычисления. Ограничимся только иллюстрацией, для чего они могут понадобиться.

Не обойтись без такого статистического анализа рельефа прежде всего для сверхгладких поверхностей, как полированных для изготовления прецизионных конструктивных элементов, так и исходно атомарно гладких, выступающих в роли подложек в нанoeлектронике. Расчетная шероховатость и ее производные параметры становятся в таком случае критическими для прикладной судьбы образцов. Выполненные в нашем секторе многочисленные измерения шероховатости пластин лейкосапфира, ситалла, кварца и др. послужили основой для отработки технологических ухищрений при их изготовлении.

Но безусловно полезными эти параметры оказываются и для более развитых поверхностей. Так, анализ корреляционных функций для полиэлектролитной пленки (прекурсора) и иммобилизованной пленки белка (лизоцима и иммуноглобулина) показал, что белок покрывает поверхность прекурсора почти полностью. А при исследовании пленок диоксида титана, полученных пиролизом при разных условиях, по длине корреляции удалось определить размер образующихся кристаллитов и установить степень их однородности по размерам при разных температурах осаждения. Методом высокочастотного ионно-плазменного распыления пленки диоксида титана получают в аморфном состоянии, и в этом случае корреляционные функции позволяют выявить так называемый эффект апельсиновой корочки, часто наблюдаемый на электронно-микроскопических снимках аморфных веществ.

Отдельно надо подчеркнуть, что по параметрам шероховатости удается провести верификацию данных АСМ независимым методом, что, вообще говоря, довольно проблематично. А тут, сравнивая кривые спектральной плотности мощности, рассчитанные по АСМ-измерениям и данным рентгеновского рассеяния и дифференциального рассеяния света, мы можем доказать — наши результаты соответствуют реальности. Методы эти имеют дело не только с разной физикой, но и с разными площадями поверхности, с которой собирается информация. Такая работа действительно была проделана в нашем секторе на сверхгладких полированных поверхностях кварца и ситалла, и результаты не расходились более чем на 10%.

Литература

1. Reiss G., Bruckl H., Vancea J. et al. Scanning tunneling microscopy on rough surfaces-quantitative image analysis // J. Appl. Phys. 1991. V.70. P.523—525.
2. San Paulo A., Garcia R. High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode attractive and repulsive tip-samples interaction regimes // Biophysical J. 2000. V.78. P.1599—1605.
3. Mechler A., Kopniczky J., Kokaev J. et al. Anomalies in nanostructure size measurements by AFM // Phys. Rev. 2005. V.72. P.125407.
4. Pickering J.P., Vancso G.J. Apparent contrast reversal in tapping mode atomic force microscope images on films of polystyrene-b-polyisoprene-b- polystyrene // Polym. Bull. 1998. V.40. P.549—554.
5. Толстихина А.Л., Сорокина К.Л., Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В. Электричество под микроскопом // Природа. 2009. №4. С.18—27.
6. Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Занавескин М.Л. и др. Специфические артефакты топографических изображений диэлектрических материалов в атомно-силовой микроскопии // Кристаллография. 2007. Т.52. №5. С.925—931.
7. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Ломакова Е.М. и др. Нанорельеф естественного скола кристаллов триглицинсульфата с примесями замещения и внедрения // Кристаллография. 2011. Т.56. №3. С.373—379.
8. Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В., Степина Н.Д. и др. Структурная организация пленок интерполимерных комплексов на основе полианилина и полисульфоуксусной кислоты в зависимости от методов синтеза // Кристаллография. 2010. Т.55. №4. С.727—733.
9. Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В., Степина Н.Д. и др. Структура и электрические свойства наноструктурированных пленок полианилина // Наноматериалы и наноструктуры. 2010. Т.1. №2. С.51—54.
10. Арутюнов П.А., Толстихина А.Л., Демидов В.Н. Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа в сканирующей зондовой микроскопии // Заводская лаборатория. 1999. Т.65. №9. С.31—41.

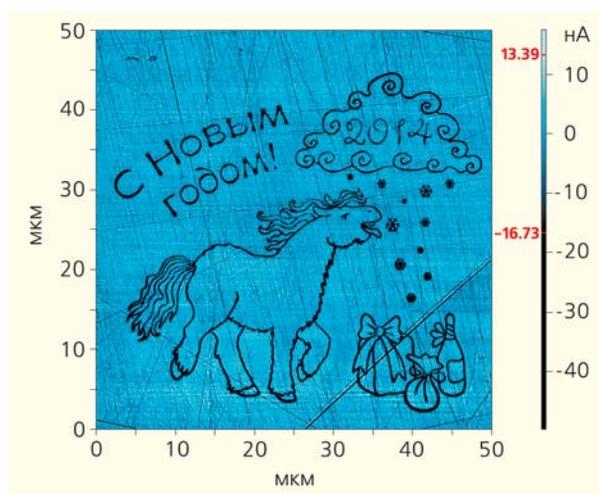


Рисунок А.Ф.Тарасовой, перенесенный на поверхность сегнетоэлектрического кристалла ниобата бария-стронция. Доменная структура создана и зарегистрирована с помощью атомно-силового микроскопа Р.В.Гайнутдиновым.

* * *

Итак, использование чистых зон с искусственным управляемым климатом и повышенной виброзащитой дает несомненные преимущества для атомно-силовой микроскопии, особенно для применений в качестве средства измерения в нанометровом диапазоне размеров. Можно констатировать, что у АСМ есть прекрасные перспективы для решения нанотехнологических задач — при условии, что мы можем быть уверенными: регистрируются характеристики, присущие самому объекту, а не прибору или окружающей среде. ■

Microtomography: a View into Invisible

**V. E. Asadchikov, A. V. Buzmakov,
D. A. Zolotov, I. V. Yakimchuk
A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS**

We have demonstrated the possibility and expediency of application of an X-ray tomography technique in the wavelength range 0.5–2.3 Å both to the investigation of three-dimensional structures consisting of organic and inorganic materials and to the diagnostics of concave spherical surfaces. Design of several laboratory tomographs developed for these purposes has been described. These setups are allowing to examine objects with characteristic sizes up to 10 cm at the resolution in a range from 100 μm to the units of μm achieved by using a set of X-ray optical elements including multielement refractive lens and asymmetric cut single crystals. We have also showed the possibilities of a laboratory source for the use in topo-tomographic experiments. This method allows one to reconstruct the 3D internal structure of crystalline defects from the diffraction data. Finally, we suggested a new approach to evaluation of the quality of concave mirrors. The approach is based on the whispering gallery (WG) effect in the hard X-ray region. The essence of the WG effect consists in a sliding of the acoustic or electromagnetic wave along a concave surface under the grazing angle due to the successive reflections. The reconstruction of a fingerprint left at the center of the mirror has been shown. Capillary lines are distinctly found on the reconstructed image. According to the reconstruction, the distances between them vary from 0.2 to 0.5 mm, which coincides with direct measurements. Contrast agents has not been used, and the fingerprint seemed to consist of a thin layer of skin fat.

Priroda, 2014, №2, p. 9–17



Микротомография — Взгляд в невидимое

В.Е.Асадчиков, А.В.Бузмаков, Д.А.Золотов, И.В.Якимчук

Рентгеновская компьютерная томография сейчас — один из основных диагностических методов в медицинских исследованиях. Его принцип — получать пространственную информацию о структуре из послойных рентгеновских снимков объекта. «Послойность» изображений достигается съемкой при различных углах падения зондирующего излучения. Луч каждый раз проходит свой путь в объеме вещества и поглощается по-разному (это так называемая абсорбционная томография). Но кроме традиционных приложений (где мы вышли на разрешение ~ 1 мкм) использовать технику рентгеновской микротомографии можно и для исследования кристаллов и изогнутых поверхностей.

Какими лучами смотреть

Для проведения томографических исследований важно правильно выбрать характеристики применяемого в экспериментах рентгеновского излучения. Они должны быть таковы, чтобы с одной стороны, объект с размерами 0.001—10 мм не стал для лучей совершенно непрозрачным, а с другой — поглощение в образце было все же существенным даже для таких мягких биологических тканей, как эпителиальные покровы. Например,



Виктор Евгеньевич Асадчиков, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией рефлектометрии и малоуглового рассеяния Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН. Сфера научных интересов — процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.



Алексей Владимирович Бузмаков, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Специалист в области цифровой обработки экспериментальных данных и параллельных вычислений.



Денис Александрович Золотов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Занимается развитием методов рентгеновской абсорбционной томографии и топо-томографии.



Иван Викторович Якимчук, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник той же лаборатории. Работы связаны с рентгеновской оптикой и эффектом полного внешнего отражения рентгеновского излучения.

показатель поглощения белка для фотонов с энергией $E = 8 \text{ кэВ}$ ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$) — порядка 1 мм^{-1} . Следовательно, излучение с такой энергией хорошо подходит для исследования биообъектов размером в несколько миллиметров.

Оптимальной для исследования биологических объектов размером $1\text{--}10 \text{ мм}$ можно считать область, где контраст, определяемый как отношение поглощения рентгеновских лучей образцом и окружающей средой (водой), равен $0.2\text{--}0.8$. Этому условию как раз и соответствует излучение с длинами волн $1.5\text{--}4.0 \text{ \AA}$. Разумным представляется использование максимально длинноволнового излучения, для которого, однако, объект еще остается прозрачным [1].

Отметим, что в современных медицинских и лабораторных томографах* используется жесткое тормозное рентгеновское излучение (максимум интенсивности на длине волны $\sim 0.2 \text{ \AA}$) с широким спектральным распределением. Применение столь коротковолнового излучения обусловлено тем, что оно слабо взаимодействует с биологическим объектом и потому относительно безопасно. Но по той же причине контраст между биологическими тканями различного типа мал. Следует также подчеркнуть, что и само значение коэффициента линейного ослабления для этих тканей не удастся восстановить, поскольку волны разной длины в широком спектре зондирующих лучей ослабляются по-разному.

Применение немонохроматического излучения с очень короткой длиной волны безусловно оправдано в дефектоскопии неорганических материалов, которая имеет дело с неоднородностями сантиметрового масштаба. Если же размеры таких объектов порядка миллиметра или изучаются органические (и, в частности, биологические) объекты больших размеров, использование подобного рентгеновского излучения с широким энергетическим спектром оказывается, на наш взгляд, в большинстве случаев недостаточно информативным. Неслучайно в конструкцию прибора довольно часто вводят фильтры/монохроматоры (отсекают длинноволновую часть спектра).

Подробно прочесть о преимуществах монохроматических рентгеновских лучей в указанном диапазоне длин волн для рентгеновской томографии можно в статье [1].

Томография на лабораторном столе

В самых общих чертах схему рентгеновского томографа можно представить так: источник излучения, объект исследования, детектор (рис.1). Современный прибор немалозначим без управляющего компьютера, который конечно же, должен быть снабжен программой обработки экспериментальных данных [2]. Мы будем говорить о лабораторных рентгеновских томографах, в которых источник и детектор неподвижны, излучение монохроматизировано, а набор проекций получают вращением образца.

В нашей лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния ИК РАН был сконструирован и испытан комплекс лабораторных рентгеновских микротомографов. В первом приборе на базе созданного ранее дифрактометра ДРШ [3] использовался монохроматор из монокристалла кремния — отражающая плоскость (220). Данный дифрактометр работает при горизонтальном расположении образца, и ось вращения монохроматора лежит в горизонтальной плоскости. Образец размещается на гониометре, ось которого, наоборот, вертикальна. Прибор оборудован одномерным газоразрядным позиционно-чувствительным детектором, размер чувствительной области которого составляет 100 мм , а разрешение — около 0.15 мм .

Для оценки пространственной чувствительности метода и прибора была получена томограмма

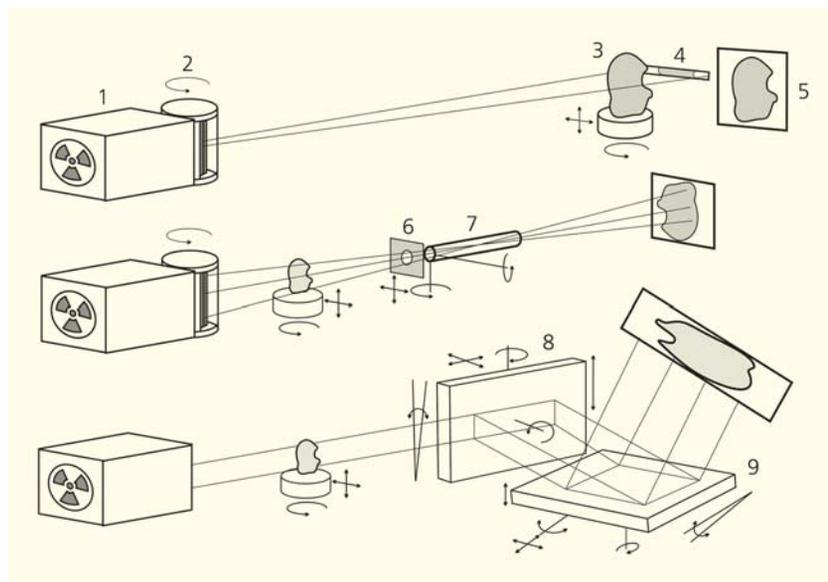


Рис.1. Схема микротомографа на базе дифрактометра ДРШ в разных вариантах. 1 — рентгеновская трубка, 2 — блок кристалла-монохроматора, 3 — исследуемый объект на гониометрическом столике, 4 — линейный позиционно-чувствительный детектор. В усовершенствованном варианте прибора детектором служит ПЗС-матрица (5). Для повышения разрешения можно использовать многоэлементную рентгеновскую линзу, помещаемую вместе с диафрагмой между образцом и детектором (показаны снизу — 6, 7). В одной из модификаций установки монохроматорами служат ассиметрично срезанные кристаллы (8, 9).

* [http:// www.skyscan.be](http://www.skyscan.be)

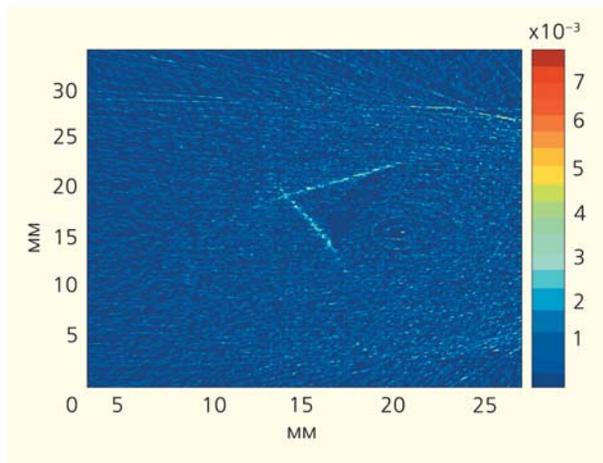


Рис.2. Реконструкция плотности бумажного уголка.

бумажного уголка, смотрящего торцом на источник (рис.2). Толщина листа бумаги как раз сравнима с разрешением использованного нами детектора (~100 мкм). Независимо был измерен коэффициент линейного поглощения листа бумаги: 20 слоев бумаги помещались перед детектором, и измерялся коэффициент ослабления для такой структуры. Измерения показали, что для линии K_{α} молибдена ослабление составляет величину 15%. Соответственно, ослабление одним слоем бумаги происходит всего на 0.9%. Тем не менее эксперименты продемонстрировали, что нам удается реконструировать даже такой тонкий и слабопоглощающий объект (ниже будет приведена реконструкция трехмерной структуры уголка, выполненная на другом приборе).

Для оценки среднеквадратичного отклонения при определении поглощающей плотности, измеряемой нашим томографом, мы исследовали заведомо однородный по плотности предмет — пробирку с водой. Это классический тест-объект, применяемый при калибровке медицинских томографов [4]. Вращая пробирку, мы получаем разные проекции и по ним восстанавливаем ее поперечное сечение (вдоль хода лучей). При проведении данных экспериментов интенсивность в прямом пучке составляла 4000 импульсов в пиксель для каждой проекции, использовались 72 проекции, отличающиеся друг от друга поворотом образца на 2.5° . Сечение пробирки, а также график, который показывает число пикселей, имеющих различную плотность внутри пробирки, представлены на рис.3. Из анализа этого распределения следует, что точность определения плотности элементов на реконструкции порядка 10% вполне достаточна для большинства экспериментальных исследований. Если необходимо повысить точность, нужно увеличивать экспозицию.

После апробации метода рентгеновской микро-томографии в лабораторных условиях мы разработали новый прибор [5], который вместо линейного детектора был оснащен двумерным — ПЗС-матрицей (см. рис.1). Излучение на этот раз монохроматизировалось пиролитическим графитом.

Использование двумерного детектора позволило не только улучшить разрешение до 13 мкм (размер чувствительного элемента ПЗС-детектора), но и существенно сократить время проведения экспериментов. Дело в том, что линейный детектор сканирует объект строчка за строчкой, а двумерный детектор дает всю картину одновре-

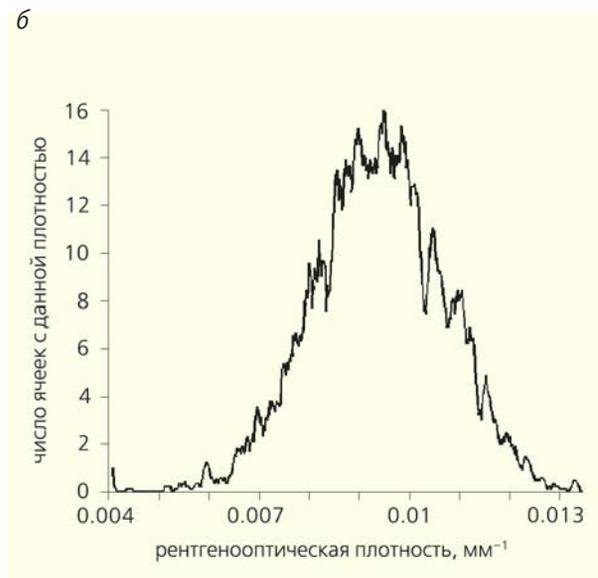
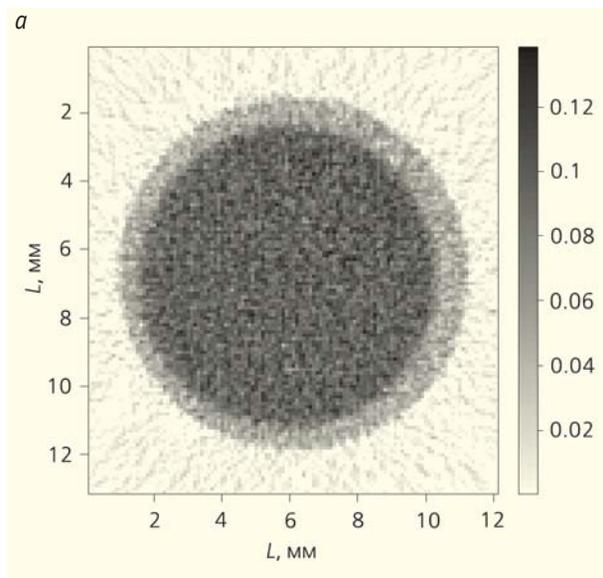


Рис.3. Реконструкция поперечного сечения полиэтиленовой пробирки, заполненной водой (значение коэффициента поглощения в мм^{-1} при энергии линии MoK_{α} , *a*); распределение рентгенооптической плотности воды по пикселям, соответствующее реконструкции объекта (*b*).

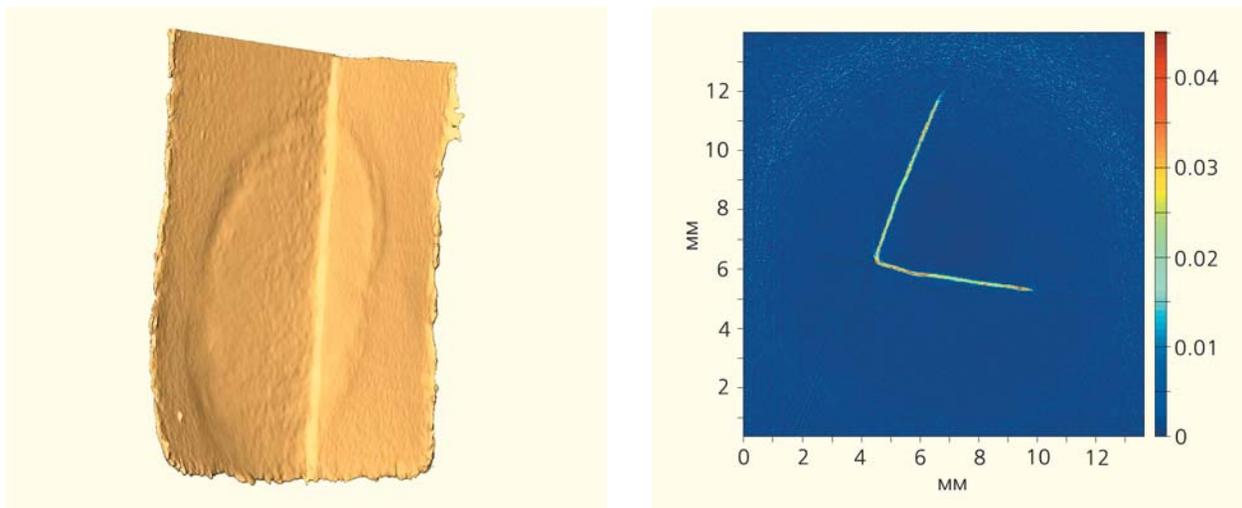


Рис.4. Трехмерная реконструкция бумажного уголка и одно из его поперечных сечений.

менно. На рис.4 показана восстановленная структура бумажного уголка. На реконструкции хорошо видна продавленная карандашом окружность. Это говорит о хорошей пространственной чувствительности метода.

Геккон и светодиод в подробностях

Таким способом мы исследовали большое количество объектов органического происхождения. Приведем пример одного из них. Были изучены элементы опорно-двигательного аппарата гекконов *Pachydactylus turneri* (рис.5), причем один из гекконов побывал в невесомости на биоспутнике «Фотон-2М». Характерные размеры частей таких образцов не превышают нескольких десятков микрометров (что приближается к разрешению детектора). Напомним, что в живых организмах скелет представляет собой постоянно обновляющийся орган, а не мертвую структуру (кальциевый матрикс). Кость состоит из костных кле-



Рис.5. Внешний вид геккона *Pachydactylus turneri*.

ток — остеоцитов, которые обеспечивают ее рост и постоянное замещение атомов кальция. Ранее многолетние эксперименты с различными организмами показали [6], что в условиях невесомости происходит стабильная деминерализация скелета. Сейчас активно изучается роль реакции опоры в этом процессе. Предполагается, что, если элементы опорно-двигательного аппарата испытывают нагрузку, деминерализация не наступает или происходит в значительно меньшей степени. Однако до последнего времени проверка этого тезиса на лабораторных животных была невозможна.

Единственная группа лабораторных животных, которые в состоянии фиксироваться на любой поверхности и тем самым обеспечивать реакцию опоры, — гекконы. Ящерицы этого семейства обладают уникальной способностью закрепляться на любой поверхности при помощи огромного числа микроскопических крючков, которыми покрыты подушечки их лап. Цепкость этих животных так велика, что они могут бегать не просто по гладкому стеклу, но и по стеклянному потолку. Гекконам по силам фиксироваться в космическом боксе и даже в невесомости испытывать реакцию опоры. Вот почему они вне конкуренции как участники исследования влияния невесомости на деминерализацию скелета.

В рентгеновских томографических экспериментах использовалась трубка с серебряным анодом. Излучение (линия AgK_{α} , $\lambda = 0.56 \text{ \AA}$) монохроматизировалось кристаллом пиролитического графита. Реконструкция, проведенная по рентгеновским изображениям, выявила все характерные особенности строения челюстей и позвоночника этого животного (рис.6). Результаты рентгеномографических и гистологических исследований не позволяют сделать заключение о декальцификации данных костей рептилий-космонавтов. Это,

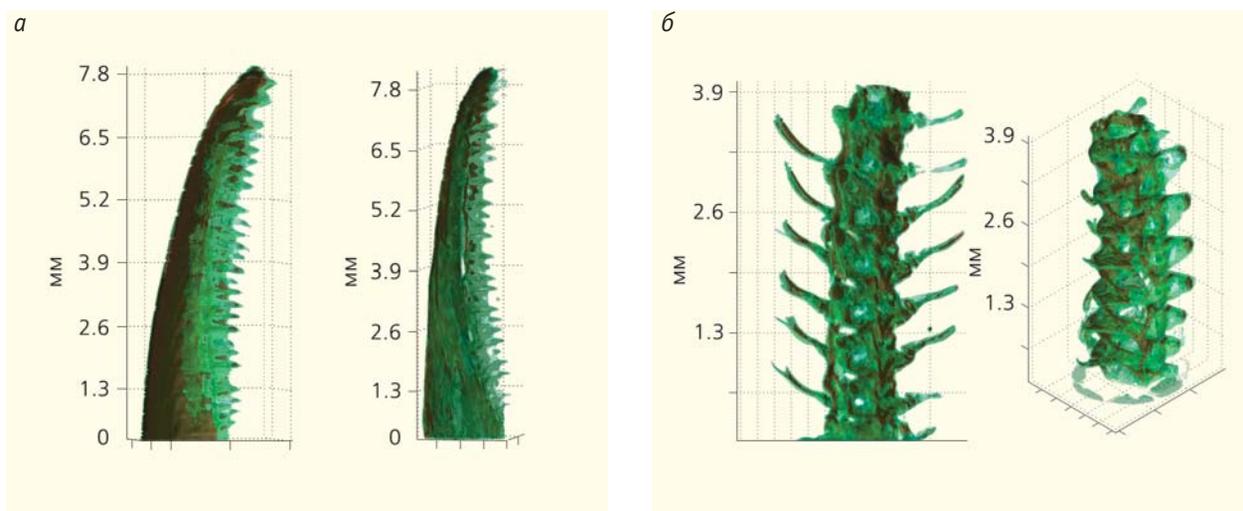


Рис.6. Реконструкция челюстей (а) и части позвоночника (б) геккона.

возможно, отличает их от других исследованных ранее животных [7] и подтверждает гипотезу о значении опорной реакции.

Для проведения исследований сильно поглощающих объектов необходимо использовать более жесткое рентгеновское излучение. По этой причине применение детекторов прямого счета становится невозможным. Приходится использовать детекторы, где рентгеновское излучение сначала переводится в свет видимого диапазона и лишь затем регистрируется ПЗС-матрицей. Отметим, что в их конструкцию можно включать традиционные оптические системы для повышения разрешения.

Проиллюстрируем возможность такого подхода на конкретном примере. Мы изучили структуру серийного светодиода, используемого в качестве осветителя. Томографический эксперимент проводился с использованием линии AgK α . Регистрация велась на серийном детекторе с разрешением 20 мкм. В нем применяется достаточно высокоэффективный сцинтиллятор, излучение которого передается на ПЗС-матрицу при помощи микроканального оптического световода. Изображения исследованной структуры представлены на рис.7. Проведенные измерения позволяют четко выявить особенности конструкции данного

изделия. Важно, что в эксперименте удастся не только установить наличие сапфировой подложки (Al $_2$ O $_3$), но и присутствие на ее поверхности ориентированной микроструктуры с периодом \approx 300 мкм.

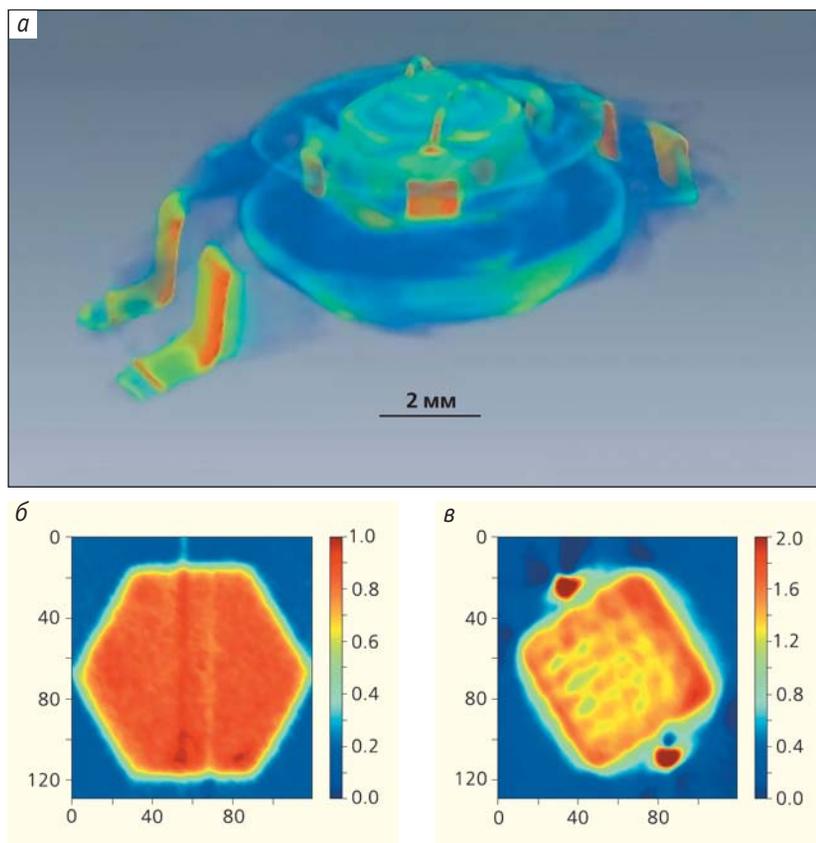


Рис.7. Результаты восстановления структуры светодиода: объемное изображение (а), подложка из лейкосапфира (б), металлические контакты (в). В двух последних случаях масштаб указан в каналах детектора (один канал соответствует 20 мкм).

Стоматология для геккона

Для повышения разрешения до уровня единиц и долей микрона в конструкцию микротомографа был внесен увеличивающий рентгенооптический элемент — рентгеновская преломляющая линза (см. рис.1).

Одним из объектов для исследования стали зубы упомянутого выше геккона *Pachydactylus turneri*. Их характерный размер около 150 мкм. Детальное восстановление структуры такого объекта возможно лишь при достаточно высоком разрешении (большем, чем размер чувствительного элемента детектора, который, как указано, составлял 13 мкм). Зуб оказался подходящим объектом для исследования при помощи рентгеновской линзы: с одной стороны, в нем есть характерные включения размером 5–7 мкм, а с другой — он имеет линейные размеры, подходящие для поля зрения линзы.

Получение качественных увеличенных изображений позволило произвести томографическое исследование зуба с увеличением 2. В ходе томографического эксперимента было получено 36 проекций, экспозиция каждой из которых состав-

ляла 60 с (рис.8); там же представлена томографическая реконструкция.

Из сравнения реконструкции челюсти геккона без увеличения (см. рис.6) и зуба с увеличением 2 (рис.8) ясно, что детализация внутреннего строения зуба заметно улучшилась. На рис.9 показаны продольное и поперечное сечения зуба. На первом хорошо видно, что образец состоит из двух сросшихся зубов, каждый из которых имеет полость внутри, а один из них к тому же наполовину разрушен. На втором хорошо заметна полость внутри зуба, где располагается канал нерва.

Чтобы еще больше повысить разрешение, мы создали микротомограф, использующий два асимметричных кристалла (см. рис.1). В качестве источника использовалась рентгеновская трубка CuK_α (размер фокуса около 0.5×0.5 мм) [8].

Представленная схема позволила получить 20-кратное увеличение рентгеновского изображения на излучении CuK_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и достичь разрешения порядка 1–2 мкм. Структура зуба геккона с таким разрешением представлена на рис.10. Экспозиция одного кадра занимала 600 с. Мы получили 36 кадров с углом поворота в 5° между ними, т.е. эксперимент длился порядка 6 ч. Теперь мы можем

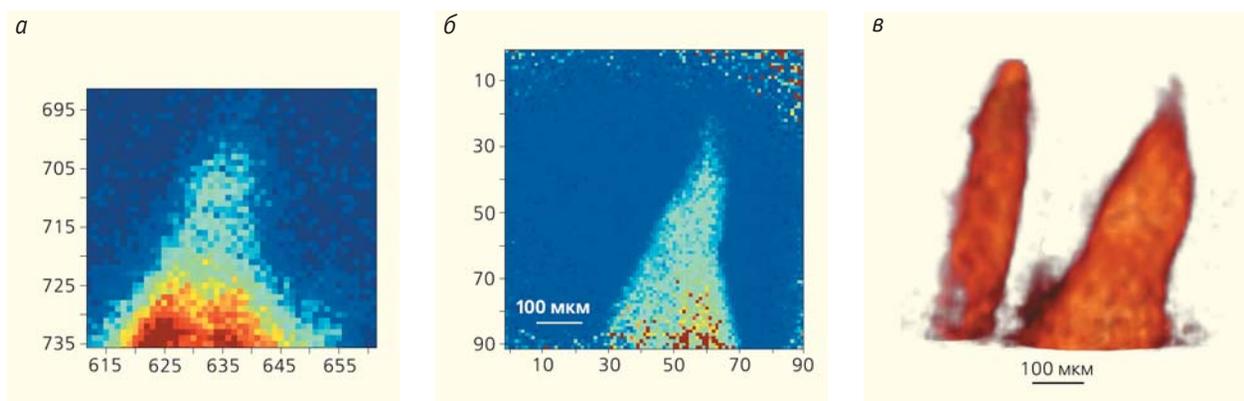


Рис.8. Увеличенные изображения зуба геккона, приведенные в одном масштабе при контактном снимке (без увеличения, *a*) и с увеличением 2 (*б*), томографическая реконструкция зуба геккона с увеличением 2 (*в*).

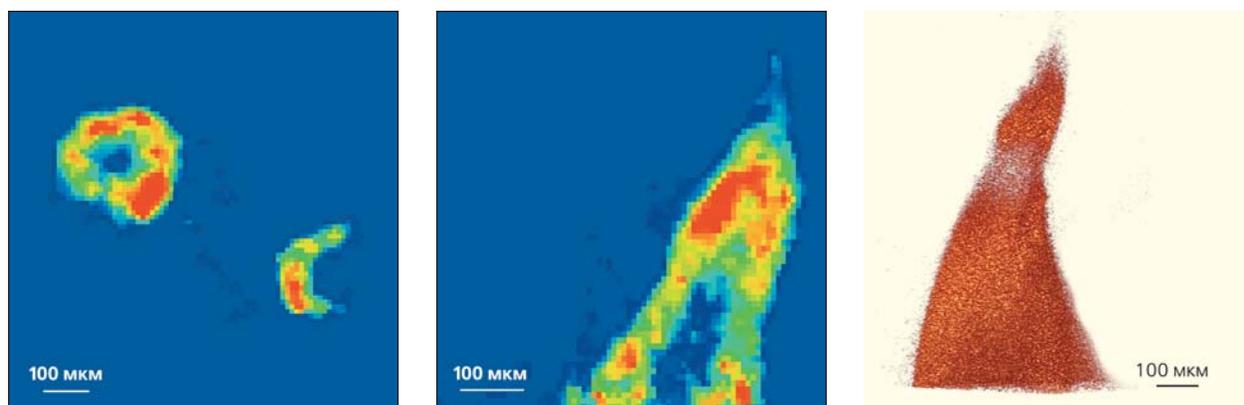


Рис.9. Продольное и поперечное сечение реконструкции зуба с увеличением 2.

Рис.10. Зуб геккона с увеличением 20.

заметить еще больше подробностей строения зуба: видна область пониженной плотности в его центре и заметно уплотнение в районе режущего острого края. Таким образом, применение асимметричных отражающих кристаллов позволило повысить разрешение лабораторной рентгеновской микротомографии до 1–2 мкм.

Ту же экспериментальную схему мы применили и для выявления объемных неоднородностей плотности природных и синтетических алмазов. Итак, мы продемонстрировали возможности метода микротомографии для исследования как органических [6, 7], так и неорганических объектов [9].

Подключается дифракция

Как уже говорилось, достоверность восстановления в рентгеновской микротомографии легко обеспечивается, если неоднородности плотности изучаемых объектов составляют 10 или более процентов от плотности основного материала. Абсолютно иная ситуация имеет место при исследовании структуры совершенных кристаллов. Во всех кристаллах, применяемых практически — будь то в оптике или микроэлектронике, — дефекты почти неотличимы по плотности от остального материала. Для исследования таких объектов традиционно применяют метод рентгеновской топографии*, однако он позволяет получать лишь двумерные сечения распределения дефектов в объеме кристалла.

В последнее время быстро развивается так называемая топо-томография, или дифракционная томография. Данный метод отличается достаточно высоким разрешением, что позволяет проводить анализ структуры даже индивидуальных дислокаций внутри слабо поглощающих монокристаллов (например, синтетических алмазов). До сих пор мы имели дело с рентгенограммами, которые формировались за счет разного поглощения в структурных элементах разной плотности. Основная же методическая особенность топо-томографии состоит в следующем: при получении проекционных изображений ось вращения образца не выбирается произвольно, а остается параллельной вектору обратной решетки одной из отражающих плоскостей кристалла. В результате в игру вступает дифракция, и детектор в процессе вращения кристаллического образца фиксирует соответствующие брэгговские отражения (топограммы), для которых можно применить те же алгоритмы реконструкции, что и в случае традиционной томографии.

* Рентгеновская топография — совокупность методов получения изображений дефектов в кристаллах при помощи дифракции рентгеновских лучей. Во всех этих методах рентгеновский пучок от источника направлен на кристалл так, чтобы для всего кристалла или его части выполнялось условие Вульфа—Брэгга: $2d\sin\theta = n\lambda$.

Для реализации метода топо-томографии в лабораторных условиях мы модифицировали микротомограф. Его главная особенность — наклон оси вращения образца по отношению к падающему рентгеновскому пучку обеспечивается гониометром с точностью $\sim 10''$. Прецизионная гониометрическая головка юстирует ось вращения исследуемого объекта для выполнения условий Брэгга во всем интервале углов поворота. Отметим, что предложенная конструкция позволяет одновременно регистрировать прошедший и отраженный пучки (рис.11,а,б).

В качестве примера приведем результаты исследования внутренней структуры синтетического кристалла фторида лития (LiF) [10]. Изучался кристалл кубической формы с характерными размерами 3 мм и кристаллографической ориентацией (100) (второй порядок отражения). На рис.11 видно, что геометрические размеры объекта хорошо передаются при использовании

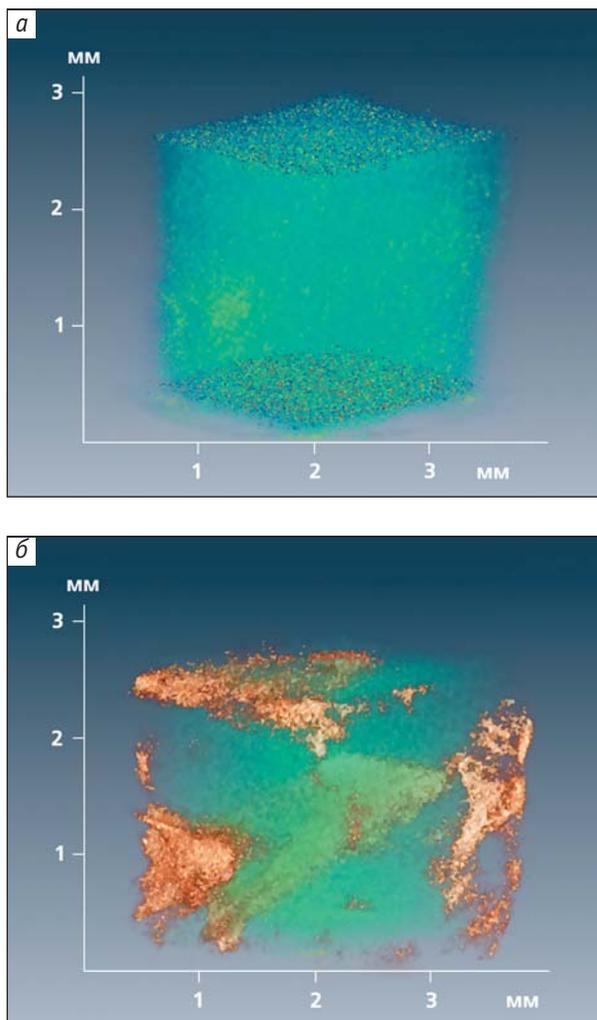


Рис.11. Реконструкции структуры кристалла LiF по топографическим (а) и по топографическим (б) данным. Пространственное разрешение ~ 20 мкм.

как топо-томографии, так и традиционной абсорбционной томографии. Результаты восстановления с очевидностью показывают, что топо-томографический метод значительно более чувствителен к наличию дефектных областей в структуре кристалла.

Что шепчет галерея

В ряде современных технологий применяются детали и изделия с рабочими поверхностями вогнутой сферической формы, качество которых анализировать до сих пор достаточно трудно. Мы предложили решить эту задачу при помощи эффекта шепчущей галереи в рентгеновском диапазоне длин волн [11, 12]. Он состоит в том, что акустическая или электромагнитная волна, падающая по касательной на вогнутую поверхность, скользит вдоль нее за счет последовательных отражений. При этом любой дефект поверхности уменьшает интенсивность отражения.

Типичный пример такого искажения интенсивности представлен на рис.12. Суть предлагаемого подхода состоит в наблюдении эффекта шепчущей галереи на исследуемом сферическом зеркале при разных углах поворота зеркала вокруг собственной оси симметрии. Очевидно, что при смещении дефекта поверхности, обусловленном ее вращением, локальный минимум в измеряемом распределении интенсивности также сместится. Это обстоятельство открывает возможность применить разработанные в томографии алгоритмы реконструкции для выявления и локализации дефектов на вогнутых поверхностях.

В качестве источника использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом и точечным фокусом (0.4×0.4 мм). Для обеспечения ши-

рокого углового спектра пучка в эксперименте не использовались ни монохроматор, ни коллимирующие щели. Проведенные эксперименты подтверждают работоспособность предложенной идеи.

Одним из наиболее интересных полученных результатов стало восстановление отпечатка пальца, сделанного в центре исследуемого зеркала. На реконструкции отчетливо видны папиллярные линии (рис.13). Расстояния между ними, найденные по результатам реконструкции, находятся в диапазоне от 0.2 до 0.5 мм, что совпадает с прямыми измерениями. Отметим, что при создании отпечатка никаких контрастирующих веществ не использовалось.

Достигнутое на данный момент пространственное разрешение вдоль поверхности составляет около 50 мкм. Самый факт локального выявления дефектов на зеркальных поверхностях по предлагаемой нами методике сомнений не вызывает. Несмотря на ряд имеющихся трудностей, уже полученные результаты указывают на перспективность разрабатываемого подхода для анализа качества крупногабаритных вогнутых зеркал.

* * *

Здесь мы вкратце рассказали о полученных нами в последние годы результатах. Между тем проблема визуализации объемного строения объектов различной природы имеет историю, берущую начало с первых опытов Рентгена, — длиной более века. Пока рентгеновская томография на микроуровне остается инструментарием ученых. Однако томографические методы исследования в качестве неразрушающего способа контроля находят все большее применение в практике — как в медицине, так и в индустрии высокотехнологичных изделий. ■

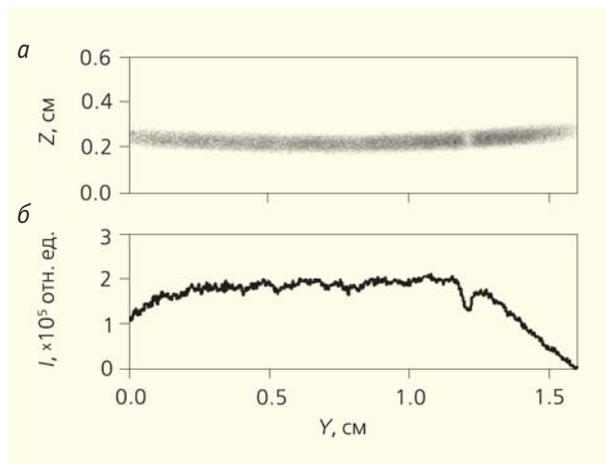


Рис.12. Измеренная двумерным детектором интенсивность пучка, отраженного сферическим зеркалом, в относительных единицах: двумерное распределение (степень почернения пропорциональна интенсивности, а); сечение (б).



Рис.13. Увеличенное изображение реконструкции отпечатка пальца.

Литература

1. Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Золотов Д.А. и др. Лабораторные рентгеновские микротомографы на монохроматическом излучении // Кристаллография. 2010. Т.55. №1. С.167—176.
2. Чукалина М.В., Бузмаков А.В., Николаев Д.П. и др. Рентгеновская микротомография на лабораторном источнике: техника измерений и сравнение алгоритмов реконструкции // Измерительная техника. №2. 2008. С.19—24.
3. Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В. и др. Рентгеновский дифрактометр с подвижной системой излучатель—детектор // ПТЭ. 2005. №3. С.99.
4. Календер В. Компьютерная томография. Основы, техника, качество изображений в области клинического использования // М., 2006.
5. Сосфенов Н.И., Фейгин Л.А., Бондаренко К.П. и др. Автоматический малоугловой рентгенодифрактометр АМУР-1 // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1969. Вып.5. С.53—72.
6. Савельев С.В., Серова Л.В., Бесова Н.В., Носовский А.Н. Влияние невесомости на развитие нейроэндокринной системы у крыс // Авиакосмическая и экологическая медицина. 1998. Т.32. №2. С.36—42.
7. Gulimova V.I., Nikitin V.B., Asadchikov V.E. et al. Effect of 16-day spaceflight on the morphology of thick-toed geckos (*Pachydactylus turnery* Gray, 1846) // Journal of Gravitational Physiology. 2006. V.13. №1. P.197—200.
8. Андреев А.В., Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В. и др. Двумерное увеличение изображения в рентгеновском микроскопе асимметричного отражения // Письма в ЖЭТФ. Т.85. Вып.1. 2007. С.106—108.
9. Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Ширяев А.А., Асадчиков В.Е. Рентгеновская компьютерная томография естественных алмазов и содержащихся в них микровключений // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2009. №9. С.3—8.
10. Золотов Д.А., Бузмаков А.В., Асадчиков В.Е. и др. Исследование внутренней структуры монокристалла фторида лития методом рентгеновской топо-томографии в лабораторных условиях // Кристаллография. 2011. Т.56. №3. С.426—430.
11. Якимчук И.В., Бузмаков А.В., Андреев А.В., Асадчиков В.Е. Рентгеновское томографическое изображение депозита на сферической поверхности // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т.94. Вып.9. С.738—741.
12. Якимчук И.В., Бузмаков А.В., Андреев А.В., Асадчиков В.Е. Исследование качества вогнутых сферических поверхностей скользящим пучком рентгеновского излучения // Кристаллография. 2012. Т.57. №2. С.341—344.

Международный год кристаллографии стартовал!

В Париже, в штаб—квартире ЮНЕСКО 20—21 января прошла официальная церемония открытия Международного года кристаллографии, каковым по решению Генеральной Ассамблеи ООН был объявлен 2014-й. На торжественных мероприятиях мог присутствовать любой желающий — Международный союз кристаллографов (IUCr), главный «хозяин» юбилейного года, помогал с оформлением виз. К участникам обратились с приветствиями Генеральный директор ЮНЕСКО и президенты IUCr и «родственных» союзов — Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), Международной минералогической ассоциации (IMA), Международного союза по биохимии и молекулярной биологии (IUBMB), Европейс-

кого физического общества (EPS). Дж.Глускер из Онкологического центра Фокс Чейз (Филадельфия, США) рассказала о прошлом, настоящем и будущем кристаллографии, а Б.Кобилка из Стенфордского университета (Стенфорд, США), лауреат Нобелевской премии по химии 2012 г., прочел лекцию об исследовании структуры рецепторов, связанных с G-белками.

Но программа не замыкалась только на именитых гостях. Специальное заседание было отдано молодым ученым — талантливые представители Африки, Ближнего Востока, Азии, Латинской Америки, Восточной и Западной Европы выступили с короткими докладами и участвовали в обсуждениях с коллегами перспектив карьеры в сфере кристаллографии.

Отдельные секции были посвящены месту этой науки среди других областей знания и в жизни общества, ее развитию в

странах БРИКС, связи с художественным творчеством (с акцентом на роль симметрии в исламском искусстве). Разнообразие затронутых проблем вывело церемонию из круга узкопрофессиональных событий, сделав ее интересной и для широкой публики.

Предлагаемая «годовая афиша» с географией от Швеции до Южной Африки и от Турции до США тоже привлечет не только специалистов. Помимо приуроченных к тематическому году научных конференций и школ планируется проведение лекций, международного и национальных конкурсов по выращиванию кристаллов, выставок кристаллов, книг и других экспонатов. Приятно отметить, что ряд событий ориентирован на школьников. Пожелаем успеха этим начинаниям, которые должны поддержать интерес к науке, к сожалению, ослабевающий в современном обществе!

Расскажите наукам

Crystals for Study of Protein Structures

I. P. Kuranova, M. V. Kovalchuk

A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS

The paper gives a brief overview of the works on the X-ray study of 3D-structures of proteins and on the growing of protein crystals at the Institute of Crystallography of Russian Academy of Sciences. The main methods of growing protein crystals suitable for X-ray study, such as vapor diffusion, free interface diffusion and counter-diffusion techniques, as well as the requirements for the quality of such crystals and the properties of proteins influencing the process of their crystallisation are described. Special attention is given to the description of the experiments on the growing of high quality protein crystals in microgravity on the International Space Station. These experiments were carried out at the Institute of Crystallography together with Russian Space Agency Roscosmos and with Japan Aerospace Agency JAXA. The examples of 3D-structures of proteins essential for medicine and biotechnology solved using crystals grown in microgravity are described. It is considered how the results of X-ray study can be applied to understand of the mechanism of action of the proteins and to design new generation of drugs. The future development of this research area associated with protein engineering achievements and evolution of synchrotron radiation sources (XFEL) is discussed.

Priroda, 2014, №3, p. 12–21

Кристаллы для изучения белковых структур



И.П.Куранова, М.В.Ковальчук

Огромные успехи в изучении механизмов работы биологических макромолекул и их ансамблей в значительной степени основаны на результатах рентгеноструктурного анализа (РСА) этих молекул. Этот метод дает возможность определить атомные координаты составляющих кристалл атомов и воссоздать атомную структуру молекулы посредством математических расчетов по дифракционной картине, получаемой при рассеянии рентгеновских лучей белковым кристаллом. Хотя в настоящее время для исследования пространственных структур применяются и другие методы (например, ядерного магнитного резонанса), ведущая роль рентгеноструктурного анализа сохраняется — более 80% пространственных структур, представленных в Международном банке белковых данных, установлены именно этим методом [1, 2]. В этом банке сегодня уже хранятся координаты десятков тысяч различных глобулярных белков, но для белковой инженерии, биотехнологии, медицины, фармакологии требуются данные о все новых и новых структурах.

В Институте кристаллографии изучение пространственных структур белковых молекул начал Б.К.Вайнштейн* еще

* Подобнее см.: *Вайнштейн Б.К.* Кристаллография сегодня // Природа. 1974. №3. С.44–53.



Инна Петровна Куранова, доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии РАН (ИК РАН). Основные научные интересы связаны с кристаллизацией белков и исследованием их структуры и функции методом рентгеноструктурного анализа.



Михаил Валентинович Ковальчук, член-корреспондент РАН, директор НИЦ КИ, руководитель межведомственной рабочей группы по направлению «Приоритетные и междисциплинарные научные исследования» Совета при Президенте РФ по науке и образованию, декан физического факультета Санкт-Петербургского университета. Лауреат премий правительства РФ в области науки и техники, в области образования, премии им.Е.С.Федорова РАН.

Кавалер орденов «За заслуги перед отечеством» III и IV степеней. Область научных интересов — кристаллография и кристаллохимия, физика конденсированного состояния, нанобиоорганические материалы и системы, применение рентгеновского, синхротронного излучения и нейтронов в материаловедении.

в 1959 г. В созданной им лаборатории выращиванием пригодных для структурного исследования белковых монокристаллов и расшифровкой пространственных структур занималась группа сотрудников, в состав которой входили биологи, физики и химики. Работы по определению и анализу пространственных структур гемовых белков (леггемоглобина и каталазы), неорганических пирофосфатаз, участвующих в биосинтезе и трансформации энергии в живых организмах, L-аспарагиназы, используемой при лечении ряда видов опухолей, вируса крапчатости гвоздики, а также саикарсинтазы, во-

влеченной в биосинтез пуринов, получили международное признание [3].

Сегодня технические возможности для структурных исследований существенно расширились: снижены требования к размеру белковых кристаллов, а для получения более совершенных успешно применяются новые методы их выращивания; усовершенствовано получение дифракционных наборов; современная вычислительная техника ускорила обработку дифракционных данных. Значительный прогресс в белковой кристаллографии достигнут благодаря созданию новых мощных источников рентгеновского излучения — синхротронов. В нашей стране такие исследования успешно ведутся на Курчатковском источнике синхротронного излучения (СИ) [4, 5]. К настоящему времени сотрудники Института кристаллографии установили строение и механизмы функционирования многих белков, внесли в международную базу данных атомные координаты более чем 150 белков и их комплексов с функционально важными молекулами.

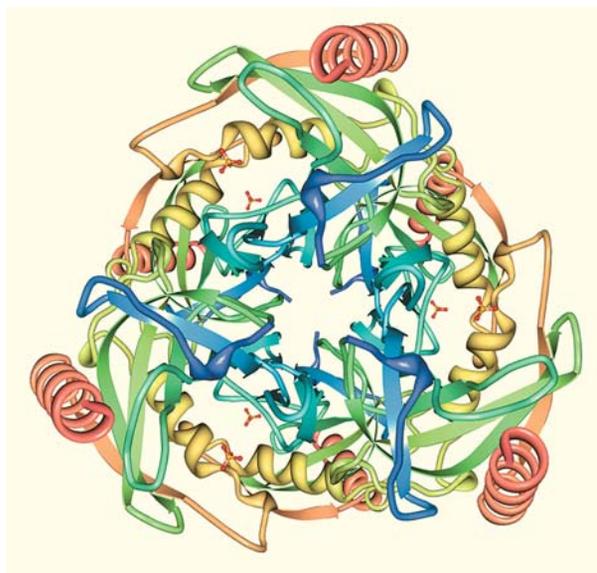
Изучаются структуры и механизмы действия ряда белков, важных для медицины и биотехнологии, таких как тимидинфосфорилаза, фосфоантетин-аденилилтрансфераза из туберкулезной бактерии, бактериальная карбоксипептидаза [6–8] и др. В лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ИК РАН успешно продолжают эксперименты по выращиванию кристаллов белков в невесомости.

Как получают кристаллы белков

Рентгеноструктурный анализ и в настоящее время остается методом, дающим наиболее полную информацию о пространственной структуре белков и нуклеиновых кислот*.

Рентгеноструктурное исследование протекает в несколько этапов. Начинается оно с получения кристаллов выбранного для исследования вещества. На последующих этапах от белковых кристаллов на источниках рентгеновского излучения собирают дифракционные наборы, которые с помощью математического аппарата и специальных программ позволяют расшифровать строение изучаемой молекулы, т.е. установить пространственные координаты всех атомов (кроме водородных, положение которых определяют при разрешении менее 1 Å).

Биохимики давно обратили внимание на способность белков образовывать кристаллы и использовали кристаллизацию как одну из стадий очистки белков. Еще в 1840 г. немецкий исследователь Ф.Л.Хунефельд наблюдал под микроско-



Пространственная структура молекулы неорганической пирофосфатазы *Thermus thermophilus*.

пом формирование кристаллов гемоглобина червя; американский химик Дж.Б.Самнер в 1926 г. получил кристаллы фермента уреазы. За выделение и кристаллизацию ферментов он вместе с Дж.Х.Нортропом в 1946 г. был отмечен Нобелевской премией.

Однако для структурного исследования белковые кристаллы должны удовлетворять ряду требований [9]. Так, дифракционная картина от монокристаллов должна давать разрешение не ниже 2.5 Å. Для выращивания кристаллов с нужными свойствами разработаны специальные методики. Все они сводятся к смешиванию малых объемов растворов белка и осадителя (вещества, понижающего растворимость белка), но отличаются способом смешивания. В качестве осадителей обычно используют неорганические соли, амфифильные органические растворители, растворимые в воде органические полимеры, например, полиэтиленгликоли. Самый распространенный метод кристаллизации — диффузия паров растворителя в капле. Тогда на дне замкнутого сосуда находится раствор осадителя, а капля концентрированного раствора белка — например на «пьедестале». Другой метод — свободная диффузия через поверхность раздела между растворами белка и осадителя. В этом случае осадитель аккуратно наносят на поверхность белкового раствора, помещенного в капилляр или пробирку малого диаметра, после чего оба раствора смешиваются посредством диффузии. Очень проста кристаллизация под слоем парафинового масла, когда несколько микролитров раствора с равными объемами белка и осадителя заливают слоем парафинового масла. Медленное испарение раствора уменьшает скорость кристаллизации и способствует увеличению размера кристалла.

* О методе РСА для исследования пространственных структур белков подробнее см.: Владимирцов Ю.А. Зачем нужна белковая кристаллография // Природа. 2003. №11. С.26—40.

Сложности кристаллизации

Несмотря на усовершенствование техники рентгеновского анализа и методов кристаллизации, получение качественных белковых кристаллов продолжает оставаться наименее предсказуемым этапом, от которого зависит не только успех структурного исследования, но и время, затраченное на его проведение.

Одна из причин возникновения трудностей при поиске условий кристаллизации — отсутствие критериев для рационального выбора осадителя, способствующего формированию кристалла. Чтобы ускорить постановку проб для поиска условий, сегодня используют специальные роботы, которые позволяют поставить тысячи кристаллизационных проб в ограниченное время.

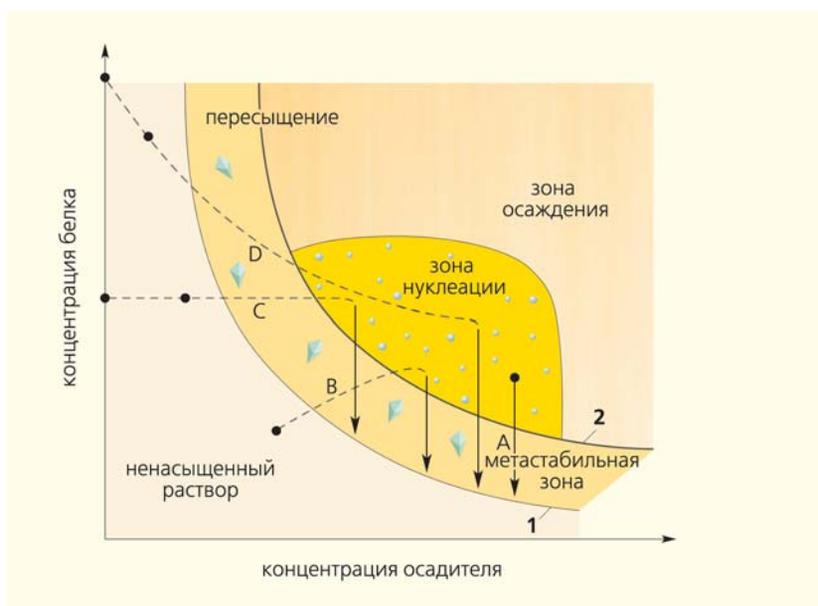
Другие затруднения вызваны тем, что, в отличие от кристаллов низкомолекулярных соединений, белковые кристаллы начинают формироваться только в сильно пересыщенном растворе. В этом случае одновременно происходят и образование зародышей кристаллов (нуклеация), и их рост. Из-за большого количества зародышей и высокой скорости роста появляется много мелких кристаллов. Для получения кристаллов большего размера и лучшего качества необходимо выращивать их в минимально пересыщенном растворе, в метастабильной зоне. Часто для разделения стадий нуклеации и роста используют так называемые

затравки: вносят в слабо пересыщенный белковый раствор ограниченное число зародышей или несколько микрокристаллов.

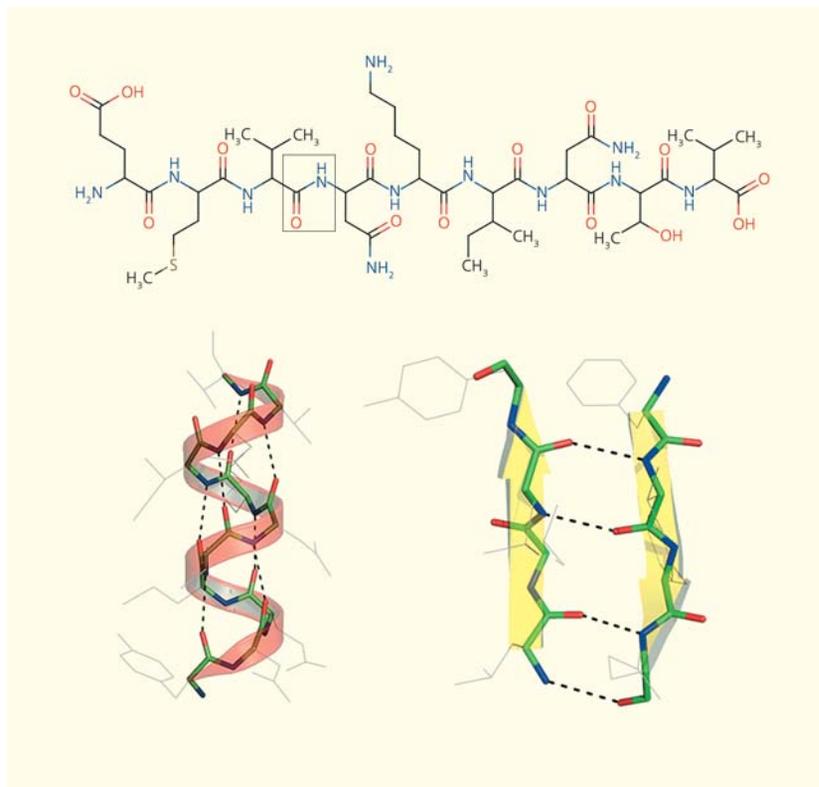
Однако главные причины, затрудняющие получение кристаллов растворимых глобулярных белков, кроются в свойствах самой белковой молекулы. Построенная из уникально уложенной полипептидной цепи, эта молекула с высокой молекулярной массой (от 1.5 до 500 КДа) имеет несколько уровней пространственной структуры — первичную, вторичную, третичную и четвертичную. Белковая глобула, поддерживаемая водородными связями и гидрофобными взаимодействиями, сохраняет свою структуру только в водном растворе (обычно в присутствии различных солей) и лишь в ограниченном интервале температур и значений pH. Очень часто молекула белка состоит из нескольких глобул (четвертичная структура), когда для повышения стабильности глобулы возникает необходимость спрятать оказавшиеся на поверхности гидрофобные аминокислотные остатки. Объем белковой глобулы с длиной цепи 220–250 аминокислотных остатков может достигать 1500 \AA^3 , а площадь ее поверхности около $8000\text{--}10\,000 \text{ \AA}^2$.

Полипептидная цепь белка распадается при бактериальном заражении. Белки денатурируют при высоких концентрациях органических растворителей и других реагентов, разрушающих водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

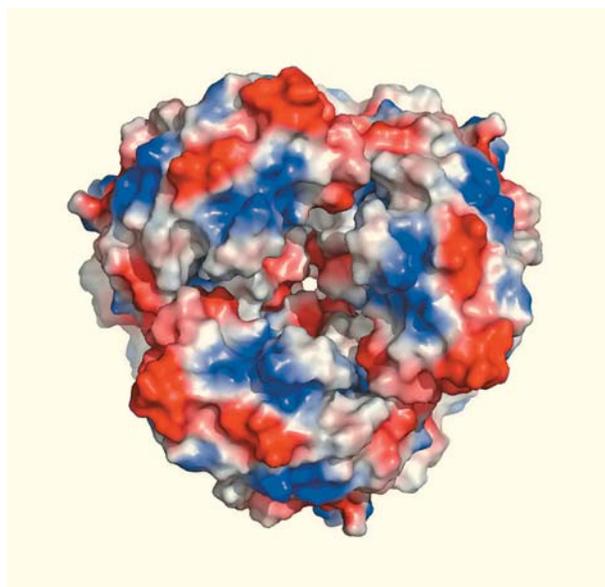
Кроме того, белки склонны к агрегации, имеют несколько минимумов растворимости и наряду с кристаллами образуют аморфные осадки. В то время как ядро белковой глобулы сформировано из гидрофобных боковых цепей, на ее поверхности имеется много полярных функциональных групп — нейтральных и несущих положительные или отрицательные заряды, а их сумма зависит от величины pH (меняется вместе с ней). Обилие на поверхности различных полярных групп создает сложный рельеф поверхности белка, так что его молекулу можно рассматривать как поливалентный ион. Хотя белковая глобула в определенных условиях имеет фиксированную структуру, на отдельных участках она может изменяться при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями, субстратами и продуктами катализируемой реакции или с другими белками. Конформационная неоднородность затрудняет включение мо-



Фазовая диаграмма, показывающая растворимость белка как функцию концентрации осадителя. Приведены кривая растворимости (1) и кривая критического пересыщения (2), над которой белок выпадает в виде аморфного или мелкокристаллического осадка. В зоне нуклеации одновременно происходит образование кристаллических зародышей и рост мелких кристаллов. Оптимальные условия для роста крупных кристаллов — в метастабильной зоне (показано стрелками).



Элементы структуры белковой молекулы. Вверху — фрагмент полипептидной цепи (первичная структура); внизу — фрагменты вторичной структуры: α -спираль (слева) и β -слой (справа). Пунктирными линиями обозначены водородные связи.



Поверхность белка фосфоантетеин-аденилилтрансферазы *Mycobacterium tuberculosis*, окрашенная соответственно знаку заряда: серым — нейтральные полярные остатки; синим — положительно заряженные, красным — отрицательно заряженные аминокислотные остатки на поверхности молекулы.

лекул в кристаллическую решетку и может быть одной из причин неупорядоченности белкового кристалла. Высокая молекулярная масса белков, ограниченная устойчивость глобулы, нерегулярность поверхностного рельефа, переменная величина заряда, подверженность конформационным изменениям, а также способность образовывать неупорядоченные агрегаты — все это осложняет кристаллизацию белков.

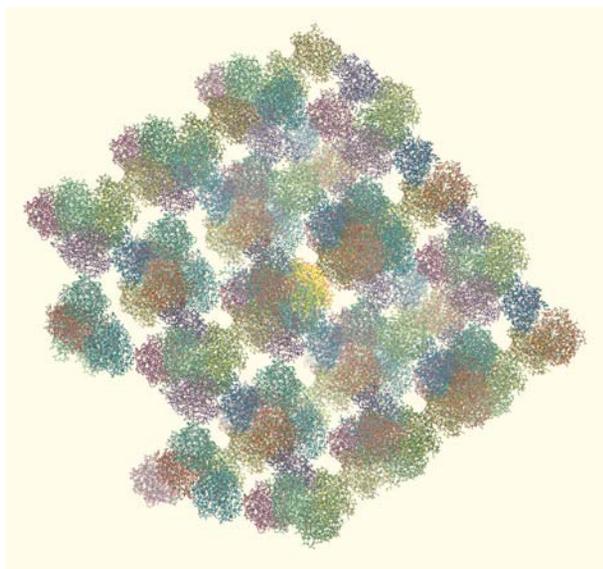
Свойства белковых кристаллов

В отличие от кристаллов обычных молекул, белковые имеют значительные параметры элементарной ячейки, часто более 100 Å, но размеры их невелики (до 0.3—0.5 мм). Сложный рельеф поверхности и обилие полярных функциональных групп, образующих связи с осаждающим раствором, способствуют появлению в белковом кристалле большого количества молекул воды. При этом кристаллическая решетка напоминает сеть, где

пространство между молекулами занято каналами, заполненными растворителем.

Высокое содержание воды в кристаллической решетке и малое число межмолекулярных связей на единицу поверхности молекулы определяют повышенную хрупкость белковых кристаллов, их подверженность радиационному распаду, приводит к появлению дефектов и к разупорядоченности кристаллической решетки. Такие кристаллы с высокой степенью мозаичности не дают четкой дифракционной картины и непригодны для рентгеноструктурного исследования. С другой стороны, именно благодаря большому количеству воды (от 30 до 80% объема кристалла) структура белка в кристалле не отличается от таковой в растворе.

Атомная модель молекулы, построенная с использованием координат, полученных при рентгеновском исследовании, позволяет найти корреляции между структурой и функцией белка. Анализ атомной модели дает возможность определить функционально важные участки и выделить аминокислотные остатки, подходящие для точечных замен, которые способны в нужном направлении изменить свойства молекулы, что особенно важно для модификации ферментов, используемых в биотехнологии. Чтобы изучить изменения, происходящие в молекуле белка при его функцио-



Укладка молекул белка в кристалле карбоксипептидазы *T.vulgaris*. Просветы внутри кристаллической решетки — заполненные водой каналы.

нировании, наряду со структурой «свободного» белка исследуют пространственную структуру его комплексов с субстратами, аналогами субстратов или ингибиторами реакции. Сравнивая полученные структуры, можно выявить конформационные изменения, сопровождающие работу белковой молекулы.

Координаты атомной модели — это основа для изучения молекулярных механизмов работы белков методами компьютерного моделирования: молекулярной динамикой и докинг. Последний

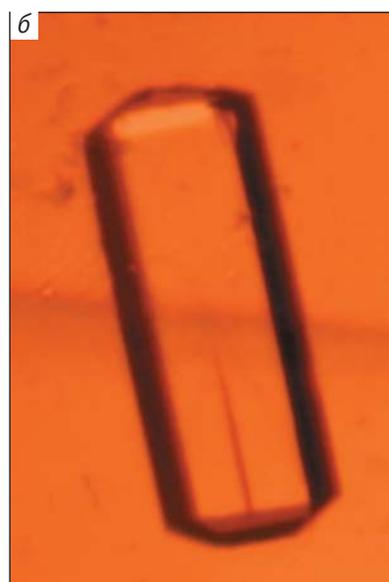
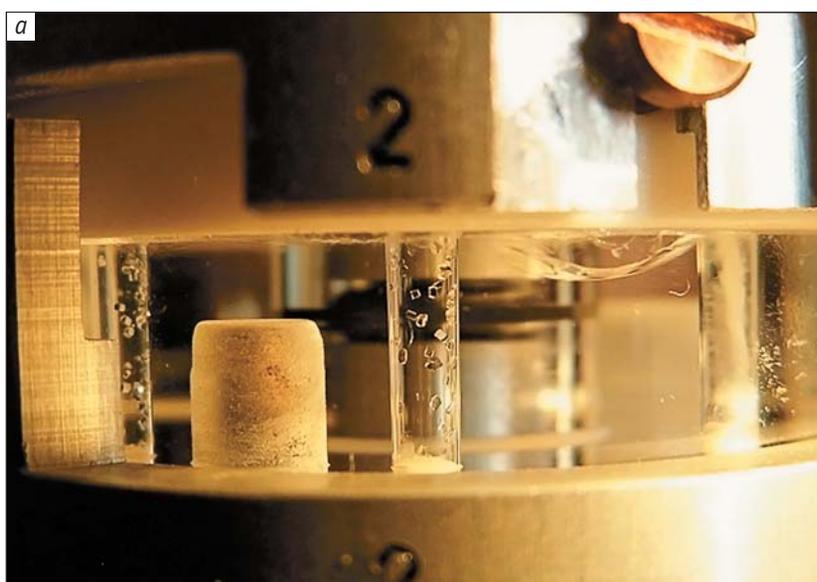
особенно востребован при поиске селективных ингибиторов ферментов, последующая модификация которых позволяет разработать лекарственные препараты нового поколения.

Чем точнее атомные координаты, полученные при рентгеноструктурном исследовании, тем надежнее результаты анализа пространственной структуры и эксперименты по моделированию. Приготовление кристаллов белков высокого дифракционного качества — важная и актуальная задача.

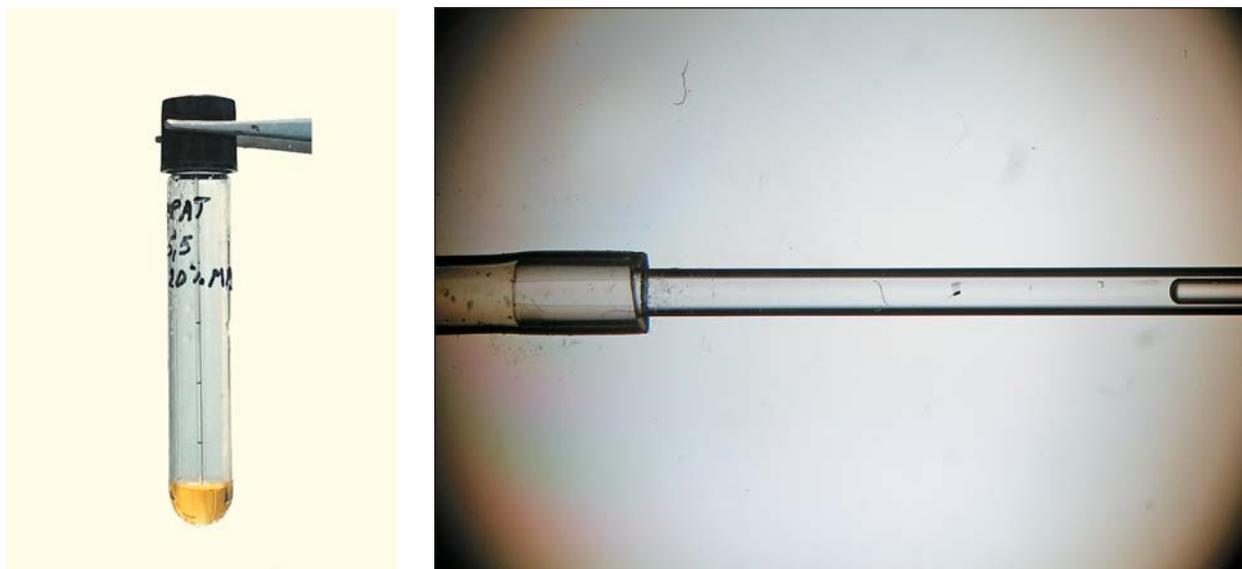
Кристаллизация в невесомости

Один из эффективных путей, позволяющих увеличить размер и улучшить дифракционное качество кристаллов белка, — это выращивание их в условиях невесомости [10]. Величина гравитации влияет на характер транспорта вещества к растущему кристаллу, от чего в значительной степени зависят степень упорядоченности кристаллической решетки и, следовательно, дифракционные качества кристалла. На Земле, при единичной гравитации, вещества доставляются к поверхности кристалла конвекционными потоками. По мере роста вокруг кристалла формируется обедненная белком зона, в которой раствор, имеющий меньшую плотность, поднимается вверх. Образующиеся при этом конвекционные потоки создают неодинаковые условия роста на разных участках поверхности кристалла, что отрицательно влияет на его качество.

В условиях невесомости (при пониженной гравитации) по мере встраивания молекул белка в кристаллическую решетку вокруг кристалла воз-



Выращенные на российском сегменте Международной космической станции в аппарате Модуль-1 кристаллы: лизоцима в ячейках прибора (а) и формиатдегидрогеназы *Arabidopsis thaliana*, полученный в том же приборе (б).



Выращивание кристаллов в невесомости методом встречной диффузии в капилляре. Слева — подготовительный наземный эксперимент: капилляр с белковым раствором погружен в пробирку с осадителем; справа — кристалл в капилляре с надетой силиконовой трубкой, наполненной агарозным гелем.

никает стабильный концентрационный градиент белковых молекул. Благодаря этому растущая поверхность кристалла контактирует со слабо пересыщенным раствором, и кристалл растет в оптимальных условиях. Кроме того, при диффузионном транспорте, преобладающем в этих условиях, скорость роста замедляется, и молекулы с большей энергией, первоначально присоединившиеся неправильно, могут диссоциировать от кристалла и при повторном присоединении занять оптимальное положение. Это понижает мозаичность кристаллов и увеличивает их совершенство.

На Земле и в невесомости кристалл в растворе — объект броуновского движения. В наземных условиях кристаллы, достигшие определенного размера, осаждаются и продолжают расти на дне сосуда, что может нарушить их конечную форму. В невесомости кристалл плавает вблизи поверхности раствора и не опускается на дно. Сферическая симметрия диффузионного поля обеспечивает равномерную доставку вещества ко всем граням кристалла, способствуя росту изометричных кристаллов.

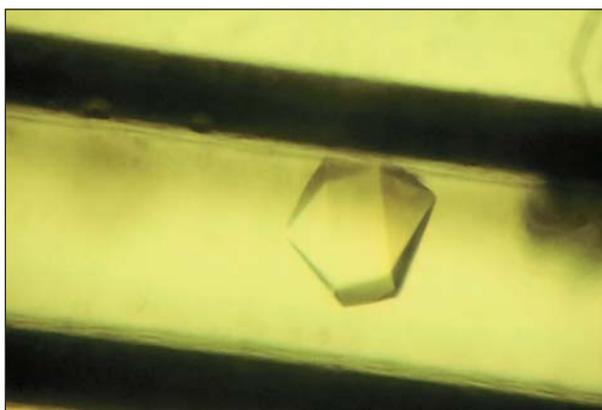
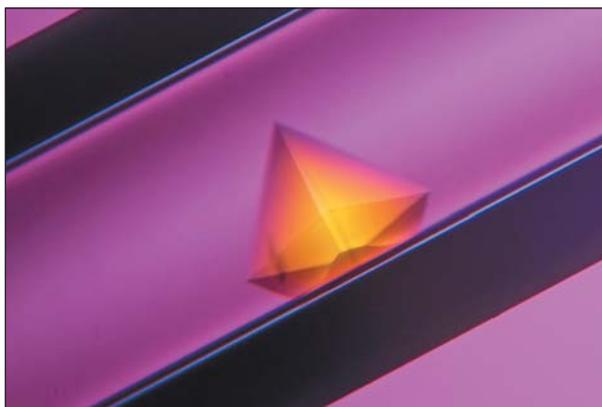
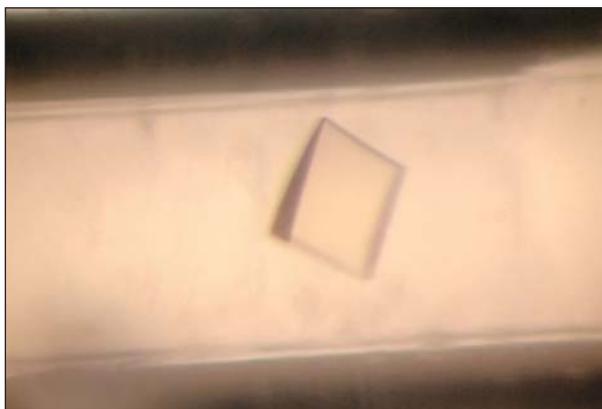
Эксперименты по кристаллизации белков на космических летательных аппаратах, главным образом на российской космической станции «Мир» (1981—1996), показали, что дифракционное качество белковых кристаллов, выращенных в условиях невесомости, превосходит таковое контрольных наземных кристаллов.

С 2005 г. Институт кристаллографии совместно с Центральным научно-исследовательским институтом машиностроения Роскосмоса участвует в проекте «Кристаллизатор», задача которого — выращивание в невесомости белковых кристал-

лов высокого дифракционного качества [11]. Для этой работы в конструкторском бюро института были сконструированы несколько специальных аппаратов, в частности аппарат «Модуль-1», в котором кристаллизация осуществлялась методом свободной диффузии*. Кристаллы рекомбинантного инсулина человека, формиатдегидрогеназы растений, карбоксипептидазы и пирофосфатазы, выращенные в этом аппарате, по величине и разрешению превосходили кристаллы тех же белков, полученные в наземных условиях [10—13].

В настоящее время эксперименты по кристаллизации белков в невесомости продолжают в рамках международного сотрудничества между Роскосмосом и Японским аэрокосмическим агентством JAXA. В этих опытах применяется метод встречной диффузии в капилляре, предложенный учеными из Университета Гранады и усовершенствованный японскими исследователями [14]. Здесь раствор осадителя проникает в раствор белка, находящегося в капилляре, через надетую на его конец силиконовую трубку, которая заполнена агарозным гелем и погружена в раствор осадителя. При этом смешивание растворов белка и осадителя замедляется, а по длине капилляра устанавливается градиент концентрации осадителя. По мере удаления от начала капилляра кристаллы растут при уменьшающемся пересыщении. Таким способом в невесомости выращены кристаллы ряда белков: бактериальной карбоксипептидазы *Thermoactinomyces vulgaris*; фосфопантетеин-аденилилтрансферазы *Mycobacterium tuberculosis* и ее ком-

* Ковальчук М.В. и др. патент №2307204 (от 27.09.2007 г.) на изобретение: «Устройство для кристаллизации».



Кристаллы фосфопантетеин аденилилтрансферазы, тимидинфосфорилазы и карбоксипептидазы *T. vulgaris*, выращенные на Международной космической станции в японском модуле «Кибо» методом встречной диффузии (росийско-японский проект).

плексов с субстратом, ингибитором и продуктами реакции; тимидинфосфорилазы из *E. coli* в комплексе с терапевтически важными аналогами природных нуклеозидов [15]. Как показало рентгеновское исследование, дифракционное поле «космических» кристаллов на 0.3–0.4 Å превышает поле контрольных наземных. С помощью выращенных кристаллов пространственная структура исследуемых белков установлена в интервале разрешений от 1.05 до 1.7 Å.

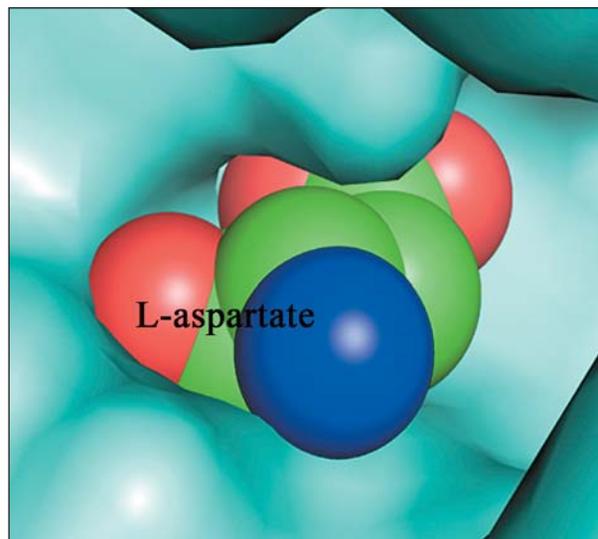
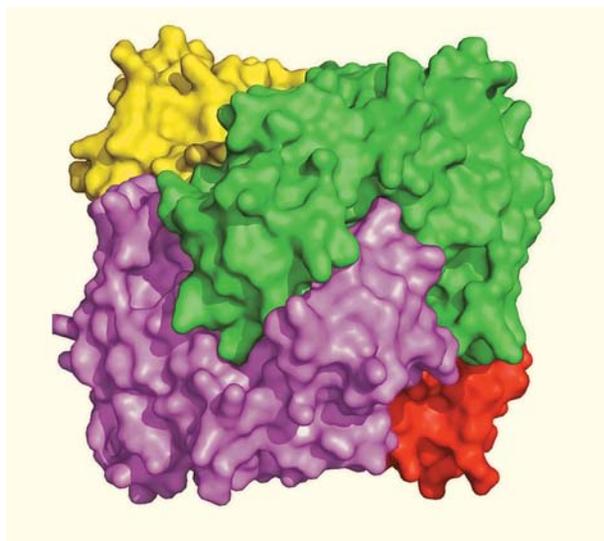
От кристалла к пространственной структуре

Вот несколько примеров, которые иллюстрируют применение атомных моделей, полученных при рентгеновском исследовании, для изучения структурных основ функционирования белковой макромолекулы.

Фермент аспарагиназа, катализирующий превращение аспарагина в аспарагиновую кислоту (аспартат), — редкий пример белка, непосредственно используемого в онкотерапии. Этот фермент создает в клетках, особенно в лейкозных, дефицит аспарагина, который активно участвует в метаболизме и входит в состав белков. Наиболее чувствительны к действию аспарагиназы опухолевые клетки, в которых собственный аспарагин не синтезируется. Из-за его отсутствия синтез белка уменьшается или вовсе прекращается, одновременно прекращается рост опухоли. Недостаток аспарагиназы как лекарственного средства — ее токсичность: наряду с аспарагином она с малой скоростью расщепляет и глутамин, основной переносчик аминокислот в организме. Понизить токсичность аспарагиназы можно, уменьшив ее глутаминазную активность.

Большой объем белковой молекулы обеспечивает стабильность пространственной структуры, в частности фиксированную геометрию аминокислот, расположенных в активном центре белка-фермента. В то же время активный центр, в котором непосредственно протекает катализируемая ферментом реакция, обычно расположенный в углублении на поверхности фермента, занимает лишь небольшой участок поверхности. Замечательная особенность белков — высокая избирательность их действия (специфичность): белок способен отбирать из окружающего раствора и связывать в активном центре только соединения строго определенного строения. Такие соединения называют субстратами, если после связывания они подвергаются действию фермента, или ингибиторами, если, оказавшись в активном центре, они не испытывают дальнейших превращений. Замечательная особенность субстратов — их комплементарность (соответствие) поверхности активного центра, к которой они подходят, как ключ к замку или как хрустальная туфелька Золушке. Связывание субстрата в центре с комплементарной ему поверхностью существенно снижает энергетический барьер для протекания реакции, на чем и основан катализ ферментами.

Поскольку реакция, катализируемая аспарагиназой, обратима, аспартат, продукт ферментативной реакции, при определенных условиях остается связанным в активном центре. Проведенное нами исследование пространственной структуры аспарагиназы и ее комплексов с глутаматом и аспартатом показало, что молекула аспартата, комплементарная поверхности активного центра, свободно в него вписывается, в то время как свя-



Тетрамерная молекула аспарагиназы *Erwinia carotovora* (субъединицы молекулы окрашены в разные цвета). Справа — молекула аспартата в активном центре аспарагиназы. Атомы аспартата показаны сферами радиуса Ван-дер-Ваальса.

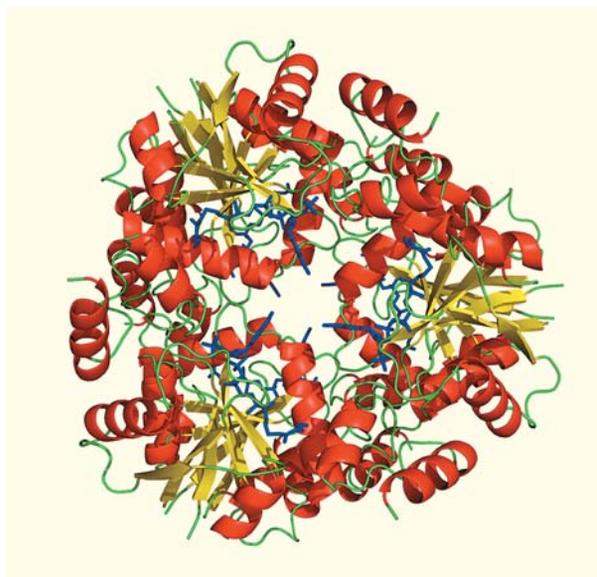
зывание большей по объему молекулы глутамата пространственно затруднено [16]. Полученные данные о строении активного центра и топологии его поверхности дают возможность выбрать место для точечной замены в активном центре и получить мутантную форму фермента с более низким средством к глутамату.

Данные о пространственной структуре белков широко используются для рационального поиска эффективных лекарственных средств. Развитие многих заболеваний можно остановить, если блокировать работу белков, необходимых для жизни болезнетворных вирусов и бактерий, или активность ферментов, требующихся, например, для роста опухоли. Белки, инактивация которых вызывает гибель патогенных организмов или прекращает развитие определенной болезни, называются белками-мишенями. Их ингибиторы могут стать лечебными средствами, но, чтобы превратить их в настоящие лекарства, необходимо химически модифицировать их структуру, увеличив их сродство к белку-мишени. Данные о строении и топологии поверхности активного центра белка-мишени, полученные в результате рентгеноструктурного исследования, существенно облегчают и ускоряют рациональный поиск соединений-ингибиторов.

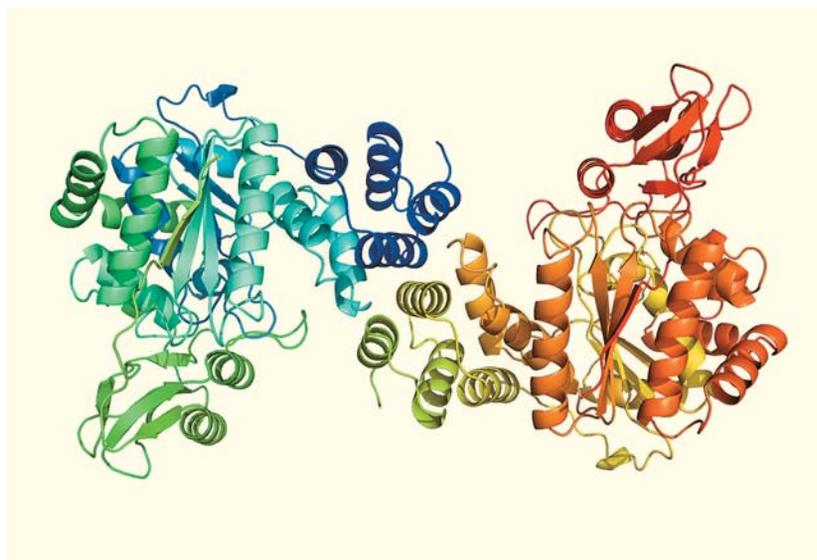
Таким белком-мишенью для конструирования лекарств против туберкулеза стал недавно изученный нами белок — фосфопантетеин-аденилилтрансфераза из *Mycobacterium tuberculosis* (PPATM_t). Одна из трудностей борьбы с туберкулезом связана с чрезвычайно высокой адаптивностью его возбудителя, бактерии *M.tuberculosis*, к действию антибиотиков. PPATM_t катализирует предпоследнюю стадию биосинтеза кофермента А (CoA), жизненно важного для туберкулезной бактерии. Поскольку

катализируемая PPAT реакция является ключевой, определяющей скорость всего процесса, PPATM_t служит подходящей мишенью для действия противотуберкулезных лекарств, а ингибиторы PPAT — потенциальными противотуберкулезными препаратами.

Мы исследовали пространственные структуры свободного фермента и комплексов PPAT с субстратом, ингибитором и продуктом реакции [17]. По-



Гексамерная молекула фосфопантетеин-аденилилтрансферазы *M.tuberculosis* со связанным лигандом — дефосфокоферментом А (показан синим цветом). В центре гексамера находится заполненный растворителем канал, внутри которого, на обращенной внутрь канала поверхности молекулы, расположены активные центры субъединиц.



Димерная молекула тимидинфосфорилазы *E.coli*. Домены в каждой субъединице окрашены в разные цвета.

скольку каждая из структур отражает состояние молекулы на одной из стадий катализируемой реакции, мы проследили сопровождающие ее конформационные изменения и установили ее структурный механизм. Оказалось, что на разных стадиях реакции четвертичная структура молекулы фермента перестраивается, так что в гексамерной молекуле меняется диаметр внутреннего канала, через который субстраты доставляются в активный центр. Нами выявлены аминокислотные остатки, запускающие эти конформационные изменения. Данные о топологии связывающих участков активного центра важны для рационального конструирования ингибиторов фермента — потенциальных противотуберкулезных лекарств.

Еще один, важный для медицины и биотехнологии фермент, недавно исследованный нами при разрешении 1.55 Å, — тимидинфосфорилаза (ТФ) *E.coli* [15]. Тимидинфосфорилаза, катализирующая фосфоролиз нуклеозидов, будучи ключевым ферментом нуклеозидного обмена, играет важную роль в так называемом запасном (дополнительном) пути синтеза нуклеозидов. Природные нуклеозиды служат структурными компонентами нуклеиновых кислот, выступают кофакторами ферментов и участвуют в процессах трансформации энергии, в передаче сигналов и т.д. Аналоги природных нуклеозидов находят широкое применение в качестве противораковых и антивирусных средств. Например, азидотимидин (фармакологическое название — зидовудин), который отличается от природного субстрата тимидинфосфорилазы только присутствием азидогруппы в дезоксирибозном кольце, используется для лечения синдрома приобретенного иммунодефицита человека (СПИДа).

Тимидинфосфорилаза *E.coli* широко применяется в биотехнологии как катализатор для синтеза производных нуклеозидов. В высших организмах ТФ вовлечена в процессы ангиогенеза, в том числе в раковых клетках. Стимулируя рост кровеносных сосудов, она способствует росту опухоли. В то же время тимидинфосфорилаза участвует в активации некоторых антираковых препаратов. Двойная роль тимидинфосфорилазы делает актуальным поиск как ингибиторов этого фермента, потенциальных антиопухолевых лекарств, так и соединений, регулирующих ее активность.

Мы показали, что такие терапевтически важные соединения, как азидотимидин и 3'-азидо-2'-фтор-2',3'-дидезоксиуридин являются обратимыми ин-

гибиторами тимидинфосфорилазы [15]. Благодаря выращенным в невесомости кристаллам структура ТФ установлена при более высоком (1.52 Å), чем ранее (2.8 Å), разрешении, а также впервые определены пространственные структуры комплексов ТФ с аналогами нуклеозидов, содержащими азидогруппу, в том числе с азидотимидином. Оказалось, что используемые в медицине в качестве лекарственных препаратов аналоги нуклеозидов, содержащие азидогруппу, не являются строго селективными и, наряду с белком-мишенью (для зидовудина это обратная транскриптаза), взаимодействуют и с другими ферментами нуклеозидного обмена. Полученные структурные результаты объясняют также, почему эти соединения, очень мало отличающиеся по строению от субстратов, не расщепляются ферментом. Оказалось, что, хотя они связаны в том же центре, что и субстрат, и пиримидиновые основания в них частично перекрываются с пиримидиновым основанием субстрата, в азидонуклеозидах пиримидиновые основания нуклеозидов повернуты по отношению к субстрату на 180° вокруг оси, соединяющей атомы N3 и C6 основания. Благодаря этому подлежащая расщеплению гликозидная связь в азидонуклеозидах оказывается удаленной от аминокислотных остатков активного центра, катализирующих реакцию фосфоролиза.

* * *

Мы рассказали о наиболее распространенных методах, которые применяются (в том числе и в условиях невесомости) для выращивания кристаллов водорастворимых глобулярных белков, пригодных для структурного исследования; описали особенности строения белков, влияющие на

их способность образовывать кристаллы, а также строение самих белковых кристаллов. Привели примеры пространственных структур некоторых важных для медицины и биотехнологии белков, которые исследуются с помощью выращенных в Институте кристаллографии кристаллов; показали, как результаты структурного анализа используются для изучения механизмов функционирования макромолекул.

В настоящее время число работ в области белковой кристаллографии постоянно растет. Это объясняется значительным вкладом этого направления в решение таких задач, как рациональный дизайн лекарств, изучение механизмов ферментативных реакций и работы биосистем, объяснение влияния мутаций, конструирование новых искусственных ферментов, надежная оценка динамики

белков. Появляются новые методы кристаллизации белков, например кристаллизация *in vivo* — непосредственно после экспрессии в клетке. В числе приоритетных задач остаются кристаллизация и исследование структур сложных белковых ансамблей, а также мембранных белков. Они составляют около 30% общего количества белков, но пространственные структуры известны только для 300. Это объясняется главным образом трудностями кристаллизации мембранных белков. Можно надеяться, что использование новейших источников рентгеновского излучения, например рентгеновских лазеров на свободных электронах (XFEL), позволит в ближайшем будущем изучать сложные биологические структуры, используя для этой цели микрокристаллы или даже отдельные биомacroмолекулы. ■

Литература

1. Ковальчук М.В., Попов В.О. Рентгеновское и синхротронное излучение — путь к познанию структуры биомacroмолекул // Наука в России. 2013. №3. С.4—12.
2. Ковальчук М.В. Кристаллография на рубеже веков: итоги и перспективы // Кристаллография. 1999. Т.44. №6. С.967—975.
3. Куранова И.П. Рентгеноструктурные исследования биологических макромолекул в Институте кристаллографии РАН // Кристаллография. 2001. Т.46. №4. С.667—686.
4. Kovalchuk M.V., Shilin Yu. N., Zeludeva S.I. et al. X-Ray instrumentation for SR beamlines // Nuclear Instr. and Methods in Physics Research. 2000. V.A448. P. 112—119.
5. Хейкер Д.М., Ковальчук М.В., Шилин Ю.Н. и др. Станция белковой кристаллографии на пучке СИ из поворотного накопителя «Сибирь-2» // Кристаллография. 2007. Т.52. №2. С.374—380.
6. Тимофеев В.И., Абрамчик Ю.А., Фатеев И.В. и др. Пространственная структура тимидинфосфорилазы *E.coli* в комплексе с 3'-азидо-2'-фтор-2',3'-дидезоксиуридином // Кристаллография. 2013. Т.58. №6. С.828—839.
7. Тимофеев В.И., Смирнова Е.А., Чупова Л.А. и др. Пространственная структура фосфопантетеин-аденилилтрансферазы из *Mycobacterium tuberculosis* в апоформе и в комплексах с коферментом А и с дефосфокоферментом А // Кристаллография. 2012. Т.57. №1. С.26—34.
8. Тимофеев В.И., Кузнецов С.А., Акпаров В.Х. и др. Пространственная структура карбоксипептидазы Т из *Thermoactinomyces vulgaris* в комплексе с N-БОК-L-лейцином // Биохимия. 2013. Т.78. №3. С.
9. Куранова И.П. Выращивание кристаллов растворимых белков // Биохимия. 1990. Т.55. Вып.11. С.1923—1940.
10. Куранова И.П. Кристаллизация белков на Земле и в невесомости // Поверхность. 2004. №6. С.4—12.
11. Смирнова Е.А., Кислицын Ю.А., Сосфенов Н.И. и др. Выращивание кристаллов белков на российском сегменте Международной космической станции // Кристаллография. 2009. Т.54. №5. С.948—958.
12. Timofeev V.I., Chuprov-Netochin R.N., Samygina V.R. et al. X-ray investigation of gene-engineered human insulin crystallized from a solution containing polysialic acid // Acta Cryst. 2010. V.F66. P.259—263.
13. Шабалин И.Г., Серов А.Е., Скиргелло О.Е. и др. Рекомбинантная форматдегидрогеназа *Arabidopsis thaliana*. Получение, кристаллизация в условиях невесомости и предварительное рентгеновское исследование кристаллов // Кристаллография. 2010. Т.55. №5. С.855—859.
14. Tanaka H., Inaka K., Sugiyama Sh. et al. A simplified counter diffusion method combined with a 1D simulation program for optimizing crystallization conditions // J. Synchrotron Rad. 2004. V.11. P.45—48.
15. Куранова И.П., Смирнова Е.А., Абрамчик Ю.А. и др. Выращивание кристаллов фосфопантетеин-аденилилтрансферазы, карбоксипептидазы Т и тимидинфосфорилазы на Международной космической станции методом встречной диффузии в капилляре // Кристаллография. 2011. Т.56. №5. С.941—948.
16. Kravchenko O.V., Kislitsin Yu.A., Popov A.N. et al. Three-dimensional structures of L-asparaginase from *Erwinia carotovora* complexed with aspartate and glutamate // Acta Cryst. 2008. V.D64. P.248—256.
17. Timofeev V., Smirnova E., Chupova L. et al. X-ray study of the conformational changes in the molecule of phosphopantetheine adenylyltransferase from *Mycobacterium tuberculosis* during the catalyzed reaction // Acta Cryst. 2012. V.D68. P.1660—1670.

Hikikomoriya

R. K. Raszvetaeva

A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS

Sulfur is the fifteenth most abundant element in the continental crust of the Earth. In minerals, sulfur can occur in the different formal valence states. Sulfate minerals consist of central S^{6+} cation surrounded by four anions O^{2-} arranged at the vertices of a tetrahedron. In the structures these tetrahedra can be isolated or linked to other cation polyhedra (not tetrahedral) forming heteropolyhedral chains, sheets or frameworks. This type of polymerizing SO_4 tetrahedra with MO polyhedra gives rise to about 400 sulfate-mineral species, among them about 140 minerals are structural known. In the “Hikikomoriya” most of structures are considered and described by plain means of a mineralogical fairy-tale.

Priroda, 2014, №4, p. 68–80

Хикикомория



Р.К.Расцветаева,

доктор геолого-минералогических наук

Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН

В классе сульфатов насчитывается свыше 400 минеральных видов, и, хотя именно сульфаты были первыми объектами рентгеноструктурного анализа, только половина из них изучена. В структурах этих минералов группировка SO_4 представляет собой тетраэдр, в центре которого располагается атом серы, а в вершинах — атомы кислорода. Практически полное отсутствие конденсированных (объединенных) SO_4 -тетраэдров отличает сульфаты от большинства классов минералов с тетраэдрическими анионами, и в первую очередь от силикатов, которые характеризуются разнообразием построек из Si-тетраэдров*. Тем не менее сульфатные минералы достаточно многочисленны, и обусловлено это особенностями их состава и взаимоотношением с другими катионами (как октаэдрическими, так и более высококоординированными). Для лучшего понимания устройства минералов в некоторых случаях даются химические формулы, в которых квадратными скобками выделен состав строительного блока.

Пролог

Прекрасный принц Кремний совершал прогулку в окрестностях своего замка. И встретил златокудрую принцессу Сера, которая бродила поблизости в полном одиночестве. Она была так хороша, что принц тотчас в нее влюбился и предложил ей руку, сердце и совместное проживание в законном браке. Сера приняла руку и сердце, но от совместного проживания, хотя бы и законного, наотрез отказалась.

«Но почему?» — изумился Кремний. Разве плохо, когда влюбленные живут вместе долго и счастливо? Может быть, ты считаешь меня недостойным такой чести? Конечно, мой заряд меньше твоего, но я богат, очень богат. По всему миру стоят мои дворцы, и почти все они — шедевры архитектуры.

«Знаю-знаю, — перебила его Сера. — Я и мой народ самодостаточны, но не заносчивы. Мы живем уединенно, но никто не знает причины этого. Ученые полагают, что всему виной наш высокий положительный заряд. Но есть пример хрома. Он

тоже шестивалентный, однако его тетраэдры сумели объединиться в **лопечите**. Я думаю, причина гораздо глубже. Мы не можем объединяться не только друг с другом или с фосфором, мышьяком, кремнием, ванадием, хромом, но даже с более низкочарядными алюминием, бериллием и литием. Если они в тетраэдрах. Другое дело октаэдры. С их жильцами мы дружим. У нашего народа своя задача в этом мире. И у каждого свой способ ее реализации. Я познакомлю тебя с моими друзьями, и они покажут свои владения».

Кремний согласился и отправился в путешествие по стране отшельников и затворников — Хикикомории.

Серия первая

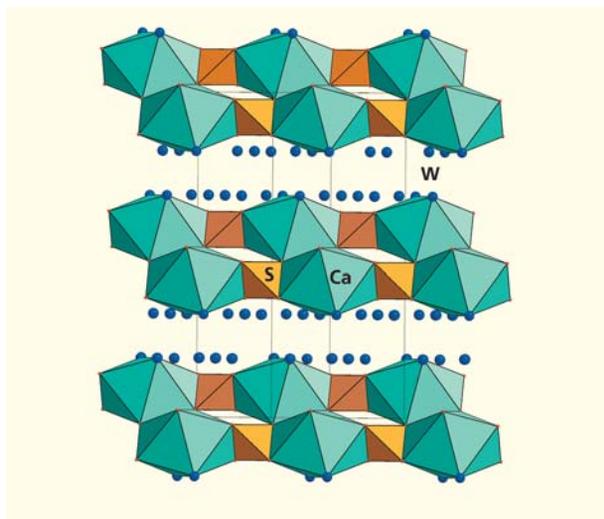
Сера посоветовала начать знакомство с самых убежденных затворников. В Японии их называют «хикикомори» (или просто «хики»), что означает «нахождение в уединении». Чаще всего затворниками становятся подростки и молодые люди. В Японии насчитывается 700 тыс. таких «сидельцев», а один школьник побил все рекорды, продержавшись в «одиночке» семь лет. Типичный хики запирается в своей комнате и добровольно отказывается выходить из дома из-за болезненной стеснительности или панического ужаса от общения. Еду ему передают родители, или он заказывает ее через Интернет. Он заранее закупает компы и запчастки к ним. Ставит конди. Чтобы беречь здоровье, запасается лекарствами.

Гипс — рай для затворников. В его волнистых стенках Са-восьмивершинники прижались плечом к плечу (вернее, ребром к ребру) не только друг к другу, но и к тетраэдрам серы. Гипс распространен повсеместно, кристаллизуется в любой луже и даже на траве после кислотного дождя. Он — визитная карточка местности: если в какой-либо жаркой и безжизненной пустыне находят гипс, значит там когда-то (пусть и очень давно) была вода. А недавно гипс обнаружили на Марсе, а значит, и там была вода (и жизнь!). Кто когда-нибудь носил гипс, то на себе чувствовал его мертвую хватку.

«Как можно уединиться в такой тесноте! Здесь же яблоку негде упасть», — удивился Кремний.

«Это еще что — ответила Сера. — В гипсе между стенками есть пространство с водой, потому и сверху, и снизу на серу ничто не давит. Но как

* См. Расцветаева Р.К. Конкурс красоты // Природа. 2005. №4 С.26—32.

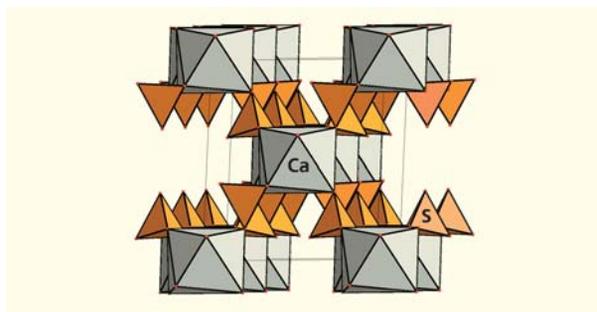

 $[\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ гипс

только гипс высыхает, сера оказывается в цементных тисках его родственников — **ангидрита** $[\text{CaSO}_4]$ и **бассанита** $[\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}]$. Их стенки соединяются друг с другом ребрами Ca-полиэдров: восьмивершинников в ангидрите и девятивершинников в бассаните. Так что сера зажата в своих тетраэдрах не только с боков, но и сверху и снизу — ни охнуть, ни вздохнуть. Но хуже всего приходится ей в **горгеите**, хотя стенки здесь не сплошные, а нарезаны на плиты, которые в шахматном порядке укладываются плотнейшим способом — выпуклости одной входят во впадины другой. Неудивительно, что горгеит гордится своей необыкновенной плотностью. Глядя на его крупные, хорошо ограниченные бледно-желтые кристаллы из Индерского месторождения, что в Казахстане, даже не догадываешься, каково бедной сере жить придавленной. К тому же ребра у ее миниатюрного тетраэдра не достигают и $2,5 \text{ \AA}$, а у Ca-полиэдров иногда превышают и 4 \AA . Сера при всем желании не может растянуть ребра своего тетраэдра, и кальций идет ей на уступки. Ну что ж, если хочешь с кем-то ужиться, приходится ужаться. А в **ланарките** $\text{Pb}_2\text{O}[\text{SO}_4]$ сера вместо кальциевого плена оказывается в свинцовом.

«Но это же настоящие каменные джунгли», — не удержался Кремний.

«Именно здесь мы по-настоящему одиноки — возразила его спутница. — Мы изолированы друг от друга толстыми цементными стенами. Общаться практически не с кем (если не считать калия в горгеите). Есть там, правда, еще молекула воды, но с ней не разговоришься, она ведь нейтральная. Зато никто не дожимает болтовней».

Однако некоторые хики предпочитают более комфортные условия, когда соседи живут не за стенкой, а за углом. И еще лучше, когда сосед за углом тихий, интеллигентный, как в **глауберите**, где Ca-восьмивершинники объединились по реб-


 $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ глауберит

рам в колонны, выстроенные в шахматном порядке. Сера соединяется ребром своего тетраэдра с Ca-полиэдром одной колонны и вершиной с полиэдром соседней. А скромный сосед натрий живет за четвертым углом тетраэдра в своем семивершиннике. Таблитчатые и призматические кристаллы светло-желтого, серого и белого цвета — безводные. Назвали глауберит в честь немецкого химика И.Р.Глаубера, так как в состав минерала входят компоненты очень даже водной глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, открытой ученым ранее.

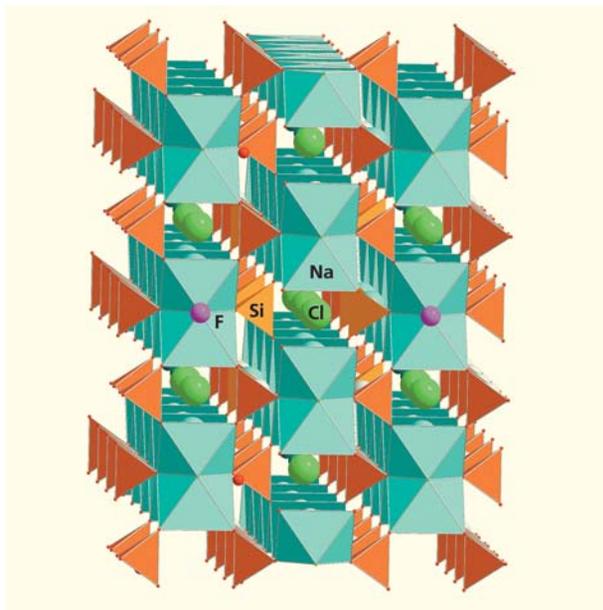
Конечно, такие массивные колонны позволительны лишь двухвалентным катионам, ведь на каждом кислороде сходятся три полиэдра — два кальциевых и один тетраэдр серы, и баланс зарядов на кислородах находится на пределе допустимого.

Серия вторая

Чувствовать себя одиноким можно и в толпе, но по-настоящему свободным становишься лишь вдали от цивилизации. Недаром Серафим Саровский уходил в леса. Только здесь, в скромной деревянной келье на берегу реки Саровки, он мог полностью отречься от мирских сует и соблазнов и предаться служению Богу. Он сам себе добывал скудное пропитание и даже делился им с дикими зверями, которые не трогали его, а любили и навещали. А тысячи солнцедедов вообще обходятся без еды и даже питья. Но всех перещеголял бурятский лама XII Итигэлов, просидевший 70 лет в состоянии медитации в ящике под землей без еды, питья и солнца. И когда его откопали, он все еще проявлял признаки жизни.

Однако быть совершенно самодостаточной сера тоже не может. Несмотря на высокий положительный заряд, ее тетраэдр заряжен отрицательно, и ей необходимо гасить расходы на кислородное окружение. Чаше всего она использует дешевую (одновалентную) рабочую силу — Na, K, NH_4 , как в **тенардите** Na_2SO_4 , **арканите** K_2SO_4 , **глазерите (афтиталите)** $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, **масканьите** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и **тейлорите** $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Гастарбайтеры тихие и довольствуются минимальными удобствами. Но, освоившись, они приглашают своих хлорных и фторных родственников и друзей —

якобы себе в помощь. Их не смущает, что и родственники, и друзья их друзей тоже отрицательно заряжены и их тоже надо кормить. Толку от этой толпы мало, но они берут количеством. На каждую серу приходится три гастарбайтера и один родственник, как в **шайрерите** $\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7\text{FCl}$, **гельците** $\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7(\text{F},\text{Cl})_7$, **сульфогалите** $\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{FCl}$ и **когаркоите** $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$.



$\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{FCl}$ сульфогалит

Некоторые натрии так освоились, что решили отгородиться от серы водным пространством. Они объединили свои водяные октаэдры в длинные цепи, между которыми плавают тетраэдры серы. Конечно, заряды гастарбайтеры попеременно гасили, но на этом отношения с серой заканчивались. Своим присутствием в минеральной воде эти кристаллы так удивили Глаубера, что он назвал их **мирабилитом**, что в переводе с латыни означает «удивительная соль». Второе же имя кристаллов — **глауберова соль**, которая всем знакома по отвратительному горько-соленому вкусу. Ученому повезло, как вы уже знаете, в его честь назвали еще и глауберит.

Конечно, сера может сэкономить на гастарбайтерах, заменив в своем окружении один кислород на ОН-группу, как это сделали **меркаллит** KHSO_4 и **летовицит** NH_4HSO_4 , но тогда строение (уву!) теряет устойчивость и легко растворяется в воде.

С гастарбайтерами много мороки, и сера предпочитает использовать более квалифицированных двухвалентных помощников, которые не только успешнее гасят заряды, но и укрепляют все здание. Они немногочисленны (на каждую серу достаточно одного работника) и ненавязчивы. Держатся особняком в как попало разбросанных октаэдрах из молекул воды (да еще одну молекулу

хранят про запас). Железный **мелантерит** $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ — глава семейства — бесцветный, а его родственник **цинк-мелантерит** — серовато-зеленоватый. Гораздо симпатичнее выглядит медный **бутит** голубого цвета, а остальные члены семейства (кобальтовый **биберит**, марганцевый **маллардит** и железный собрат **пизанит**) окрашены примесями цинка в зеленоватые тона и примесями меди в изумрудно-зеленые.

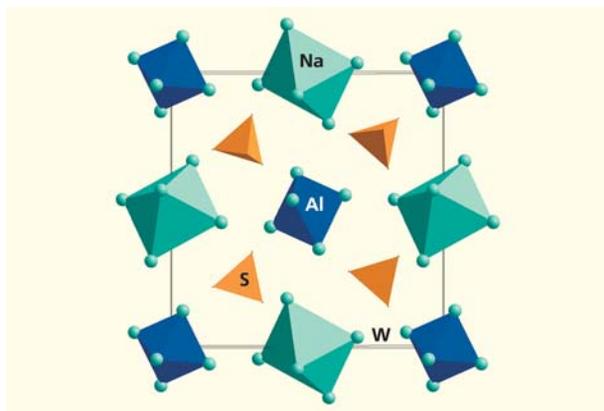
Когда сера поселилась с алюминием в **аубертите**, **сважините** и **алуногене**, она еще больше сэкономила на работниках (теперь два работника обслуживали три серы). Но Al, кроме шести молекул воды на обустройство своих октаэдров затребовал еще парочку дополнительных (буферных). Сырости заметно прибавилось (на три серы приходится 17 молекул воды!). Но ведь живет же самое дружелюбное на Земле племя пиаро в сырых лесах Венесуэлы вдоль реки Ориноко. Охотятся с луком, с удовольствием едят тарантулов, жаренных на огне. И ничего — сами радуются жизни и никого не трогают.

Джурбанит $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пошел на хитрость, объединив свои алюминиевые октаэдры по ребру в парочки и тем самым заменив две молекулы H_2O на ОН, и лишь две буферные молекулы сохранил про запас. А вот **алюминит** $[\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (назван по высокому содержанию алюминия на одну серу) сэкономил пять молекул, когда выстроил свои октаэдры в замысловатые цепочки, но при этом увеличил количество буферной воды. В результате сырости даже прибавилось.

В **эттрингите** $\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_{24}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ алюминий взял в помощники кальций. Совместно они построили колоннаду, чередуя тройки кальциевых 8-вершинников с одиночными алюминиевыми октаэдрами. Его примеру последовал и **бенторит**, в котором Ca объединился в такую же колоннаду с хромом. Сера разместилась между колоннами, как в греческом храме. Поскольку октаэдры Al построены исключительно из ОН-групп, вся вина за сырость легла на Ca. Ванадиевый **станлеит** формально сократил количество воды на душу октаэдрического катиона, заменив одну молекулу на атом кислорода (но буферную молекулу все-таки сохранил).

Сера часто идет на компромисс, используя все доступные ей ресурсы — одно-, двух- и трехвалентные. В **шигаите** трехвалентный Al и двухвалентный Mn соединили свои октаэдры, уложив их в гладкие стенки, между которыми среди сырых Na-октаэдров и шести буферных молекул H_2O расположилась сера.

Чермигит $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и его друзья — **натриевые** и **калиевые квасцы** — проживают в настоящей Венеции. Здесь не только Al окружен водой, но и слуги (Na, K и NH_4) в ней плавают. Сера общается с ними только через водородных посредников, потому строения эти неустой-

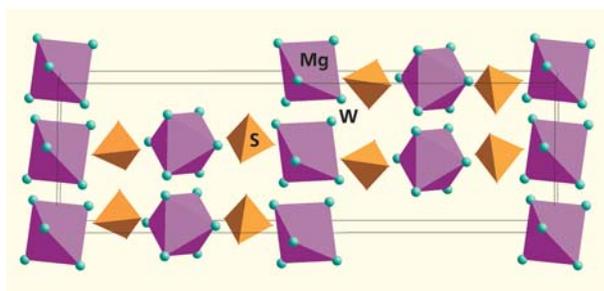


квасцы

чивы. Сера смирилась с жизнью по колено в воде. Зато никто не мешает размышлять о вечном, да и моржевать можно, не выходя из дома. А квасцы утешаются тем, что их кубическая структура и разнообразная внешняя огранка кристаллов вызывают интерес ученых на протяжении уже нескольких веков.

Проблему сырости можно решить, позволив только двухвалентным служащим обвешивать свои октаэдры водой, как сделано в (K,Mg)-**пикромерите**, (NH₄Mg)-**буссенготите** и (NH₄Ni)-**никельбуссенготите**, (NH₄Fe)-**морите** и (KCu)-**цианохроите**. А недавно прямо из ледяной глыбы восточной Антарктики прибыл новичок — **эрнстбургекит** [Mg(H₂O)₆](CH₃SO₃)₂·6H₂O. Бесцветный и очень мелкий, он заинтересовал ученых тем, что в тетраэдре серы один кислород заменил на четыре, но очень маленьких атома — группу CH₃. Ну а магний, как полагается, поселил в сыром октаэдре.

Лишняя сырость — лишняя головная боль. Ведь дополнительная вода того и гляди испарится, и тогда все дома придется перестраивать. Такая участь постигла семейство **эпсомита**. Глава семейства [Mg(H₂O)₆](SO₄)·H₂O ничем не примечателен (как и его родственники — цинковый **госларит** и никелевый **моренозит**). Но при 50°C он потерял буферную молекулу воды и превратился в **гексагидрит**. Из названия следует, что он содержит шесть молекул воды, но это тот минимум, который необходим для октаэдра. И никаких водных излишеств.



гексагидриты

Сам гексагидрит [Mg(H₂O)₆](SO₄) магниевый, а его родственники — **феррогексагидрит** и **никельгексагидрит**. Остальным членам семейства повезло обзавестись собственными именами. Цинковый стал называться **бианкитом**, марганцевый — **хвалецитеитом**, кобальтовый — **мурхауситом**, а примкнувший к ним никелевый друг семейства — **ретгерситом**. У всех октаэдры окружены водой, но сера расположилась на сухих этажах.

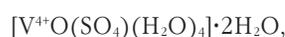
Кхадемит [Al(H₂O)₅F](SO₄), который назван в честь директора Геологической службы Ирана, пошел дальше и заменил часть молекул воды на изысканный F, но это все же не решило проблему сырости. **Коннелит** [Cu₁₉(OH)₃₂Cl₄](SO₄)·3H₂O построил наисложнейшее сооружение из Cu-октаэдров, внутри которого тетраэдры серы со всех сторон окружены молекулами воды. Такая самоизоляция может показаться странной, но она добровольная. Ведь и народ амиши живет в сердце самой прогрессивной страны (США) без электричества (с керосиновыми лампами или газовыми рожками), одевается по-старинному (никаких украшений — даже пуговиц). Рядом кипит жизнь, и молодые люди всегда могут уехать в Нью-Йорк, чтобы познакомиться с другим образом жизни и сделать свой выбор.

Серия третья

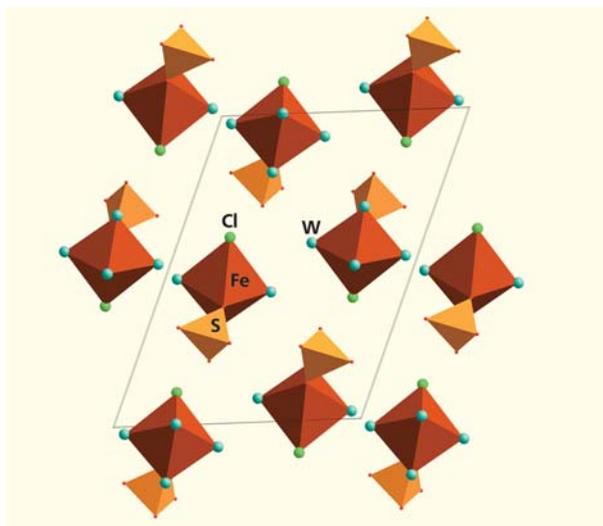
Сера огляделась вокруг. Она долго была в пути, и теперь настало время поискать пристанище. Выбор был невелик. Все ее родственники и друзья проживают либо в гипсе, либо в квасцах. А ей не хотелось крайностей. Ведь живут же художники в уединении, но без отрыва от цивилизации. Поэты, музыканты, ученые и прочие творческие личности не теряют связи с инфраструктурой и при этом остаются свободными не только от предрасудков, но и от быта. Им не нужны излишества, но элементарный комфорт жизненно необходим. Вот гениальный математик Григорий Перельман отказался от престижных премий и звания академика, чтобы быть независимым в своем творчестве. Живет затворником в скромной квартире в Питере и работает в Стекловке за 100 долл. в месяц.

Решение пришло само собой — **кситишанит**. Вот где можно надежно опереться на железный октаэдр и вместе с тем свободно поворачиваться на все четыре стороны вокруг оси своего тетраэдра. Ученые называют такие сообщества димерами. В кситишаните они выстраиваются рядами и соединяются между собой водородными связями молекул воды, которых много как в октаэдрах, так и между ними.

Подруги серы последовали ее примеру и зацепились за октаэдр в **минасрагите**



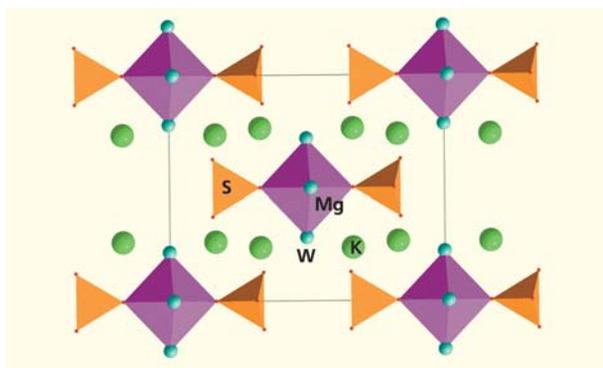
который нашли в Минасраге, близ Серро-де-Паско (Перу). Но вот беда, одна кислородная вершина



$[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кшитишанит

в октаэдре сильно приближена к ванадию (по-научному «ванадильная группа»), а четыре другие заняты молекулами воды. Хорошо хоть последняя, шестая, вершина оказалась свободной.

Поскольку свободных октаэдров на всех не напасешься, приходится делить один на двоих в **леоните**, **манганлеоните** и их железном собрате **ме-**



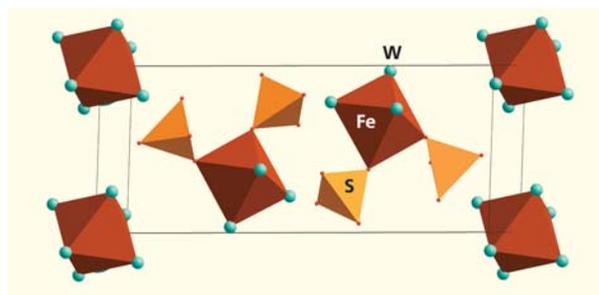
$\text{K}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ леонит

райтерите. По-научному такие сооружения называют тримерами. Тримерные линейки вытянулись параллельно друг другу в шахматном порядке, а между ними размещаются К-гастарбайтеры для гашения отрицательных зарядов. Жизнь в таких тримерах имеет неоспоримое преимущество: расстояние серы до вершины октаэдра увеличено, и линейки производят сегнетоэлектричество. Такой же электростанцией обзавелись и тримеры **блюдита** (бывший астраханит) и **никельблюдита** (никельастраханит, также бывший). К-девятивершинники в них заменены более мелкими Na-октаэдрами, и их линейные тримеры расположились не параллельно, а елочкой. Может быть, потому так красивы их хрупкие корочки из прозрачных кри-

сталликов светло-розового, желтоватого, зеленоватого или голубоватого цветов.

Тримеры быстро вошли в моду — всем захотелось собственную электростанцию. Вот ягнобцы (горные таджики, которые гордятся тем, что они прямые потомки воинов Александра Македонского) построили свою маленькую ГЭС и живут себе изолированно в долине р.Ягноб на высоте 2000—3000 м и даже говорят на собственном, никому не понятном языке.

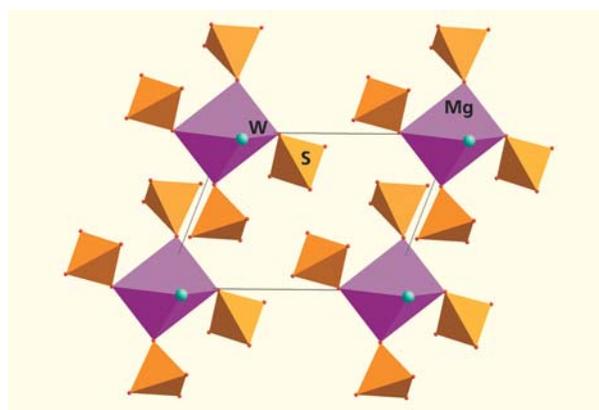
Линейными тримерами обзавелся и **ченит** $\text{Pb}^{2+}_4(\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2]$, но его ожидало разочарование — медные октаэдры так искажены, а между ними столько свинца, что его тримеры неспособны давать электричество. Не повезло и **ремериту**. Его электростанция из железного октаэдра



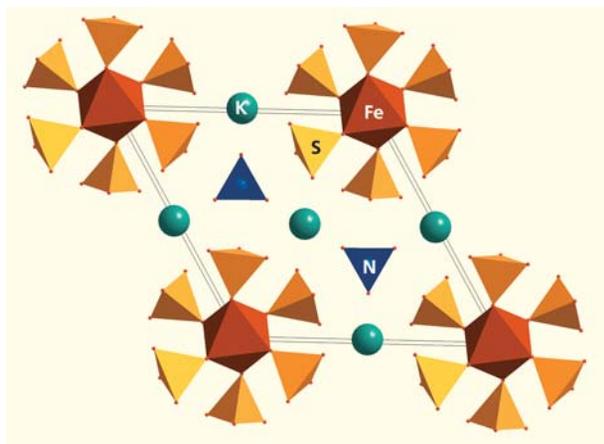
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ ремерит

и двух тетраэдров серы не работает. Ученые объяснили, что тример тримеру рознь. В леоните он линейный (тетраэдры серы в *транс-положении*), а в ремерите — подковообразный, так как два тетраэдра подвешены к одному ребру октаэдра (по-научному, *цис-положение*), а потому «индуцирование электрического дипольного момента, параллельного оси тримера», невозможно. Ремерит ничего не понял, но смирился с тем, что остался без электричества. Зато у него есть свободные октаэдры с большим запасом воды.

Дефицит свободных октаэдров в **полигалите** вынудил четыре тетраэдра серы прицепиться



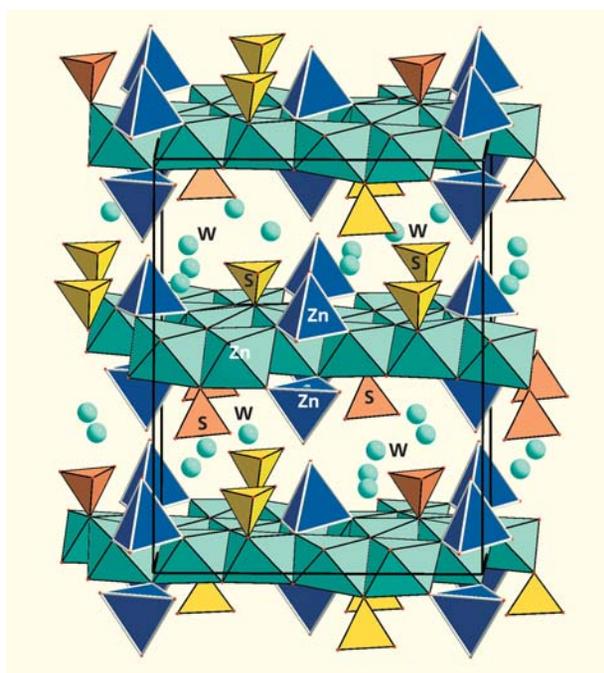
$\text{K}_2\text{Ca}_2[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_4]$ полигалит


 $K_3Na_8[Fe(SO_4)_6](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ унгемит

к одному октаэдру Mg, между которыми расположились Ca и K (по совместительству объединя их и гася отрицательные заряды).

Унгемит (назван в честь бельгийского кристаллографа А.Л.Унгемаха) пошел еще дальше и прицепил к Fe-октаэдру целых шесть тетраэдров. П.Б.Мур назвал эти сооружения *вертушками*. Они и впрямь напоминают детскую карусель или колесо обозрения. Но сера не в обиде. Живет же племя эльмоло в круглых хижинах, сплетенных из прутьев, на берегу оз.Туркано в Кении. Питаются аборигены исключительно рыбой (их называют еще рыбоедами). Даже одежду шьют из кожи крупных рыб.

Когда все изолированные октаэдры закончились, сера стала цепляться за что попало, будь то октаэдрические цепи, как в **каледоните** (из мед-

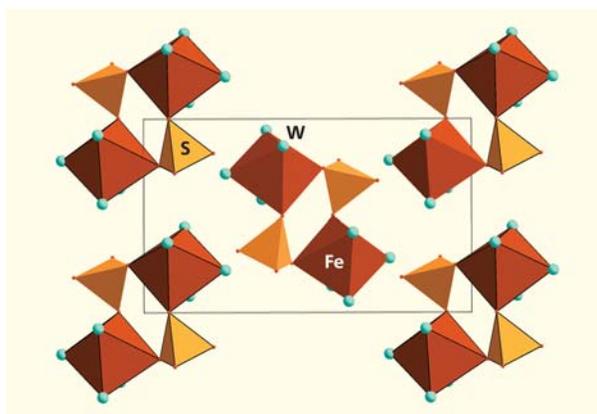

 $Zn_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 3H_2O$ ланштайнит

ных октаэдров), или стенки (тоже медные) в **роуволфите**, **лангите**, **позняките** и **спанголите**. В **шуленбергите**, **девиллите**, **кампилиаите**, **ктенасите**, **нидермайерите**, **христелите** и **серпьерите** стенки цинковые, и тетраэдры серы прицепились к ним даже с двух сторон. В **намууите** и **ланштайните** (недавно прибывшем из Земли Рейнланд-Пфальц, что в Германии) цинковые стенки легко сдвигаются, так как между ними находится вода. А в **гордеите**, **мурейте**, ктенасите и некоторых других между стенками помещаются еще и изолированные октаэдры. **Бехерерит** и **рамсбекит** же, наоборот, сблизили и чем попали объединили свои стенки.

Серия четвертая

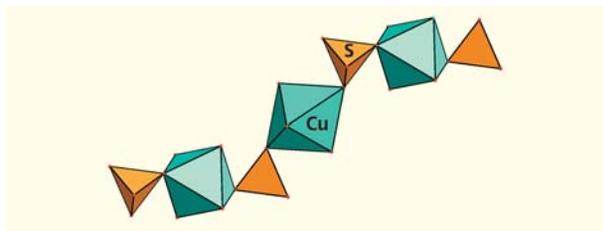
Как ни вольготно живет сера в димерах, тримерах, пентамерах и вертушках, ее роль в этих строениях пассивна. Она могла бы реализовать себя с большей пользой. Связывая октаэдры друг с другом, сера укрепляет и все строение. Ее цементирующая роль высоко ценится, она надежный партнер в строительстве. Правда, при этом она теряет свободу вращения вокруг оси своего тетраэдра и может поворачиваться только вокруг ребра. Но ради общего блага можно пожертвовать и не такими удобствами.

Проще всего оказалось объединить два димера в кольцо. Семейство **старкиита** $[Mg(SO_4)(H_2O)_4]$ (по месту находки на руднике Старки в США) различается составом октаэдров — железные, марганцевые, кобальтовые и цинковые в **роцените**, **илезите**, **эплоуите** и **бойленте**. Американский физхимик Л.К.Полинг мог бы порадоваться, что его II правило здесь полностью выполняется — четыре свободные вершины октаэдров заняты молекулами воды. Кольца электронейтральные и в гасителях заряда не нуждаются. Они расположены в шахматном порядке и связаны друг с другом водородными связями собственных молекул воды. Сами кольца так похожи на молекулы, что


 $[Fe(SO_4)(H_2O)_4]$ роценит

ученые относят кольцевые сульфаты к немногочисленной группе молекулярных неорганических структур.

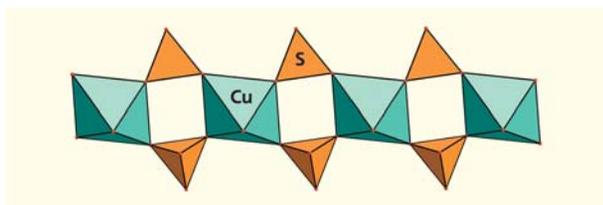
Из димеров можно создавать не только кольца, но и цепочки. Самую простую построило семейство **халькантита**, соединив димеры друг с дру-



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ халькантит

гом. Правда, цепочки получились хлипкими и постоянно изгибались. Сам халькантит медный (в XIX в. он назывался медным купоросом), а другие члены семейства — магниевый **пентагидрит**, железный **сидеротил** и марганцевый **джококуит**. И у всех, как и в кольцах, четыре свободные вершины октаэдров заняты водой.

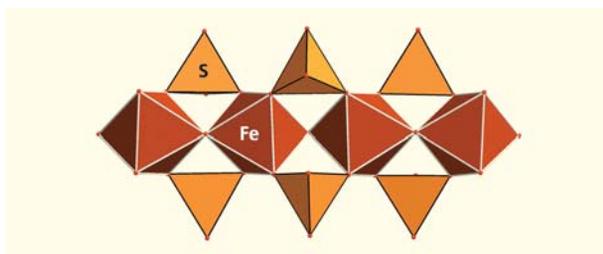
Подковообразные тримеры пригодились **кренкиту**, чтобы построить прямую цепочку. А две сво-



$\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$ кренкит

бодные вершины медных октаэдров заняла вода, которая вместе с Na участвует в связывании цепочек друг с другом.

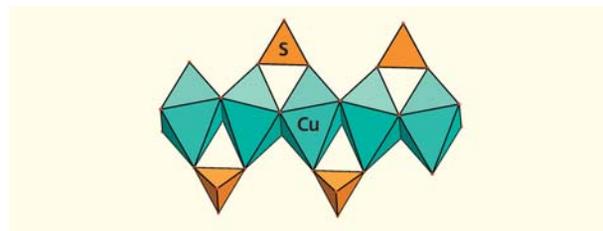
Сидеронатрит (и **метасидеронатрит**) укрепил цепочку еще больше, соединив железные октаэдры между собой ОН-вершинами.



$\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]$ сидеронатрит

Так же поступили железные **бутлерит**, **парабутлерит**, **фиброферрит** и магниевый **уклонсковит**, но при этом сэкономили половину тетра-

эдров, стянув октаэдры попеременно то с одной, то с другой стороны. Цепочки получились кривобокими, «пьяными». И назвали их кизеритовыми, хотя в **кизерите** цепочек как таковых нет, а есть каркас с их участием. **Линарит** использовал эту идею, но соединил медные октаэдры ребрами



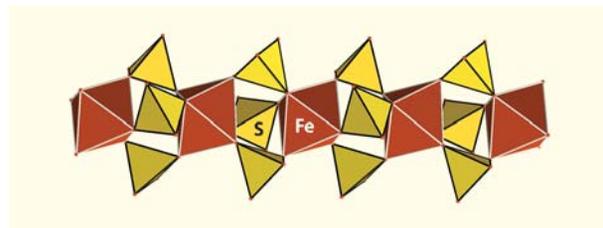
$\text{Pb}[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{OH})_2]$ линарит

и сделал цепочки более устойчивыми и менее кривобокими. **Копиапит**



же создал гибридную цепочку, где сидеронатритовое звено чередуется с халькантитовым. Между гибридными цепочками находятся дополнительные октаэдры из молекул воды. Отец семейства копиапит и его брат **феррикопиапит** — железные во всех отношениях (простите, во всех октаэдрах), а у членов семейства есть выбор (но только среди свободных октаэдров). Имена у них неприятельские, и сразу можно понять кто есть кто — **алюмокопиапит**, **магнезиокопиапит**, **цинкокопиапит**, **кальциокопиапит**, **купрокопиапит**. Воды в них очень много — и свободной, и в октаэдрах. Сооружения эти нестабильные и относятся к числу «сезонных».

Сидеронатрит и **ферринатрит** одинаковы по названию (и ferric, и sideros означает железо) и по

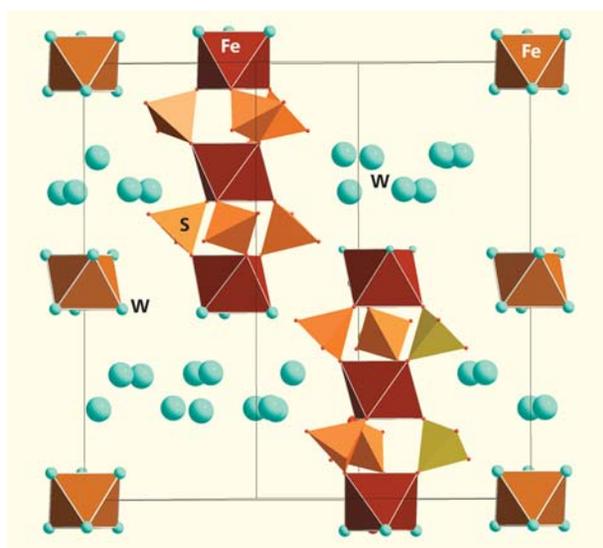


$\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$ ферринатрит

составу (Fe+Na). Но цепочки у них разные. Если можно объединить октаэдры двумя тетраэдрами (как в кренките), то почему бы их не соединить тремя тетраэдрами? И ферринатрит реализовал этот смелый проект. Его примеру последовал **пиракмонит**. Такую же колонну, но не железную, а алюминиевую, предъявил новичок **алюмопиракмонит** $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$, прибывший прямо из кратера итальянского вулкана. Температура действующего fumarольного вулкана небольшая

(всего-то 250°C), и, по слухам, новичок хорошо себя чувствует на открытом воздухе.

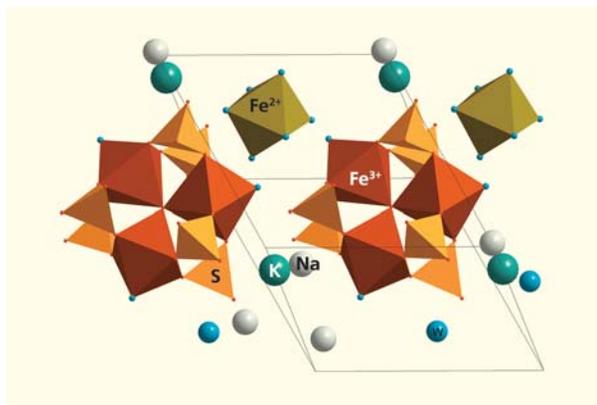
О грандиозных колоннах заговорили как о стройках века. Что там самый высокий небоскреб Бурдж Халифа в г.Дубаи — и высотой-то он всего 828 м, и этажей в нем только 162. Но дорогостоящий проект не всем по карману. Когда попытались построить очередную колонну и объединили три железных октаэдра шестью тетраэдрами серы, ресурсы закончились (а может их и разворовали). Строительство, как это часто бывает, заморозили, а недостроенное сооружение использовали как жилую высотку, которую кокетливо назвали **коккимбит** (и соответственно **паракоккимбит**). Сера заняла своими тетраэдрами два этажа, но дом ока-



$[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ коккимбит

зался сырым — вода и в подвале, и на крыше, и вокруг здания. А между высотками плавают спасательные шлюпки — железные октаэдры $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (в **алюминококкимбите** железные шлюпки заменены на алюминийевые). Но это никого не смутило. Живут же люди в Венеции, где повсюду вода, а по каналам плавают гондолы (правда, деревянные и развлекательные). Зато сами высотки настолько прочные, что их находят и в растворах.

Не всем нравится жить в небоскребах — хотя бы и на собственных этажах. Друзья (три атома железа и шесть атомов серы) решили по-другому обустроить свое жилище в **метавольтине**, что в переводе с греческого означает «с вольтином» (кто такой вольтин, никто не знает). Путешествуя по Индии, приятели видели, как вокруг какого-нибудь святого селятся его ученики. Так случилось и с Раманой Махарши, который 16-летним школьником тайно покинул родительский дом, чтобы пребывать в одиночестве и без помех общаться с Богом. Сначала вокруг него строились хижинки из пальмовых листьев — для «преданных», а впо-



$\text{K}_2\text{Na}_6\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}_3^{3+}\text{O}(\text{SO}_4)_6]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ метавольтин

ледствии там выросло поселение ашрам, куда стекались паломники со всего света. И такие ашрамы в Индии насчитываются тысячами. Друзья решили построить свой ашрам, поместив в его центр атом кислорода, общий для трех железных октаэдров, а сера своими тетраэдрами объединила их попарно в круглое сооружение. По водным пространствам, как и в коккимбите, плавают изолированные железные октаэдры.

Понадобились и помощники-зарядогасители K и Na (но ведь и в индийских ашрамах кто-то обслуживает святого, его «преданных» и бесчисленных паломников).

Хлоротионит $\text{K}_2[\text{CuCl}_2(\text{SO}_4)]$ превзошел всех своей оригинальностью. Он назвал себя по составу (Cl+S), будучи уверенным: все знают, что по-гречески сера — тион. Объединив медные октаэдры не экваториальными, а косыми ребрами («цис», по научному), он получил зигзагообразную ленту, такую прочную, что и укреплять не нужно. И сера просто прилепилась своим ребром к ребру октаэдра. Конечно, несчастные октаэдры сильно перекосилились — одно ребро у них оказалось значительно короче трех других. Но серу это не обеспокоило. Главное, что она пристроилась.

Серия пятая

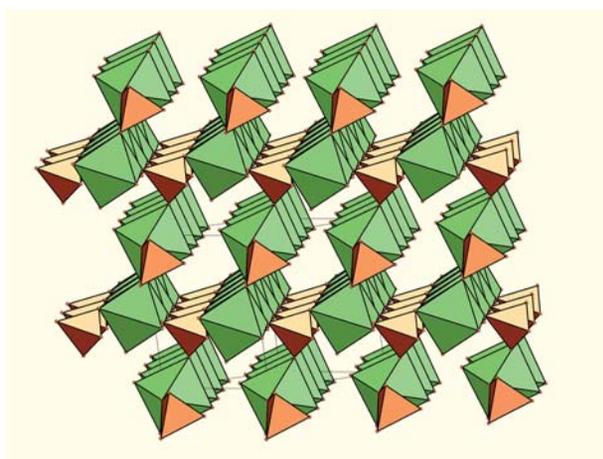
Уединиться среди водных пространств — мечта любой серы, но такая жизнь полна опасности. Вода легко испаряется, и постройки разваливаются или перестраиваются. Наиболее прочными оказываются сооружения, которые обходятся минимальным количеством воды, — сетки и каркасы. Всем известно о превращении гипса в ангидрит и бассанит, эпсомита — в гексагидрит, да и сам гексагидрит не отличается устойчивостью и на воздухе теряет две молекулы воды. Есть и другие примеры.

Мирабилит уже при 35°C теряет все 10 молекул воды и превращается в каркасный **тенардит** Na_2SO_4 . Правда, сера опять оказывается зажатой между октаэдрами, но все же лучше, когда на реб-

ра давит натрий, а не кальций (как в гипсе и ему подобных).

При высыхании метавольфина его округлые «ашрамы» перестраиваются в сетки **гольдичита** $K[Fe(H_2O)_2(SO_4)_2] \cdot 2H_2O$. Железные октаэдры, стянутые двумя тетраэдрами серы, напоминают четверные кольца роценита, которые располагаются в шахматном порядке и соединяются с соседними через дополнительные тетраэдры серы. Сетка настолько мягка, что в ее складках помещаются и вода, и калий, необходимый для гашения отрицательного заряда.

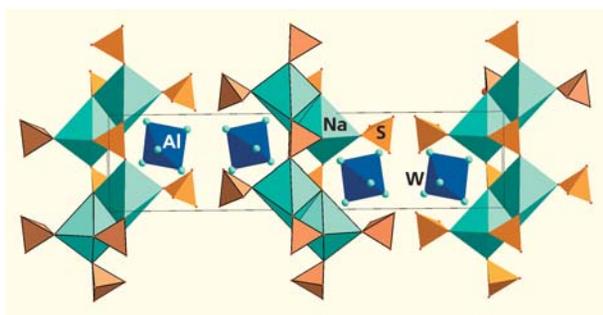
Халькантит теряет две молекулы воды (свободную и одну из окружения меди) и превращается в светло-голубой **бонатит** не только на откры-



$[Cu(H_2O)_3(SO_4)]$ бонатит

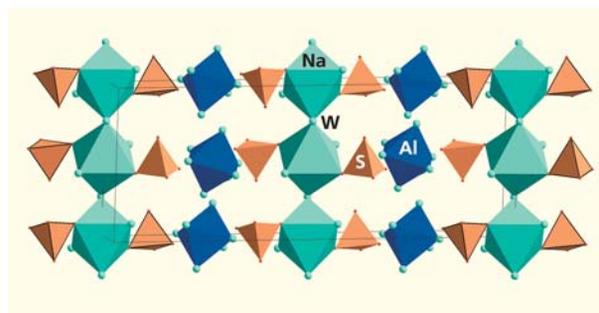
том воздухе, но даже в музейных залах. Бонатиту повезло, ему особенно и трудиться не пришлось. Он построил свой каркас из готовых халькантитовых цепочек, расположив их в шахматном порядке, а сера третьей вершинкой своего тетраэдра зацепилась за октаэдр соседней цепочки, перпендикулярной первой. Каркас получился нейтральным и не нуждался ни в каких гасителях заряда.

Но особенно драматична история квасцов. Натриевый **тамаругит** и калиевый **амариллит** родом из Чили и названы по месту проживания (Та-



$Na[Al(H_2O)_6](SO_4)_2$ тамаругит

маругал-Пампа и Тьерра-Амарилья). Их родители — простые квасцы. Но в сезон засухи разразился водяной кризис. Конечно, алюминиевых и железных олигархов он не затронул. Они попрежнему сохранили шесть молекул воды, а с простым народом делиться водными ресурсами не захотели. Обезвоженные трудящиеся массы натрия в **мендоците** соединили свои октаэдры вершина-



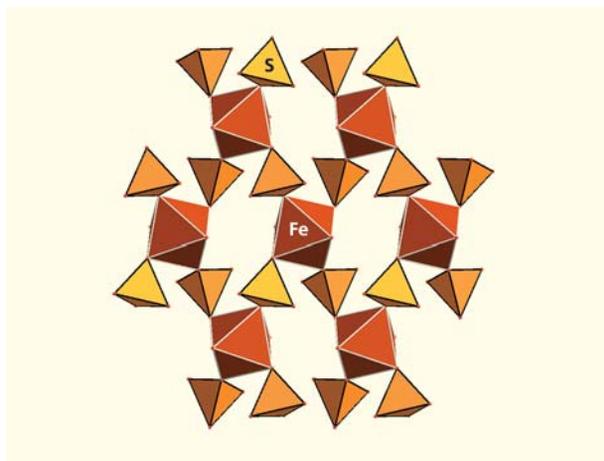
$Na(H_2O)_3[Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ мендоцит

ми в цепочки и пошли на Болотную площадь с акцией протеста. К ним примкнула и сера. Из принципа. Вода-то ей не нужна. Требования протестующих были удовлетворены частично. На всех никаких болот не напасешься (того и гляди, последние пересохнут). Выделили по три капли (то бишь молекулы) воды на душу натрия. И еще две буферные — в запас (вдруг кому-то в толпе станет плохо). Демонстранты вздохнули свободнее и расположились лагерем, чтобы добиваться своих требований до конца. Часть серы разошлась по домам, но наиболее идейные не покинули оппозицию. Однако вскоре лагерь разогнали, а воду у народа отобрали совсем. Демонстранты разбрелись парами, пошатываясь и подпирая друг друга плечом (простите, ребром). И тут стало заметно, что мендоцит изменился до неузнаваемости. И на самом деле он (и его калиевый собрат амариллит) стали совсем другими минералами — **тамаругитом** и **калинитом**. И тогда все заговорили о «рождении нового гражданского общества»...

Строительство сеток и каркасов выгодно еще и потому, что экономятся не только водные ресурсы, но и сера.

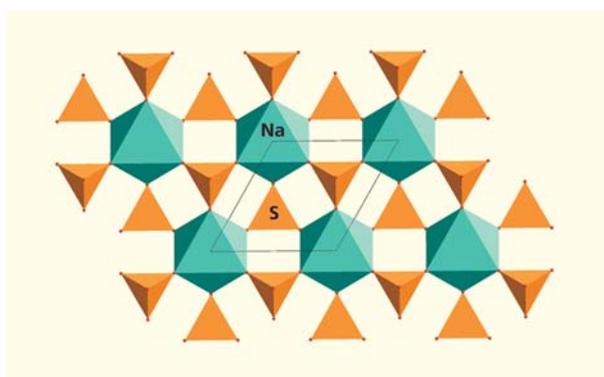
В **ромбоклазе** для строительства сеток используются блоки полигалита. При их объединении на каждый железный октаэдр требуется не четыре серы, как в полигалите, а вдвое меньше.

В стабильном (при атмосферных условиях) **циркосульфате** $[Zr(H_2O)_4(SO_4)_2]$ такие же сетки, но из Zr-восьмигранников. Новичок **лейдетит** $[Fe(H_2O)_6][(UO_2)(H_2O)(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, только что прибывший из Франции и названный в честь открывшего его минералога К.Лейдета, заменил железные октаэдры на урановые семигранники, а между сетками оставил железо в октаэдрах из молекул воды (вместе с четырьмя запасными). Не-


 $(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$ ромбиклаз

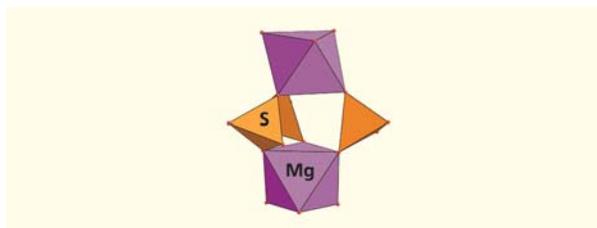
удивительно, что тяжелые урановые сети с трудом удерживаются слабыми водородными связями, того и гляди развалятся.

В **глазерите** сетка построена из унгемачитовых вертушек с натрием в сердцевине. На каждый октаэдр там приходится два тетраэдра серы (вместо шести в унгемачите). Между сетками расположились в 10- и 12-вершинниках крупные калии. Глазериту есть чем гордиться — его белые плотные корки устойчивы на воздухе! Покопавшись в греческом словаре, он нашел себе подходящее имя — **афтиталит**, что означает «неизменяемая соль». Имя прочно закрепилось за ним и теперь мало кто называет его по старинке — глазеритом.


 $\text{K}_3[\text{Na}(\text{SO}_4)_2]$ афтиталит

В **пальмьерите** $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{SO}_4)_2]$, названном в честь директора обсерватории на Везувии П.Пальмери, такие же сетки, но свинцовые, и сдвинуты они относительно друг друга в двух направлениях.

Изобретение афтиталита оказалось настолько удачным, что его использовала не только сера, но и многие другие. Строители меняли состав и ориентацию тетраэдров, относительно друг друга сдвигали сетки и варьировали между ними состав.


 $\text{K}_2[\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$ лангбейнит

Лангбейнит и его марганцевый родственник **манганолангбейнит** построили ажурный каркас из фрагментов ферринатритовой колонны. Недостроенную же разобрали по кирпичику — их Н.В.Белов называл «китайскими фонариками». Они состоят из двух октаэдров Mg (или Mn), соединенных тремя тетраэдрами серы, которые свободными вершинками соединяют эти фонарики с соседними. Жить под ними светло, но укрыться от посторонних глаз совершенно невозможно. Лангбейниту остается гордиться тем, что он оптически активный, а у его брата обнаружена еще и чистая сегнетоупругость.

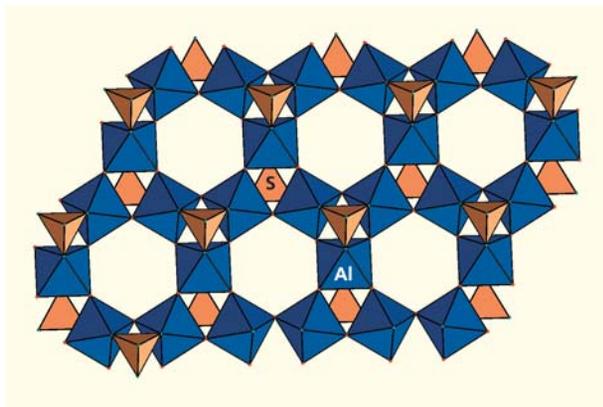
Но особенно удобными строительными блоками оказались цепочки. Из них можно собрать любую конструкцию — и стенки, и каркасы.

В **корнелите** $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_3] \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ (названном в честь некоего венгра Корнеля Хлавачека) железные сетки построены из вихляющихся халькантитовых цепочек, которые в местах сближения объединяются ребром дополнительных тетраэдров серы.

Гильдит $[\text{CuFe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]$ построил свои железные сетки из сидеронатритовых цепочек. В них октаэдры железа соединяются вершинами. Тетраэдры серы стягивают их с двух сторон ребром, а третьей вершиной опираются на медный октаэдр, находящийся между цепочками.

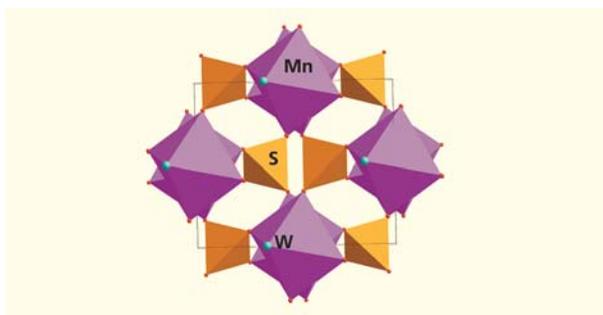
Явапаит $\text{K}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ тоже создал железные сетки, но другого фасона — из кренкитовых цепочек (изолированных октаэдров, связанных двумя тетраэдрами), которые замыкаются друг на друга третьими вершинами тетраэдров. Объединяют эти сетки атомы калия.

В построении алунитовой сетки участвуют «кизеритовые» цепочки вершинносвязанных октаэдров, стянутых поочередно тетраэдрами серы. Цепочки параллельны друг другу и объединяются дополнительными октаэдрами. Сетки, между которыми расположились в своих 12-вершинниках крупные катионы, довольно прочные и не растворяются не только в воде, но и в слабых кислотах. Они пользуются заслуженной популярностью в семействе **алунита—ярозита**, насчитывающем более 40 членов. Особенно широко распространены желтые корки ярозитов в отходах шахт. Это семейство научилось поглощать элементы из растворов и подрядилось контролировать состав стоков.


 $K[Al_3(SO_4)_2(OH)_6]$ алуни́т

Поскольку оригинальных имен на всех не напасешься, родители (алуни́т $K[Al_3(OH)_6(SO_4)_2]$ и ярозит $K[Fe_3(OH)_6(SO_4)_2]$), не заморачиваясь, назвали родственников простенько и со вкусом — **натроалуни́том**, **натроярозитом**, **гидрониярозитом**, **плюмбоярозитом**, **аммониярозитом**, **аргентоярозитом**. Конечно, удобно, когда имена говорят сами за себя, не то, что алюминиевые **минамит**, **осаризаваит**, **биверит** и **левигит**. Ну а как-то приходится американскому мормону Джо Джессопу! В своем преклонном возрасте (90 лет) Джо возглавляет огромное семейство, в котором пять его жен, 46 собственных детей и 239 таких же собственных внуков (община в штате Юта придерживается полигамных браков). Не мудрено запутаться в женах, не говоря уж о детях и внуках.

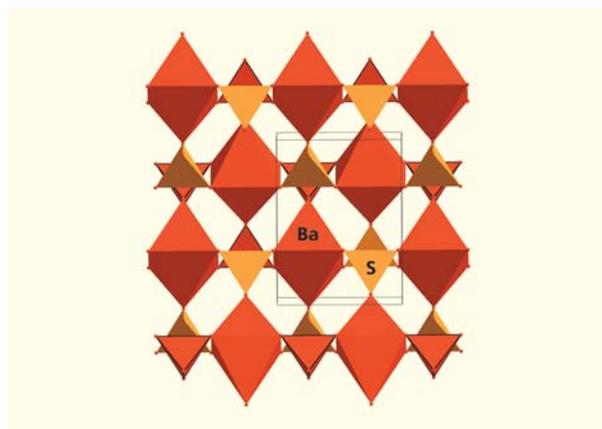
Из таких же кизеритовых цепочек построены каркасы и в **кизерите** $[Mg(H_2O)SO_4]$, и в **смиките** $[Mn(H_2O)SO_4]$. Получается, что кизерит, названный в честь Д.Г.Кизера — президента Йенской академии, — использовал для строительства каркаса цепочки своего же имени.


 $[Mn(H_2O)SO_4]$ смикит

Сомольнокит, **ганингит**, **пуатвенит** и **дворникит** взяли за образец смикитовую постройку, а чтобы отличаться друг от друга, каждый выбрал цепочку по своему вкусу: железную, цинковую, медную и никелевую. Медные стенки **натрохальцита** $Na[Cu_2(OH)(H_2O)(SO_4)_2]$ образуются из лина-

ритовых цепочек (октаэдров соединяются по ребрам и поочередно с двух сторон стягиваются тетраэдрами серы), объединенных через третьи вершины тетраэдров. Довольно плотные стенки с трудом удерживаются натрием.

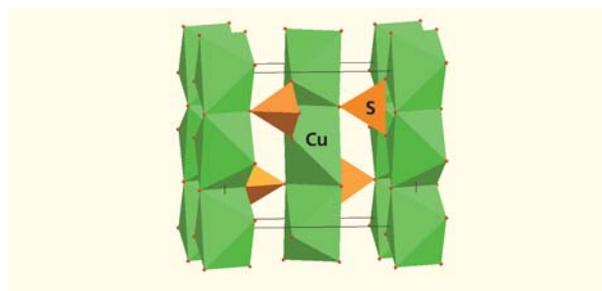
Барит ($BaSO_4$) и **англезит** ($PbSO_4$) построили свой каркас также из линаритовых цепочек. Конечно, цепочками их назвать трудно. Из-за гро-


 $[BaSO_4]$ барит

моздких и сильно искаженных октаэдров бария (и свинца) они больше напоминают колонны или сваи. Последние расположены в шахматном порядке, а сера свободным ребром тетраэдра дотягивается до соседних свай. И барит и англезит славятся идеально ограненными призматическими и таблитчатыми кристаллами, сростками и друзами самых разных расцветок — от снежно-белых до серых, голубых, желтоватых, зеленоватых и красноватых. Кристаллы настолько прочны, что их не берет ни вода, ни кислота. Но главная их особенность — высокая плотность (4,5 г/см³ у барита и 6,38 г/см³ у англезита).

А вот **целестину** ($SrSO_4$) не повезло: хотя он тоже достаточно плотный (почти 4 г/см³), его постройка растворяется в концентрированной серной кислоте.

В каркасах **халькокианита** $[CuSO_4]$ и **цинкочальцита** $[ZnSO_4]$ сваи построены из таких же октаэдров, но более изящных — медных и цинковых.


 $CuSO_4$ халькокианит

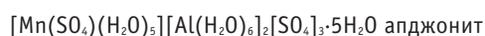
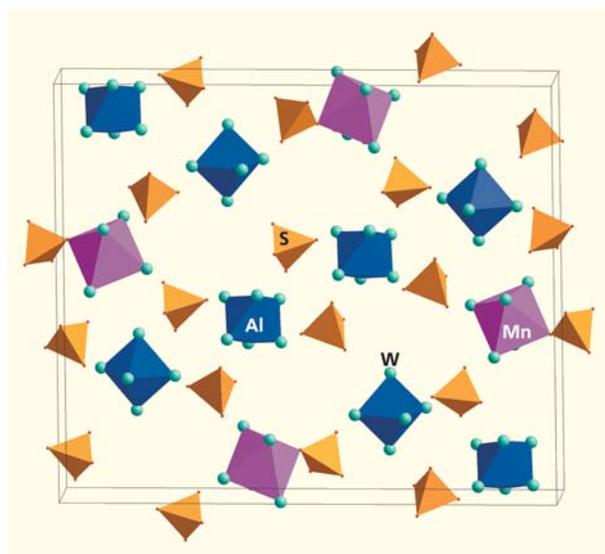
Может показаться, что жизнь на сваях не комфортная, но сера так не считает. Ведь живет же папуасское племя короваев на о.Новая Гвинея в хижинах, построенных на сваях. И в этом много преимуществ помимо свежего воздуха и вида на четыре стороны. Туда не заползают никакие гады и не залетают кровожадные москиты. Одно неудобство — забираться в эти жилища на высоте 8-го этажа по шаткой вертикальной жерди с зарубками не просто. Но к этому короваи быстро привыкают и ловко карабкаются даже с поклажей — поросенком за спиной, да еще и с ребенком подмышкой.

Серия шестая

Заканчивая экскурсию по стране отшельников, Сера задумчиво произнесла: «Может показаться, что в общинах все одинаковы. Но это не так. Выбор есть у каждого (конечно, в пределах дозволенного). Ведь степень самоизоляции бывает разной. Среди людей это явление приняло масштабы эпидемии. Они даже придумали тесты, чтобы определить, кто хики, а кто обыкновенные лентяи. Но у народа Серы это не болезнь, а норма жизни». В **галотрихите**

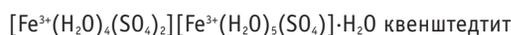
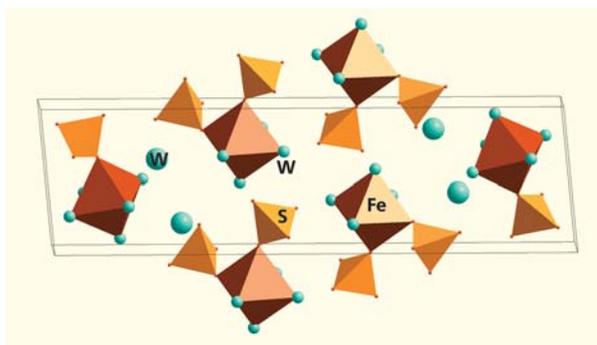


тетраэдрам серы предоставляется полная независимость от октаэдров алюминия. Но для тех, кто так и не решился на полную самостоятельность, контакты с железными октаэдрами не возбраняются. Сам галотрихит железный (как и подобает отцу семейства). Свое имя он получил за шелковистый, волокнистый вид — от латинского *halotribum*, что означает «соляные волосы». А его семья состоит из марганцевого **апджонита**, магниевого **пиккерингита**, железного (Fe^{3+} вместо Al) **би-**



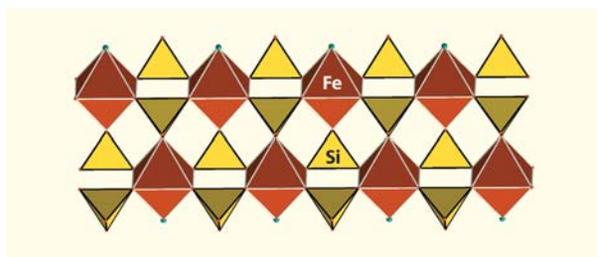
линита, цинкового **дитрихита** и кобальтового **вупаткиита**. И везде только одна сера пристроена к октаэдру в виде димера, а три другие независимы. Они изолированы водными пространствами (благо воды предостаточно — 22 молекулы на четыре серы). Но это серу не беспокоит. Живут же в тропических лесах Мексики без контактов с внешним миром племена индейцев хач виник (что в переводе означает «настоящие люди»). Лес дает им все, в чем они нуждаются.

В **квенштедтите** все тетраэдры серы объединились с октаэдрами, но по-разному: одни у мина-



срагрита и кситишанита позаимствовали идею димера, а другие у ремерита — тример-подкову.

Краузит построил свои широкие ленты из двух кренкитовых цепочек, объединив их через



вершины внутренних тетраэдров, которые теперь имеют лишь одну свободную вершину, в то время как внешние тетраэдры — две.

Рансомит $[\text{CuFe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_4]$ создал сетки из краузитовых лент, объединенных через медные октаэдры водородными связями. Сетки оказались слишком тяжелы, и потому рансомит легко растворяется в воде.

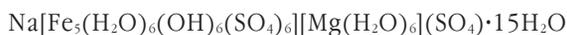
Гогманнит (названный в честь горного инженера из Чили Т.Гохманна, открывшего минерал) и **амарантит** (в переводе с греческого — «пурпурный») имеют почти одинаковый состав $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$. Что и понятно, так как они близкие родственники (амарантит — частично обезвоженный гогманнит). В них содержатся

одинаковые ленты, но уложенные по-разному: параллельно в гогманните и в шахматном порядке в амарантите. Сами ленты широкие и замысловатые и составлены из фрагментов халькантитовых и кизеритовых цепочек. Внешние тетраэдры серы принадлежат только исходным цепочкам и имеют две свободные вершины, а внутренние участвуют как в исходных цепочках, так и в объединенных. У них лишь одна свободная вершина.

Замысловатая лента содержится и в **ботриогенне** $Mg(H_2O)_5[Fe(OH)(H_2O)(SO_4)_2] \cdot H_2O$, который в переводе с греческого означает «гроздь винограда». Основой ленты служит вроде бы сидеронатритовая цепочка, где, как вы помните, октаэдры железа соединены вершинами, а тетраэдры серы их с обеих сторон стягивают. Но если присмотреться внимательней, то окажется, что половина тетраэдров действительно стягивает (к тому же третьей вершиной они притянули еще и самостоятельный Mg-октаэдр), а другая половина, наоборот, отцепилась от своей цепочки и связана с ней только одной вершиной. Вот такие разные эти тетраэдры серы.

А в сетках **сингенита** и **кокタイトа** некоторые тетраэдры серы полностью отказались от свободы и всеми своими ребрами объединили колонки Са-девятивершинников, в то время как другая часть осталась не у дел и просто прислонилась к ним ребром. Стенки получились шершавыми (чем и отличаются от гипса).

Вантгоффит $Na_6[Mg(SO_4)_4]$ позаимствовал у унгемачита его вертушки, заменил в них Fe на Mg, расположил в шахматном порядке и объединил в сетку. Но он не учел, что в афтиталите вертушки лежат плоско и все тетраэдры оказываются в одинаковом положении, а у него повернуты боком. И у каждой вертушки четыре тетраэдра «работают» и имеют только две свободные вершины, а два тетраэдра «отдыхают», зацепившись одной вершиной за октаэдр. Сетка поэтому получилась корявая и мятая. Зато в ее складках и закоулках уютно разместились многочисленные натрии. **Славикит**



назван в честь чешского минералога с ласковой фамилией Ф.Славик. Дырявая сетка минерала состоит из бутлеритовых, сильно изогнутых железных цепочек, которые в местах сближения с соседними цепочками соединяются дополнительными железными октаэдрами и двумя тетраэдрами серы. Зато в дырках можно хранить Na и молекулы воды, а между сетками — изолированные октаэдры магния и независимые тетраэдры серы.

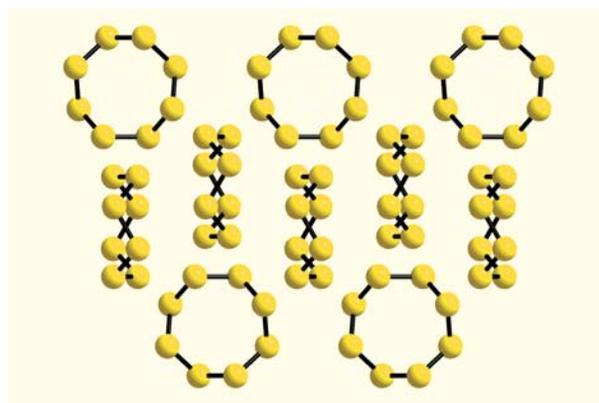
В **левевите** $Na_{12}[Mg_7(H_2O)_{12}(SO_4)_9](SO_4)_4 \cdot 3H_2O$, названном в честь немецкого химика А.Леве, тетраэдры серы также двух типов. Одни участвуют в построении каркаса в компании с магниевыми октаэдрами. Другие находятся в полостях каркаса среди многочисленных натриев и свободных молекул воды.

«И во всех этих случаях никто не в обиде и никто не завидует, потому что каждый выбрал свою судьбу сам», — подытожила Сера.

* * *

От всего увиденного Кремний впал в уныние. Он и представить себе не мог, как разнообразны мотивы самоизоляции и варианты ее реализации. Кремний осознал всю пропасть, разделяющую его с любимой. Никогда не быть им вместе, ведь они такие разные. Он привык жить в больших силикатных семьях. Он коммуникабелен и уживается почти со всеми жителями минерального мира. Правда, и среди его сородичей бывают отшельники, но это вопрос их выбора. А Сера не сможет преступить закон своего народа и соединиться с кем-бы то ни было. Как же быть? Выкрасть любимую — значит погубить ее. Он слышал о предании, как один пылкий юноша уговорил молодую девушку бежать вместе с ним. Он не знал, что секрет ее молодости в том, что она энергетически связана с другими членами своего сообщества. Как только они покинули пределы обители, девушка покрылась морщинами и на его глазах состарилась и умерла.

Нет, это не выход. Он согласен страдать, лишь бы любимая была жива. Прощаясь, Кремний обещал никогда ее не забывать, но вдруг понял, что о ней-то он ничего не знает. «Ты познакомила меня со всей своей родней, а о себе ничего не рассказала», — промолвил он. «Прости, я должна была поведать тебе о своей тайне. Мое имя — **Сера Самородная**. Все члены нашего рода окружены четьрьмя кислородами, некоторые тремя, а то и дву-



самородная сера

мя. И только у меня нет ни одного. Ты можешь взглянуть в меня и убедиться, что, кроме моих собственных восьмерных колец, там ничего нет. Да-да, эти гирляндочки — тоже кольца, только повернутые на 90°. Но не жалея меня. Я не чувствую себя одинокой. Я самодостаточна. Эти прекрасные кольца дарят мне гармонию, а гармония и есть счастье. Я самая счастливая на Земле».

«И самая красивая», — вздохнул принц. ■