



**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.

In Minerals, too, Channels can be “Dry”

R. K. Raszvetaeva, S. M. Aksenov

A. V. Shubnikov Institute of Crystallography of RAS

A new mineral calcinaksite $\text{KNa}[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ named by elements (Ca–Na–K–Si) has been found in alkaline basalt of the Bellerberg volcano, Eifel region, Germany. The mineral relates to the litidionite grope which includes three potassium-sodium minerals — fenaksite $\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, manakcite $\text{KNaMn}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ and litidionite $\text{KNaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. The crystal structures of litidionite group minerals and related synthetic compounds are based on infinite silicate tubes $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ with hexagonal cross-section filled by K or Na atoms. The silicon-oxygen tubes are interconnected by bands of alternating dimmers of Cu(Fe,Mn) and Na-centered polyhedra to form a heteropolyhedral framework. The second channel is situated between these tubes and bands. It has small inner diameter and did not contain water molecules in minerals as well as in the synthetic compounds. Only in calcinakcite due to the presence of Ca in the band the second channel is more wide and not empty and filled with the water molecules. These water molecules are bonded to the Ca-atoms. So calcinakcite is the first hydrous member of the litidionite group minerals.

Priroda, 2014, №7, p. 79–81

И в минералах каналы бывают «сухими»



Р.К.Расцветова,
доктор геолого-минералогических наук,
С.М.Аксенов,
кандидат геолого-минералогических наук
Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН
Москва

К минералам, названным по ведущим компонентам химической формулы, фенакситу (Fe–Na–K–Si) и манакситу (Mn–Na–K–Si), недавно добавился новый представитель — кальцинаксит (Ca–Na–K–Si). Первые два найдены на Кольском п-ове (в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах соответственно), а третий происходит из пород вулкана Беллерберг (из района Айфеля в Германии). Все они объединяются в группу (табл.), возглавляемую литидионитом $\text{NaKCuSi}_4\text{O}_{10}$, который обнаружен в кратере Везувия и исследован первым. Несмотря на различие в составе и в их происхождении из разных регионов, минералы близки по структуре и родственны структуре агреллита $\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$ из метаморфизованных пород Квебека (Канада) [9, 10].

Главная деталь архитектуры всех этих минералов — кремнекислородные трубки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$, бесконечные вдоль короткого направления a и образованные двумя объединенными власовитовыми лентами (рис.1). Каждая из них составлена из четверных колец тетраэдров. Трубки заполнены атомами K, а в агреллите — атомами Na (рис.2), они имеют шестиугольное сечение, а с боков — четырех- и восьмиугольные окна.

Строго говоря, калий находится в трубках не в центре, а смещен к восьмиугольным окнам. Его крупные полиэдры (9-вершинники с расстояниями K–O = 2.66–3.24 Å), объединившись ребрами, выстраиваются рядами вдоль параметра b перпендикулярно трубкам. Различен и способ объединения трубок. В агреллите они соединяются слоями, состоящими из полиэдров кальция, которые соединяются друг с другом попарно ребрами в ленты, а затем через F-вершины в слой. Слои простираются параллельно трубкам (рис.2).

Таблица
Радиусы (R) M^{2+} -катионов, параметры ячейки и состав минералов группы литидионита

Минерал	R , Å	Параметры ячейки			V , Å ³	Литература
		a , Å α , °	b , Å β , °	c , Å γ , °		
Литидионит $\text{K}[\text{NaCu}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.57	6.970 105.56	8.011 99.53	9.790 114.16	456.3	[1, 2]
Фенаксит $\text{K}[\text{NaFe}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.64	6.974 105.78	8.133 100.06	9.930 114.26	467.1	[3, 4]
Манаксит $\text{K}[\text{NaMn}][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	0.75	6.985 105.70	8.183 99.51	9.975 114.58	473.3	[5, 6]
Кальцинаксит $\text{K}[\text{NaCa}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	1.00	7.021 102.23	8.250 100.34	10.145 115.09	495.4	[7, 8]

Примечание: ячейки даны в одинаковой установке; в формулах минералов квадратными скобками выделены составы колонок и трубок; α , β , γ — углы элементарной ячейки.

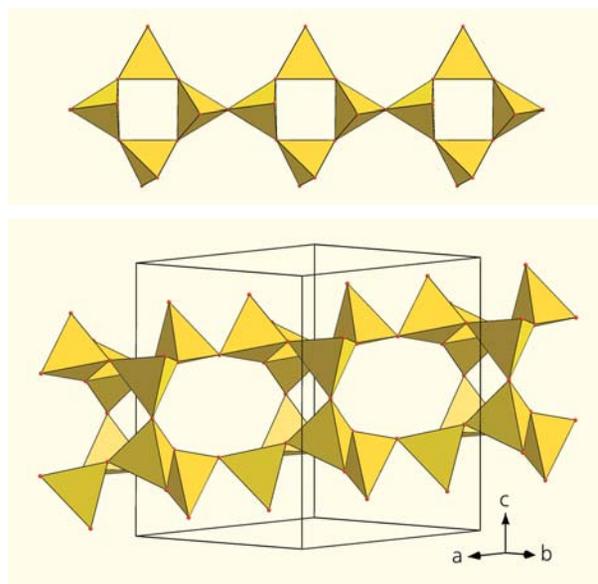


Рис.1. Власовитовая лента из четверных колец кремнекислородных тетраэдров (вверху) и кремнекислородная трубка. Вид сбоку: восьмиугольные кольца соседних трубок образуют канал для крупных катионов калия и натрия.

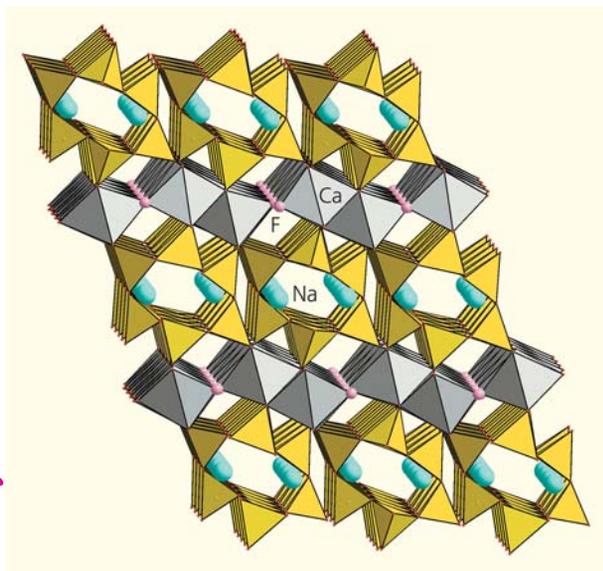


Рис.2. Кристаллическая структура агреллита.

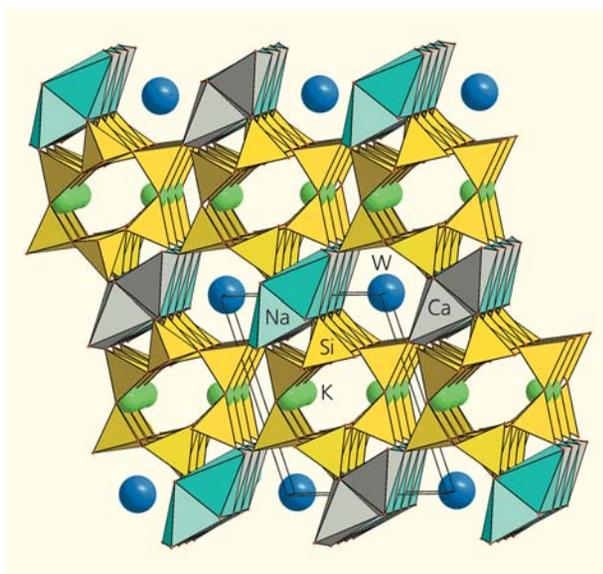


Рис.3. Структура кальцинаксита. Связь Ca-полиэдра с молекулой воды (W) не показана, чтобы не перекрывать канал.

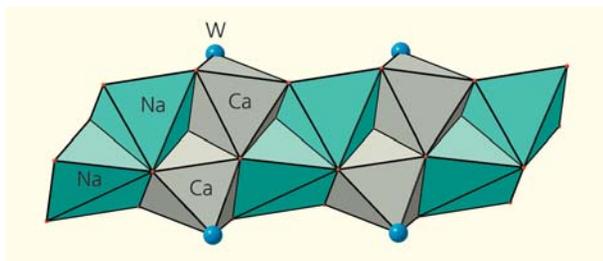


Рис.4. Колонка из чередующихся димеров Na-пятивершинников и Ca-октаэдров. Шестью вершинами Ca-октаэдров служат молекулы воды (W).

В минералах группы литидионита слои распадаются на колонки. Составляющие же их пары полиэдров лишились шести вершин и превратились в пятивершинники Na и двухвалентных катионов Fe, Mn или Cu (за исключением кальцинаксита, о котором мы расскажем дальше).

Промежуток между колонками имеет форму канала, параллельного трубкам, с таким же шестиугольным сечением, но состоящим из разносортных полиэдров — Si, Na, Fe (Mn, Cu). Стенки канала в сечении образованы четырьмя Si-тетраэдрами и двумя пятивершинниками. Интригующее обстоятельство заключается в том, что эти каналы неизменно оставались пустыми. И не только в минералах, но и в их синтетических аналогах.

Синтетические соединения со структурным типом литидионита привлекают внимание исследователей благодаря своим магнитным свойствам. Помимо синтетического фенаксита, манаксита и литидионита [11, 12] получены, например, кристаллы состава $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$) [13, 14]. Все они синтезированы гидротермальным методом из смесей с участием воды. Однако ее нет в канале ни в одном из изученных соединений. Эта загадка долго оставалась неразгаданной, до тех пор пока к нам не попал на исследование новый минерал кальцинаксит. Его привез Н.В.Чуканов из вулканического района Айфеля. Незадолго до того мы исследовали найденный там же минерал гюнтерблассит $(\text{K, Ca, Ba, Na, })_3\text{Fe}[(\text{Si, Al})_{15}\text{O}_{25}(\text{OH, O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}^*$. Рентгеноструктурный анализ нового минерала из Германии мы также выполняли в Институте кристаллографии с использованием эксперимента на современном дифрактометре «Xcalibur» фирмы «Oxford Diffraction», оснащенном CCD-детектором.

Первые же результаты ввергли нас в шок. В структуре была вода! И именно в том самом канале, который всегда оставался безнадежно пустым (рис.3). Присутствие воды подтвердил и ИК-спектр. Как же изменилась структура? Что позволило воде войти в нее? Кальцинаксит $\text{NaKCaSi}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, так же как и остальные члены группы литидионита, построен на основе кремнекислородных трубок $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$, которые также объединяются лентами из попарно связанных полиэдров Na и двухвалентного катиона (в данном случае — Ca). Как видно из таблицы, размер кальция больше остальных двухвалентных катионов, что заметно сказывается на размерах ячейки. Параметры триклинных ячеек особенно значительно изменяются (от минимальных для литидионита до максимальных для кальцинаксита) для b - и c -параметров: $a = 6.97\text{--}7.02 \text{ \AA}$, $b = 8.02\text{--}8.25 \text{ \AA}$, $c = 9.79\text{--}10.15 \text{ \AA}$ (соответственно объем ячеек возрастает от 456 до 495 \AA^3). Колонки, содержащие кальций, стали толще: расстояние Ca–Ca в димере увеличилось до 3.76 \AA (расстояние Cu–Cu в литидионите 3.36 \AA) (рис.4).

* См. Расцветова П.К. Родезит или гюнтерблассит? // Природа. 2012. №3. 34–37.

Кремнекислородные трубки раздвинулись, тем самым расширив и сам канал, чем незамедлительно и воспользовалась молекула воды. Ну, а что же агреллит? В нем ведь кальция в два раза больше, чем в кальцинаксите. Конечно, его ячейка должна увеличиться в размерах еще сильнее, но в составе минерала крупный калий замещен натрием (как и в синтетических соединениях $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$), который не распирает кремнекислородные трубки, а проваливается в них. От этого трубки деформируются и ячейки уменьшаются в размере. Таким образом, у агреллита — чемпиона среди (Na–Na)-соединений — объем ячейки 457.3 \AA^3 , что сопоставимо с размерами литидионита — самого маленького из (Na–K)-минералов группы. В любом случае канал агреллита не стал бы шире, поскольку его нет вообще. Как мы уже говорили, Ca-полиэдр объединился в слой и полностью его перекрыли. Получается, что Ca необходим, чтобы канал «заработал», но его избыток приводит к ликвидации самого канала.

К сожалению, канал неодинаков по всей длине. Он имеет пережимы: максимальные размеры сечений O–O = $2.6 \times 3.5 \text{ \AA}$, минимальные — $2.4 \times 3.0 \text{ \AA}$ (рис.5). Вода поэтому не может двигаться по каналу свободно и застревает в его узких местах. Там она притягивается к Ca, достраивая его пятивершинник до октаэдра. Но это уже совсем другая история. Главное, что вода, наконец, нашлась.

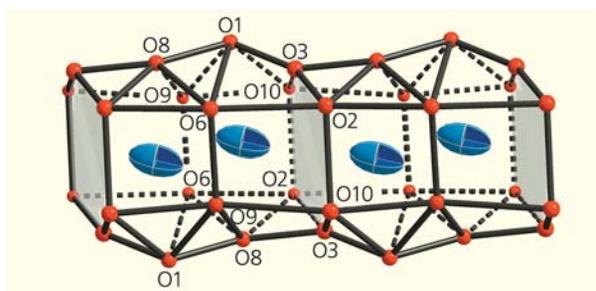


Рис.5. Схематичное изображение канала с молекулами воды.

* * *

Открытый при нашем участии кальцинаксит — первый водный член группы литидионита. Он может рассматриваться как потенциальный компонент цемента и бетона. Кроме того, его существование развеяло миф о том, что соединения со структурным типом литидионита не могут обладать ионообменными свойствами, так как по «приговору» Дж.Феррариса [13] из-за недостаточного размера второго канала они не считаются микропористыми. Наше исследование кальцинаксита показало, что при правильном подборе M^{2+} -катиона и при сохранении Na-димера канал можно расширить и на этой основе синтезировать новые материалы для иммобилизации ионов и малых молекул. ■

Литература

1. Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. Napoles, 1935. P.435–439.
2. Martin Pozas J.M., Rossi G., Tazzoli V. Re-examination and crystal structure analysis of litidionite // American Mineralogist. 1975. V.60. P.471–474.
3. Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И., Мокрецова А.В. Фенаксит — новый минерал // Тр. Минер. музея АН СССР. 1959. Вып.9. С.152–157.
4. Головачев В.П., Дроздов Ю.Н., Кузьмин Э.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура фенаксита $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ // Докл. АН СССР. 1970. Т.194. №4. С.818–820.
5. Хомяков А.П., Курова Т.А., Нечелюстов Г.Н. Манаксит $\text{NaK MnSi}_4\text{O}_{10}$ — новый минерал // Записки ВМО. 1992. Вып.121 №1. С.112–115.
6. Karimova O., Burns P.C. Silicate tubes in the crystal structure of manaksite // Minerals as advanced materials I. / Ed. S.V.Krivovichev. Berlin, 2008. P.153–156.
7. Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Kolitsch U. The microporous crystal structure of calcinaksite $\text{KNa}[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, the first hydrous member of the litidionite group of silicates with $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_8-$ tubes // Acta Crystallographica. B. 2014. In press.
8. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., et al. Calcinaksite, $\text{KNaCa}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany // Mineralogical Magazine. 2014. In press.
9. Chose S., Wan C. Agrellite, $\text{Na}(\text{Ca}, \text{RE})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$: a layer structure with silicate tubes // American Mineralogist. 1979. V.64. P.563–567.
10. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллическая структура стронциевого агреллита $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$ из чароититов Якутии. Политипия агреллитов // Кристаллография. 1998. Т.43. С.637–645.
11. Brandgo P., Rocha J., Reis M.S., et al. Magnetic properties of $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ compounds (M = Mn, Fe, Cu) // J. Solid State Chemistry. 2009. V.182. P.253–258.
12. Рождественская И.В., Баннова И.И., Никишова Л.В., Соболева Т.В. Уточнение кристаллической структуры фенаксита $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ // Докл. РАН. 2004. Т.398. №4. С.524–528.
13. Cadoni M., Ferraris G. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_2\text{MnSi}_4\text{O}_{10}$: relationship with the manaksite group // Rend. Fis. Acc. Lincei. 2011. V.22. P.225–234.
14. Durand G., Vilminot S., Richard-Plouet M. et al. Magnetic behavior of $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Co, Ni) compounds // J. Solid State Chemistry. 1997. V.131. P.335–340.

Magic of Crystals To 150th Anniversary of G. V. Vulf

The lasting importance of the works of the famous crystallographer, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Yuriy (Georgiy) Viktorovich Vulf (1863–1925) is based first of all on proposed by him a very demonstrative derivation of all 32 types of crystallographic symmetry and development of a graphic method of processing results of crystals measurement using stereographic grid (Vulf grid). But his contribution to crystallography is far from being limited by this only. Georgiy Viktorovich has found that the form of crystal during its growth from a solution is influenced by gravity force, invented a rotating crystallizer and learned to grow crystals of regular form, discovered a law of proportionality of crystal faces growth rate to their specific surface energy. “Guide to Crystallography” published in 1904 summarized most of his work in this science. In 1913 independently on L. Bragg he formulated conditions of interference reflection of X-rays from atomic planes (Bragg–Vulf formula) that became the foundation of X-ray spectroscopy. Vulf was the first in Russia who began X-ray diffraction studies.

Vulf was also among the first “Priroda” authors, he published in our journal a whole series of articles: “Is anything in common between crystals and plants?” (1912), “Passing of X-rays through crystals” (1913), “X-rays and crystals” (1913), “How crystals grow” (1915) and others.

The proposed collection of articles, the publication of which is timed to International Year of Crystallography, is devoted to the memory of Georgiy Viktorovich. Editorial considered necessary to republish the article by Georgiy Viktorovich “How crystals grow”. It is still of interest today both from perspective of history of science and as perfect example of popular narrative about complex subject. The article by A. E. Voloshin, L. N. Rashkovich, E. B. Rudneva and V. L. Manomenova “We grow crystals” gives a summary of modern ideas about problems mentioned in Vulf pertinent to growth of crystals and methods of their production, and also the fundamentals of physics of elementary growth processes and last developments in this field. The article by A. A. Maslov, E. V. Chernova and V. M. Shcherbakov “Georgiy Viktorovich Vulf” tells about the life of the scientist and his scientific work, about his last years in Tarusa.

Priroda, 2014, №10, p. 52–79

МАГИЯ КРИСТАЛЛОВ

К 150-летию со дня рождения Г.В.Вульфа



Непреодолимое значение работ знаменитого кристаллографа, члена-корреспондента Российской академии наук Георгия (Юрия) Викторовича Вульфа (1863–1925) связано прежде всего с тем, что он предложил свой, очень наглядный, способ вывода всех 32 видов кристаллографической симметрии и разработал графический метод обработки результатов измерения кристаллов с помощью стереографической сетки (сетки Вульфа). Но этим его вклад в кристаллографию отнюдь не ограничивается. Георгий Викторович обнаружил, что на форму кристалла во время его роста из раствора влияет сила тяжести, изобрел вращающийся кристаллизатор и научился получать кристаллы правильной формы, открыл закон, согласно которому скорости роста граней кристалла пропорциональны их удельным поверхностным энергиям. «Руководство по кристаллографии», изданное в 1904 г., во многом обобщило его работы в этой науке. В 1913 г. независимо от Л.Брэгга он сформулировал условия интерференционного отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей в кристаллах (формула Брэгга–Вульфа), ставшие основой рентгеновской спектроскопии. Наконец, Вульф первым в России начал рентгеноструктурные исследования.

Был Вульф и в числе первых авторов «Природы», опубликовав в нашем журнале целый ряд статей: «Есть ли что-либо общее у кристаллов и растений?» (1912), «Прохождение рентгеновских лучей через кристаллы» (1913), «Рентгеновские лучи и кристаллы» (1913), «Как растут кристаллы» (1915) и др.

Памяти Георгия Викторовича посвящена предлагаемая читателям подборка, выход которой приурочен к Международному году кристаллографии. Редакция посчитала необходимым повторить статью Георгия Викторовича «Как растут кристаллы». Она интересна сегодня и с точки зрения истории науки, и как прекрасный образец доступного рассказа о сложном. В статье А.Э.Волошина, Л.Н.Рашковича, Е.Б.Рудневой и В.Л.Маноменовой «Выращиваем кристаллы» кратко изложены современные воззрения на проблемы, затронутые в работе Вульфа, которые касаются процессов роста кристаллов и методов их получения, а также затронуты основы физики элементарных ростовых процессов и обсуждаются последние достижения в этой области. Статья А.А.Маслова, Е.В.Черновой и В.М.Щербакова «Георгий Викторович Вульф» рассказывает о жизненном пути ученого и его научном творчестве, о последних годах жизни в Тарусе.

Как растут кристаллы



Проф. Г.В.Вульф

Всем известно, что кристаллы образуются в жидкости и, раз образовавшись, увеличиваются в размерах — растут. Стоит растворить в воде квасцы или селитру до насыщения, поставить раствор так, чтобы он мог свободно высыхать, и мы через некоторое время заметим появление кристаллов растворенного вещества, и эти кристаллы будут расти. Как ни прост этот опыт, однако большинству он не удается. Во-первых, явление роста кристаллов далеко не так просто, как кажется с начала, а, во-вторых, даже и простые опыты удаются лишь тогда, когда производящий их хорошо понимает суть дела и может избежать осложнений, способных помешать удаче опыта.

Многие думают, что кристаллы растут из насыщенного раствора. Это глубоко ошибочно. Насыщенный раствор содержит в себе ровно столько растворенного вещества, сколько его может раствориться при данной температуре. Чтобы из раствора могло выделиться растворенное вещество, необходимо, чтобы оно содержалось в нем в избытке, чтобы раствор был *пересыщен*. Если раствор лишь *насыщен*, а тем более, если он *недосыщен*, то, очевидно, он не может из себя выделить растворенного в нем вещества. Для того же, чтобы сделать раствор пересыщенным, надо его в большинстве случаев охладить или же удалить из него часть растворителя, высушивая раствор при неизменной температуре. Обыкновенно и пересыщенный раствор не склонен сразу выделить из себя кристаллы, и часто надо бывает или подождать некоторое время, или же бросить в него кристаллик растворенного в нем вещества — *затравку*. Сделать это надо, однако, вовремя, пока раствор не очень пересытился, иначе получится множество мелких кристаллов, а не один или несколько хороших, которые бы нас удовлетворили. Уже этих немногих замечаний достаточно для того, чтобы читатель убедился, что дело сращением хороших кристаллов обстоит не просто.

Надо себе ясно представлять, как растут кристаллы. Мы начнем с явлений, сопровождающих рост кристалла из раствора.

Представим себе, что из раствора выделился кристалл, лежит на дне сосуда и растет. Обычно говорят: нельзя тревожить растущий кристалл и раствор. Если желаем получить хороший

кристалл, пусть кристалл растет спокойно. Мы дальше увидим, насколько справедливо это правило, а теперь спросим себя, под влиянием каких сил осаждаются на кристалле частицы растворенного вещества в таком, по-видимому, спокойном растворе. Первое предположение, которое напрашивается в данном случае, состоит в том, что кристаллы есть центр притягательных сил, распространяющихся на всю массу раствора, и что под влиянием этих сил на кристалл устремляются частицы растворенного вещества из всей массы раствора: кристалл как бы высасывает из раствора вещество. Однако такое предположение было опровергнуто очень простым опытом Франкенгейма еще в 1836 году. Франкенгейм заставлял расти кристалл, покрытый весьма тонким слоем лака, и оказалось, что такой кристалл не растет — силы, с которыми кристалл действует на раствор, распространяются вокруг кристалла на расстояние, меньшее толщины тонкого лакового слоя. Если бы кристалл действовал на частицы раствора подобно магниту, то, разумеется, тонкий слой лака не уничтожил бы такого действия кристалла. Значит, силы, с которыми кристалл действует на раствор, относятся к разряду *молекулярных сил*, действие которых заметно лишь на расстояниях, соизмеримых с расстояниями, отделяющими частицы вещества друг от друга. Таким образом, кристалл питается веществом, находящимся в слое раствора, непосредственно к нему прилегающем. Что же должно сделаться с этим слоем раствора, когда он выделит на поверхность кристалла избыток заключенного в нем твердого вещества? Он, несомненно, станет более легким, чем окружающий его пересыщенный раствор, и начнет всплывать на поверхность раствора. С кристалла вверх потянется струйка более легкого насыщенного раствора. Надо думать, что раствор даже раньше станет подниматься с кристалла вверх, чем отдаст кристаллу весь свой избыток твердого вещества, что этот поднимающийся с кристалла раствор будет еще несколько пересыщен. Английский ученый Майерг очень остроумными опытами доказал, что это именно так, что прилегающий к растущему кристаллу раствор всегда несколько пересыщен, и ему даже удалось измерить степень пересыщения этого слоя раствора. Поднимаясь с кристалла, струйка раствора играет роль тяги

в печной трубе и притягивает снизу и с боков к кристаллу свежие порции пересыщенного раствора, поглощающиеся кристаллом и, в свою очередь, поднимающиеся струйкой вверх. Таким образом, кристалл перемешивает свой собственный раствор, и только таким образом он может расти. Итак, раствор с растущим кристаллом вовсе не остается покойным — в нем все время циркулируют токи, его перемешивающие. Для правильности роста кристалла необходимо, чтобы эти токи, которые назовем *концентрационными*, не были слишком энергичны. Автор задался целью изучить влияние этих токов на рост кристалла. Он сделал ряд моментальных фотографий с растущего кристалла при помощи способа Теплера*, основанного на том, что лучи света меняют свое направление, проходя через среды с различными показателями преломления. Если через раствор пропустить огромный пучок лучей, то этот пучок можно перехватить заслоночкой, как раз достаточной для этого по своим размерам. Если в растворе будут токи другого показателя преломления, чем раствор, то они отклонят части лучей и выведут их из-за заслоночки. Эти лучи и сделают токи светлыми на темном фоне для глаза, помещенного за заслоночкой и смотрящего по направлению к раствору. Вместо глаза можно поместить объектив фотографического аппарата. Прибор, примененный автором, изображен на рис.1. Автор работал с этим прибором в деревне, поэтому и лампа взята керосиновая.

* Подробности относительно метода Теплера читатели найдут в «Природе» за 1914 год, с.1504. — *Ред.*

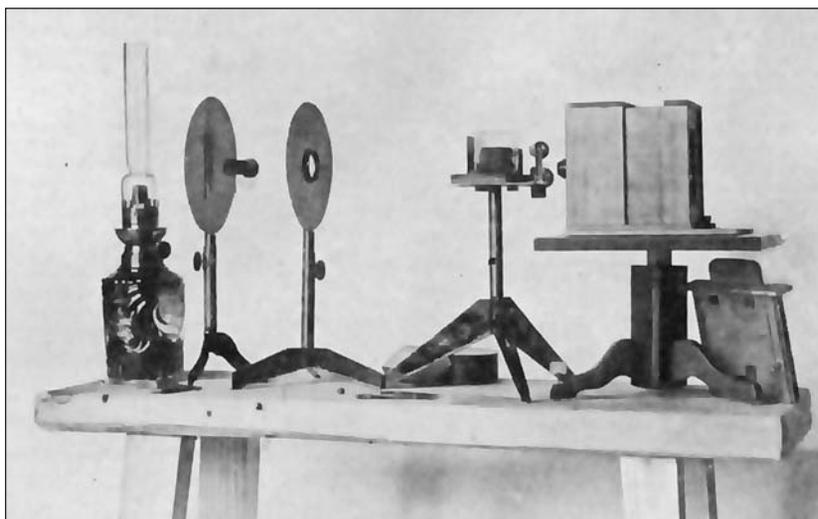


Рис.1. Прибор для фотографирования токов при кристаллизации. Лампа освещает вертикальную щель: лучи от щели, пройдя собирающее стекло, падают параллельным пучком на цилиндрический сосудик с раствором и собираются в виде светлой вертикальной линии на вертикальном ребре заслоночки перед объективом фотографической камеры. Растущий в сосудике кристалл производит токи, отклоняющие лучи, которые и проникают в объектив камеры, направленный на кристаллик.

Моментальная съемка производилась магниезильной вспышкой. Маленький цилиндрический сосудик с раствором служил в то же время и собирающей цилиндрической чечевицей, в фокусе которой помещалась заслоночка. Объективом фотографической камеры служил слабый объектив микроскопа. Снимки, полученные автором, воспроизведены на рис.2.

На этих снимках представлены десять последовательных стадий роста одного кристалла сернокислой цинковоаммиачной соли, отделенных промежутком времени около четырех минут. Изображения больше действительных предметов в 2—6 раз.

На каждом изображении видим кристалл, покоящийся на дне сосудика. Видим также и уровень раствора. От кристалла подымается вверх струйка концентрационного тока, идущая до самого уровня жидкости и отражающаяся от него внутрь толщи раствора, где она расплывается.

Для того чтобы вполне понять таблицу, следует заметить, что кристаллик появился, когда еще раствор не совсем остыл, так что пересыщение при его появлении не достигло еще максимума. Что раствор продолжал охлаждаться во время роста кристалла, на это указывают струйки охлажденного раствора, спускающегося вниз. Эти струйки видны на первых четырех снимках, особенно же резко на третьем. Такой ход явления давал возможность представить более общую картину действия концентрационных токов.

По таблице видно, что энергия концентрационных токов возрастает по мере охлаждения раствора, т.е. по мере увеличения его пересыщения. Из сравнения отдельных изображений можно с ясностью вывести заключение, что *при слабых концентрационных токах кристалл растет гораздо правильнее, чем при сильных*. Действительно, на первых четырех снимках концентрационные токи еще слабы, и форма кристалла показывает правильные плоские грани, пересекающиеся по прямолинейным ребрам. С пятого изображения начинается усиление концентрационных токов, и ему сопутствует искажение правильных очертаний кристалла. На десятом (последнем) изображении токи и искажение формы достигают максимума: токи принимают бурный характер, а форма почти не показывает плоских ограничений. Такое искажение многогранной формы концентрационными токами не может не отразиться и на внутреннем

строении кристалла; кристаллы, выросшие под влиянием сильных концентрационных токов, бывают переполнены включениями, так что теряют прозрачность. Концентрационные токи влияют на форму кристалла. Они стремятся как бы расплющить кристалл, делая его больше в горизонтальном направлении, чем в вертикальном, предполагая, разумеется, что кристалл растет на плоском горизонтальном дне сосуда. Струйка, поднимающаяся с кристалла, привлекает к нему свежий раствор с боков по дну сосуда. Поэтому твердое вещество отлагается прежде всего на боках кристалла. На верхнюю часть кристалла раствор протекает уже более бедный растворенным веществом. Поэтому кристалл должен больше расти в горизонтальном направлении, чем в вертикальном. Это обстоятельство может сильно исказить форму кристалла. Если кристалл по своей природе должен быть кубом, то при росте его на дне сосуда мы могли бы ожидать, что вырастет лишь верхняя половина куба, так что кристалл будет вдвое ниже, чем если бы он рос свободно подвешенным в жидкости. Однако же при этих условиях кубический кристалл вырастает в призму с квадратным основанием, высота которой меньше половины стороны основания. Теоретическая форма кристалла становится иногда неузнаваемой. Виновницей такого искажения внешней формы кристалла в конечном счете является сила тяжести — это она производит струйки концентрационных токов, и если мы сумеем устранить это одностороннее влияние силы тяжести, направленной по вертикали, то дадим возможность кристаллу получить при росте теоретическую форму. Такого исключения влияния силы тяжести на рост кристаллов автор достиг тем, что заставил кристалл расти во вращающихся кристаллизаторах. Рис.3 представляет такой прибор. Маленький кристаллик прикрепляется на проволоке к плоской крышке цилиндрического сосуда. Сосуд наполняется пересыщенным раствором какого-нибудь вещества и герметически закрывается крышкой так, что кристаллик оказывается погруженным в раствор. Закрытый сосуд вставляется в раму, которая вращается при помощи часового механизма на горизонтальной оси.

Все приспособление, изображенное на рис.3, погружается в термостат большого ящика с водой, температура которой особыми приспособлениями поддерживается постоянно одна и та же.

Растущий кристаллик постоянно вращается около горизонтальной оси прибора, его верхняя

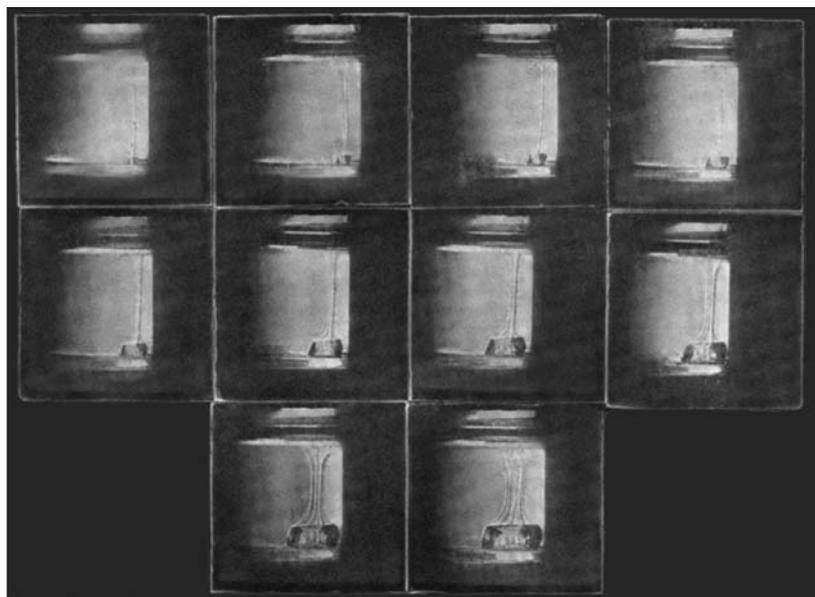


Рис.2. Увеличенные моментальные последовательные снимки с токов, производимых одним и тем же растущим кристаллом.

часть меняется своим местом с нижней, а так как нижняя часть кристаллика в этих условиях растет быстрее боковых, а боковые быстрее верхней, то при вращении скорости роста сравниваются в достаточной степени, чтобы кристаллик мог приобрести форму, независимую от влияния силы тяжести. На рис.4 изображен кристалл квасцов, выросший спокойно на дне кристаллизующего сосуда, а на рис.5 — такой же кристалл, выросший при вращении. Первый кристалл не имеет с октаэдром ничего общего, кроме величины углов, второй же в значительной степени воспроизводит теоретический октаэдр. Мы можем поэтому утверждать, что теоретическую форму кристалл может приобрести лишь при росте во вращающихся

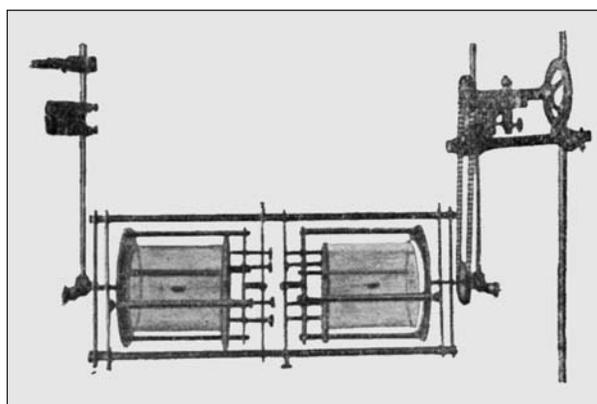


Рис.3. Вращающийся кристаллизатор системы проф. Вульфа. Два герметически закрытых сосуда заключают по прикрепленному к их крышкам кристаллу. Сосуды вставлены в раму, вращающуюся на горизонтальной оси.

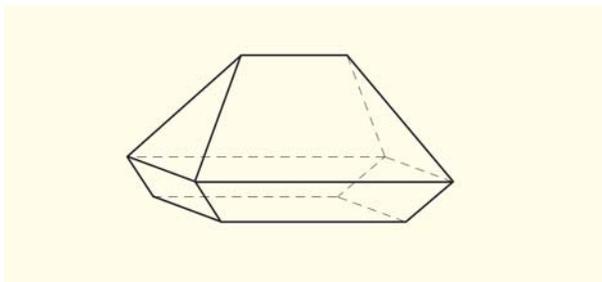


Рис.4. Октаэдрический кристалл квасцов, выросший на дне сосуда.

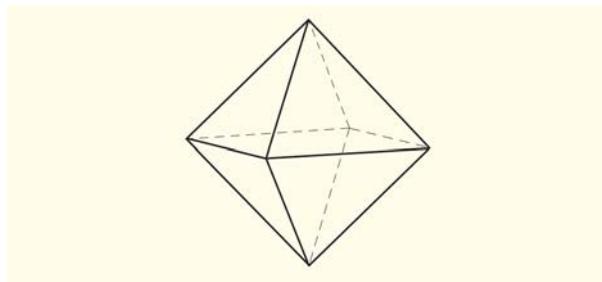


Рис.5. Октаэдрический кристалл квасцов, выросший во вращающемся кристаллизаторе.

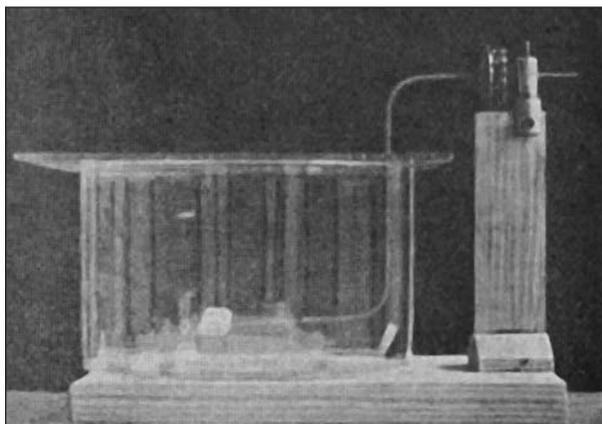


Рис.6. Вращающийся кристаллизатор Шубникова. К краю сосуда прикреплена изогнутая толстая проволока. На внешнем конце ее насажено колесо, соединенное с тонкой проволокой, обматывающей толстую. К тонкой проволоке у дна сосуда прикреплен кристалл. Вращение колеса передается по тонкой проволоке кристаллу.

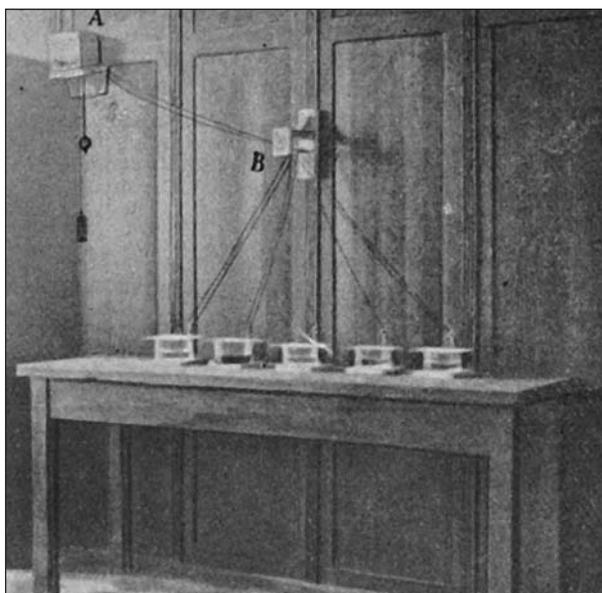


Рис.7. Ряд кристаллизаторов Шубникова, приводимых в действие одним общим часовым механизмом.

кристаллизаторах. Недавно в университете Шаньявского А.В.Шубниковым построен другой тип приборов для той же цели.

В приборе Шубникова (рис.6) вращается не сосуд, а лишь кристаллы, сосуд же остается в покое. В кристаллографической лаборатории автора в университете Шаньявского ведутся опыты и практические занятия с вращающимся кристаллизатором обоих типов. При помощи этих опытов были открыты случаи, когда истинная форма кристаллов была раньше понимаема неправильно, как, например, форма кристаллов двуххромокалиевой соли.

Рис.7 представляет ряд приборов Шубникова, приводимых одновременно в действие часовым механизмом А, висящим на стене. Механизм вращает ось В, от которой идет передача к отдельным сосудам.

Построив вращающиеся кристаллизаторы, автор воспользовался ими для измерения скорости роста кристаллов по различным направлениям. Дело в том, что свойства кристалла одинаковы по параллельным направлениям и различны по направлениям, наклонным друг к другу. В этом состоит так называемая *анизотропия* кристаллов. Когда кристалл растет, то его грани перемещаются параллельно самим себе. Все точки грани А (рис.8) при росте кристалла перемещаются на одинаковое расстояние перпендикулярно к грани, ибо перемещение a_1 должно быть равно a_2 , так как эти перемещения параллельны друг другу. То же скажем и относительно грани В: перемещения b_1 и b_2 равны друг другу, и грань В при росте кристалла перемещается параллельно самой себе. Но расстояния a не равны вообще расстояниям b ; так как они не параллельны, а потому при росте кристалла грани А и В удаляются вообще с различными скоростями. При этом скоростью роста грани мы назовем перемещение грани в единицу времени, считая по перпендикуляру к грани.

Автор исследовал скорости роста на кристаллах Моровской соли (двойной сернокислой шестиводной соли аммония и закиси железа) и нашел большую разницу в скоростях роста различных граней: есть грани, скорости роста которых разнятся в три раза.

Измерение скоростей роста различных граней одного и того же кристалла впервые были произведены автором и опубликованы им в его диссертации «К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней» в 1895 году*. Впоследствии появился целый ряд работ по этому вопросу. Десять лет перед тем известный физик Кюри высказал принцип, долженствующий лежать в основе формы, которую кристалл приобретает в растворе. По Кюри в каждом кристалле, погруженном в насыщенный маточный раствор, надо различать 1) внутреннюю энергию, постоянную для всех одинаковой величины участков кристалла, находящихся внутри его и достаточно удаленных от его поверхности, и 2) энергию весьма тонкого переходного слоя у поверхности кристалла: энергия участков кристалла, лежащих у его поверхности, заметно отличается от энергии участков такой же величины, взятых внутри кристалла. Поэтому вся энергия кристалла может быть разделена на две части — одна будет пропорциональна всему объему кристалла, другая пропорциональна переходному слою, т.е. поверхности кристалла. Если тело изменяет свою форму, не изменяя своего объема, то объемная энергия остается постоянной, и вся энергия изменяется пропорционально поверхности. Поверхностная энергия тела, погруженного в жидкость, измеряется его капиллярной постоянной относительно жидкости. Капиллярная постоянная это есть энергия, которую надо затратить, чтобы увеличить поверхность разграничения на единицу. Если тело изъято от всяких сил, кроме капиллярных, т.е. действующих на поверхности его разграничения со средой, его окружающей, то так как всякая система стремится иметь минимум энергии, то и взятое тело стремится принять шаровую форму, ибо у шара поверхность меньше, чем у всякого другого тела, имеющего одинаковый с ним объем. Например, капля масла, погруженная в смесь спирта и воды, принимает шаровую форму, если смесь подобрана так, что капля не тонет и не всплывает.

Кристалл есть многогранное тело, и каждая грань кристалла должна, в силу его анизотропии, характеризоваться особой величиной капиллярной постоянной, которую для граней 1, 2, 3... обозначим через $K_1, K_2, K_3...$ Если площади граней 1, 2, 3... обозначены через $S_1, S_2, S_3...$, то поверхностная энергия каждой грани выразится одним из произведе-

* Автор считает уместным отметить, что в своей прекрасной популярной книге «Физические состояния вещества», переведенной и на русский язык, французский ученый Ш. Морен (Ch. Mauguain) посвящает полторы страницы (с.64 и 65 русского издания «Матезис» 1912 года) изложению содержания упомянутой диссертации автора, не упоминая, однако же, его фамилии. Морен при этом ссылается на книгу Баумгауэра (H. Baumhauer, Die neuere entwicklung der Kristallographie, в сборнике «die Natur» 1905 года), в изложении которого он, очевидно, и познакомился с исследованиями автора.

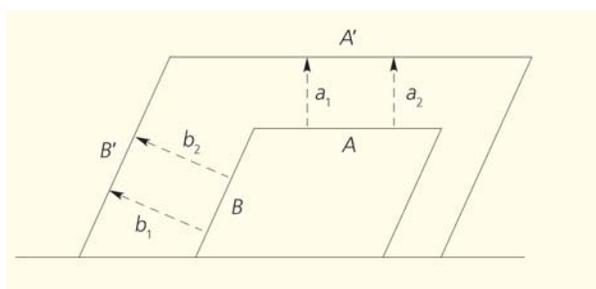


Рис.8. Растущий кристалл в двух последовательных состояниях роста. Грани перемещены параллельно, но не на одинаковое расстояние.

ний $K_1S_1, K_2S_2, K_3S_3...$ Вся поверхностная энергия кристалла, которую обозначим через E , получится сложением энергии отдельных граней, так что

$$E = K_1S_1 + K_2S_2 + K_3S_3 + \dots$$

Согласно принципу Кюри, устойчивой формой кристалла, т.е. такой формой, которая не будет изменяться со временем, если кристалл останется в растворе неопределенно долгое время, будет та, для которой величина E будет наименьшей при постоянном объеме кристалла. Этот принцип позволил Кюри получить формулы, по которым мы бы могли вычислить форму кристалла, если бы знали капиллярные постоянные для различных граней кристалла. Для примера возьмем кристалл, представленный на рис.9, ограниченный одновременно и гранями куба и гранями октаэдра. Если обозначить капиллярные постоянные куба через C , а октаэдра через O , если далее все ребро куба обозначить через B , а отрезок этого ребра, считая от вершины куба, отсекаемый октаэдрической гранью, через X , то Кюри вычисляет

$$\frac{X}{B} = \frac{3}{2} - \frac{O}{C} \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Зная отношение $O:C$, мы могли бы знать и величину X относительно B , т.е. форму кристалла.

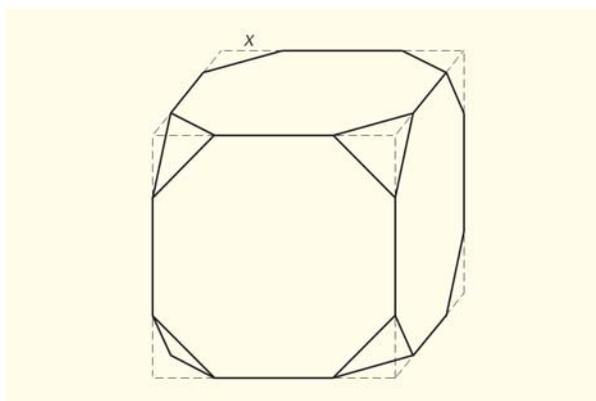


Рис.9. Комбинация куба с октаэдром. Октаэдр образует треугольные площадки на углах куба.

Рассматривая формулы Кюри, автор заметил, что они могут быть значительно упрощены, если форму кристалла определить длиной перпендикуляров, опущенных из особой точки внутри кристалла на его грани, причем предполагается, что направления перпендикуляров вполне известны и независимы от роста кристалла. Оказалось, что устойчивой формой кристалла будет та, при которой длины этих перпендикуляров будут относиться, как капиллярные постоянные отдельных граней. Иными словами, если представить себе кристалл, начинающий расти в какой-либо точке маточного раствора и если провести грани кристалла на расстояниях от этой точки, пропорциональных их капиллярным постоянным, то мы получим устойчивую форму кристалла. Очевидно, что идя обратно, измеряя относительную скорость роста различных граней кристалла, как это и делал автор, мы тем самым измеряем и относительные величины капиллярных постоянных граней кристалла. В таком дополненном виде принцип Кюри получил название принципа Кюри—Вульфа и стал применяться к решению задач, не имеющих на первый взгляд ничего общего с кристаллофизикой. Представим себе, например, что необходимо сделать прямоугольный параллелепипед $ABCDEFGH$ (рис.10) объемом в 1000 единиц и покрыть его грани слоем трех металлов, положим, золотом, серебром и медью, притом так, чтобы верхняя и нижняя грань были вызолочены, обе боковые высеребрены, а передняя и задняя покрыты медью. Предположим далее, что стоимости покрытия золотом, серебром и медью на единицу поверхности относятся, как $25 : 5 : 1$ *. Спрашивается, какие размеры надо дать ребрам параллелепипеда, чтобы стоимость его была наименьшая? Для решения этой задачи

* Числа взяты произвольно.

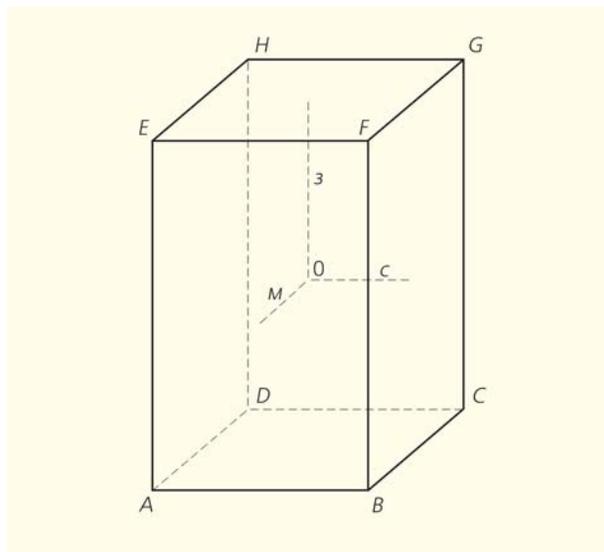


Рис.10.

обратимся к началам геометрии и к принципу Кюри в формулировке автора. Из центра O параллелепипеда опустим перпендикуляры на грани и обозначим длину этих перпендикуляров через z , c и m . Стоимость покрытия металлами поверхности параллелепипеда приравняем поверхностной энергии этого тела и тогда по принципу Кюри для условия наименьшей энергии тела при данном его объеме мы получим условие

$$z : c : m = 25 : 5 : 1.$$

Обозначив через a^3 коэффициент пропорциональности, мы найдем, что объем нашего параллелепипеда равен, с одной стороны, $a^3 \times 25 \times 1$, а с другой — 1000. Приравняв эти два числа, найдем уравнение $a^3 \times 25 \times 5 \times 1 = 1000$, откуда $a^3 = 8$ или $a = 2$.

Таким образом, искомые стороны параллелепипеда будут равны $2 \times 25 = 55$, $2 \times 5 = 10$ и $2 \times 1 = 2$ единиц длины. Для золоченой поверхности мы получим стоимость покрытия в $2 \times 10 \times 2 \times 20 = 1000$ единиц стоимости медной, для серебряной $50 \times 2 \times 2 \times 5 = 1000$ таких единиц и для медной $50 \times 10 \times 2 \times 1 = 1000$ таких единиц. Общая стоимость покрытия поверхности будет 3000 единиц стоимости покрытия единицы поверхности медью. Попробуем проверить, действительно ли эта стоимость наименьшая. Сделаем куб вместо параллелепипеда. Тогда $z = c = m$, и мы получим $a^3 = 1000$, или $a = 10$. Наши поверхности будут иметь по 100 квадратных единиц, и стоимость покрытия их будет: для золотой 2500, для серебряной 500 и для медной 100 единиц стоимости покрытия медью единицы поверхности. Всего, значит, получим 3500 единиц стоимости, на 500 единиц больше, чем прежде. С другой стороны, рассуждая так, что золочение всего дороже, а потому выгоднее взять под него наименьшую поверхность, что покрытие медью всего дешевле, так что медную поверхность следует взять как можно больше, мы можем задать такие размеры нашему параллелепипеду, чтобы ребра его были равны 2, 4 и 125 линейных единиц, причем золотая поверхность будет $2 \times 4 \times 2 = 16$, серебряная $2 \times 125 \times 2 = 500$ и медная $4 \times 125 \times 2 = 1000$ квадратных единиц. Стоимость покрытия поверхностей, исчисленная в единицах покрытия медью, будет $25 \times 16 + 5 \times 500 + 1000 = 3900$. Опять получается число большее, чем вычисленное по принципу Кюри.

Приведенный пример показывает, с одной стороны, что приложимость принципа Кюри далеко выходит за пределы кристаллофизики, с другой же, он объясняет его значение как частного случая гораздо более общего принципа экономии, лежащего в основании явления природы: природа стремится все произвести с наименьшей затратой энергии. Но одно утверждение, что явление принимает данное течение благодаря тому, что природа стремится так или иначе осуществить принцип экономии, нам не может заменить точного объяснения явления, и мы тогда только будем

удовлетворены, когда нам удастся путем анализа всего явления проследить, как этот принцип экономии осуществляется в каждом данном случае. В нашем случае роста кристаллов мы можем отдать себе отчет в этом следующим образом. Из своей формулировки принципа Кюри автор вывел следствие, что объем вещества, отлагающегося при кристаллизации на какой-нибудь грани кристалла, пропорционален поверхностной энергии этой грани, и что вообще поверхностная энергия кристалла пропорциональна работе, затраченной на образование всего кристалла. Вывод этот прост до очевидности. Положив его в основу наших рассуждений, мы легко сообразим, что та грань растет быстрее, т.е. удаляется быстрее от начальной точки появления кристалла, энергия которой больше, а так как быстро растущие грани исчезают более или менее быстро, то на кристалле остаются лишь грани, энергия которых наименьшая, так что вся внешняя энергия кристалла «стремится» стать наименьшей. Что быстро растущие грани действительно стремятся уменьшиться в размерах и даже исчезнуть по мере роста кристалла, это видно на рис.11, где представлены три грани кристалла с различными скоростями роста. Грани 1 и 3 растут медленнее грани 2, находящейся между ними, а потому грань 2 уменьшается в размерах и, наконец, совсем исчезает, тогда как грани 1 и 3 продолжают до взаимного пересечения.

Когда автор опубликовал свою формулировку принципа Кюри, она привлекла на себя внимание как математиков, так и физиков. Математики заметили, что в своем доказательстве автор не принял в расчет связи между отдельными гранями, не ввел в вычисление того влияния, какое оказывает растущая грань на величину и форму соседних граней. Английский математик Гильтон (Hilton) предложил более совершенный в математическом смысле вывод, но пришел к тому же результату, что и автор, т.е. что скорости роста гра-

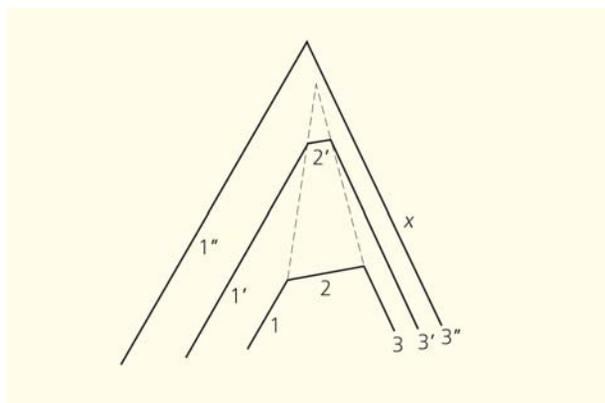


Рис.11. Часть растущего кристалла в трех последовательных состояниях роста. Средняя грань, наиболее быстро растущая, через некоторое время исчезает.

ней пропорциональны их удельной поверхностной энергии (капиллярной постоянной). Такое совпадение результатов можно выразить в положении, что при росте кристаллов грани кристалла растут независимо друг от друга. При самом образовании кристалла в растворе он уже получает форму, отвечающую наименьшей величине поверхностной энергии, и эта форма остается при росте подобной самой себе, если остаются неизменными условия роста.

С точки зрения физики принцип Кюри, особенно же в его формулировке, данной автором, возбудил также сомнения, высказанные в научной литературе. Принцип этот выведен для условий равновесия между кристаллом и маточным раствором. Можно ли говорить о равновесии между кристаллом и раствором, если кристалл растет? Французскому ученому Фридэлю кажется, что ничего подобного нельзя говорить, что при росте кристалла ни о каком равновесии не может быть речи. В равновесии могут быть лишь кристалл и насыщенный раствор его вещества, но в таком растворе кристалл не изменяется, и, следовательно, в равновесии с насыщенным раствором может находиться кристалл любой формы. Это возражение не соответствует действительности. Всякому, кто занимался кристаллизацией веществ из раствора, известно, что если положить в пересыщенный раствор кристалл, то далеко не всегда он остается однородным при дальнейшем росте: по большей части он растет неправильно, включая в себя муть из пузырьков маточного раствора, скопляющуюся особенно густо под ребрами кристалла, там, где грани соприкасаются. Это показывает, что при своем дальнейшем росте грани уже перестают расти независимо друг от друга и взаимно нарушают правильность роста. Наоборот, кристалл, выросший самостоятельно рядом с положенным в раствор, вырастает вполне однородно. Это показывает, что для всякой степени пересыщения раствора есть своя определенная форма кристалла, что скорость роста граней кристалла, а, следовательно, и их поверхностная энергия зависят от пересыщения раствора. Таким образом, может расти вполне нормально, оставаясь вполне однородным, лишь такой кристалл, форма которого находится в равновесии с раствором, а эта форма должна удовлетворять принципу Кюри. Таким образом, принцип Кюри лежит в основе явлений роста кристаллов. А.В.Шубников в кристаллографической лаборатории университета Шаньянского произвел целый ряд исследований, направленных к выяснению зависимости между формой кристалла и пересыщением раствора, в котором кристалл растет.

На рисунке 12 (a, b, c, d, e) изображена форма кристаллов квасцов, росших из растворов, все менее и менее пересыщенных. Кристаллы лежали на горизонтальном дне сосуда, с которым совпадает плоскость чертежа. Рассматривая внимательно

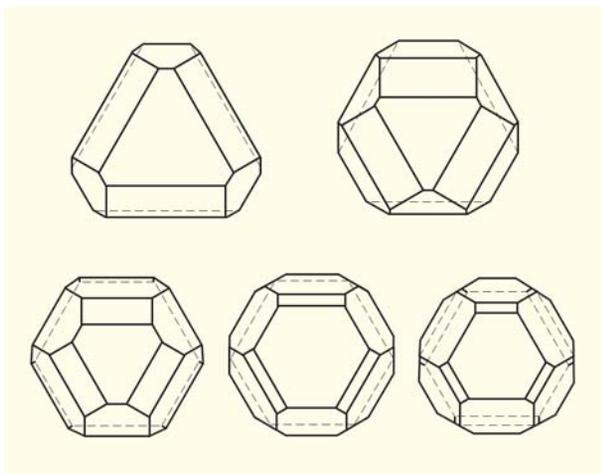


Рис.12. Кристаллы квасцов, выросшие на горизонтальном дне сосуда (параллельном плоскости чертежа) при различных пересыщениях раствора — первый при наибольшем, последний при наименьшем. Последний наиболее изъят от действия силы тяжести, благодаря слабым токам, а потому наиболее приближается к шаровидной форме капли.

рисунок, мы видим, что по мере уменьшения пересыщения, форма кристалла все более и более округляется, как бы приближаясь к шару. Ясно, что по мере падения пересыщения, концентрационные токи ослабевают, иначе ослабевает и влияющие силы тяжести на растущий кристалл. Он становится похож на каплю жидкости, взвешенную в другой жидкости, одинакового с нею удельного веса, а такая капля, как это было сказано, принимает такую форму.

Перемешивание раствора концентрационными токами возможно лишь до некоторого предела. По мере уменьшения пересыщения раствора от выделения вещества на кристалле, струйка с кристалла подымается все медленнее и медленнее. Рост кристалла тоже замедляется в соответствии с этим. Наконец струйка вовсе перестанет подыматься с кристалла. Приток свежего раствора к кристаллу прекратится, прекратится и рост кристалла. При этом раствор еще останется пересыщенным, так что возможно возникновение новых маленьких кристаллов. Стоит лишь взболтать такой, по-видимому уже неспособный кристаллизоваться, раствор, и мы увидим, что он помутнеет от выделения множества мелких кристалликов. Однако же нельзя утверждать, что рост кристалла в отсутствие концентрационных токов совершенно прекращается. Пока раствор еще пересыщен, возможен рост кристаллов путем диффузии. Частицы растворенного вещества проникают в беднеющий веществом слой раствора, прилегающий к кристаллу, вследствие того, что эти частицы находятся в непрерывном движении. Они как бы проталкиваются собственным движением в места, где их меньше, и пополняют беднеющее пересы-

щение раствора у самой поверхности кристалла. Однако диффузия совершается крайне медленно, и рост кристалла под ее влиянием идет гораздо медленнее, чем под влиянием концентрационных токов. Практически он вовсе прекращается с прекращением последних. На кристаллах одних веществ токи прекращаются раньше, чем на других, по причинам, которых здесь мы касаться не станем. Вследствие этого некоторые вещества можно получить в больших кристаллах, другие очень трудно или совершенно невозможно. Это разнообразие в величине кристаллов различных веществ напоминает разнообразие в росте животных и растений различных видов и часто приводит в пример аналогии между кристаллами и организмами. Читатель уже на основании вышеизложенного может себе ясно представить, насколько эти аналогии основаны на поверхностном знании дела. Однако идеи о сходстве между кристаллами и организмами очень увлекательны, так как они питают в нас надежду открыть, наконец, таинственный мост, перекинутый между областями неорганического и органического мира. Поэтому они легко находят себе распространение в широкой публике, и мы надеемся побеседовать о них с читателем «Природы» в ближайшем будущем.

Что касается роста кристалла из застывающих жидкостей, то по существу он не отличается от роста из раствора. Точно так же рост должен вызываться вокруг кристалла токи, только здесь токи будут не концентрационные, а конвекционные. Дело в том, что процесс затвердевания, кристаллизации, сопровождается выделением тепла, и нагретый слой жидкости, прилегающий к кристаллу, делается обыкновенно более легким и устремляется вверх, притягивая на свое место жидкость более низкой температуры*. Если жидкость очень вязка, то нагретый слой раствора не успевает подняться с кристалла, и кристаллизация может приостановиться, пока слой не отдаст своего избытка тепла соседним слоям раствора. Если при этом и теплопроводность раствора мала, то рост кристалла будет происходить периодически, то более, то менее быстро. Автору удалось недавно открыть явление, подтверждающее правильность этих соображений. Наблюдения автора касаются кристаллизации уксуснокислого холестерина и еще не опубликованы в специальных научных органах. Они вкратце следующие. Из расплавленной жидкости уксуснокислый холестерин кристаллизуется не сразу, а дает твердую тонкую,

* Обратное наблюдается при кристаллизации воды. Как известно, лед легче воды, а потому он образуется на поверхности воды, когда температура воды станет ниже 0°. Образование льда сопровождается выделением тепла. От этого окружающая лед вода нагревается. Но нагреваясь выше 0°, вода становится плотнее и должна опуститься вниз, уступив свое место наверху более холодной воде, поддерживающей дальнейшее образование льда.

ультрамикроскопическую муть, собирающуюся в комочки определенного строения, получивших название жидких кристаллов. При дальнейшем остывании начинает кристаллизоваться жидкость, в которой заключена муть. Появляются великолепные лучистые кристаллические сростки (сферолиты) твердого уксуснокислого холестерина. Эти сферолиты изображены на микрофотограмме рис.13, сделанной в поляризованном свете. Все поле зрения разбито на участки гиперболическими линиями. Внутри каждого участка видна точка, из которой расходятся лучами кристаллы. Четыре пучка кристаллов образуют темный крест, так как расположенные в этих пучках кристаллы тушат поляризованный свет. Увеличение этой микрофотограммы сравнительно небольшое — раз в 30. Если рассмотреть часть сферолита при очень большом увеличении, то мы заметим, что выходящие из общего центра кристаллические волокна усеяны поперечными равноотстоящими полосками, попеременно более и менее темными, так что одинаковые полосы отделены друг от друга расстоянием в одну тысячную долю миллиметра. Полоски эти хорошо видны на микрофотограмме рис.14, снятой при увеличении в 2500 раз. Полоски состоят из мути, захваченной кристаллами при их росте. Что в полосках действительно заключается муть, это доказывается следующим наблюдением. Получив сферолиты уксуснокислого холестерина в виде тонкого слоя между двумя стеклышками, станем смотреть через этот слой на пламя свечи. Двигая в стороны препарат, мы заметим, что он окрашивается цветами радуги, и каждому положению препарата отвечает свой цвет — наименьшему сдвигу препарата, при котором видны цвета, отвечает фиолетовый цвет, наибольшему — темно-красный. Явление это прямо вытекает из описанного строения сферолитов: темные полосы, чередуясь со светлыми, образуют так называемую дифракционную решетку, разлагающую белый свет свечи на составляющие его части, окрашенные в спектральные цвета. Оказывается, что разложенный препаратом свет вдобавок поляризован, притом так, как поляризует свет тонкая ультрамикроскопическая муть. Поэтому автор полагает, что рост кристаллов уксуснокислого холестерина происходит неравномерно, скачками, в зависимости от накопления и рассеяния теплоты, образующейся при кристаллизации. Эта неравномерность роста обнаруживается лишь благодаря присутствию мути в кристаллизующейся жидкости и благодаря тому, что эта муть отлагается более или менее густо, в зависимости от скорости кристаллизации. Надо думать, что при всякой кристаллизации рост кристалла совершается подобным же образом, скачками, что кристаллизация никогда не совершается вполне изотермически, при вполне неизменной температуре, а всегда сопровождается колебаниями температуры.

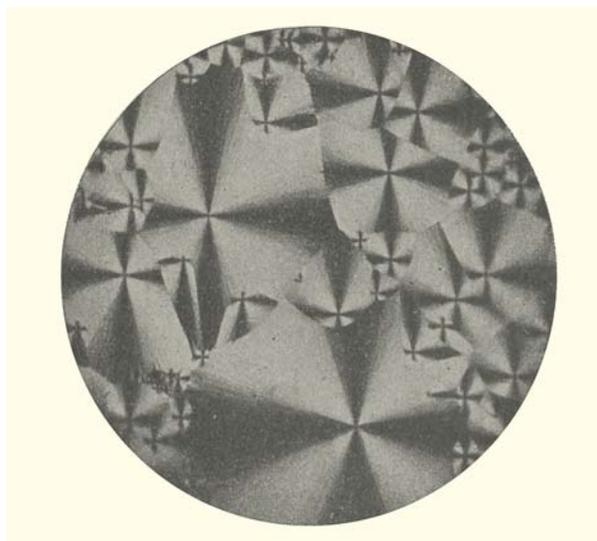


Рис.13. Сферолиты (лучистые собрания тонких кристаллов) уксуснокислого холестерина. Благодаря поляризации света видны темные кресты, проходящие через центры сферолитов. Сферолиты разграничены гиперболическими кривыми.

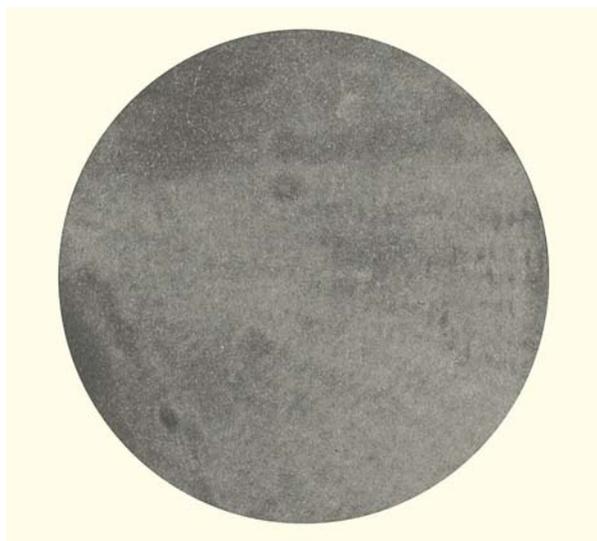


Рис.14. Часть сферолита уксуснокислого холестерина, увеличенная в 2500 раз. Видны светлые и темные полосы, образованные неравномерным включением ультрамикроскопической мути. Неравномерность включения мути обусловливается периодическим ускорением и замедлением роста кристаллов, в зависимости от накопления и рассеяния тепла при кристаллизации.

Читатель теперь видит, что процесс кристаллизации вовсе не так прост, как может показаться с первого взгляда. Напротив, для того, чтобы овладеть вполне искусством растить хорошие однородные, большие кристаллы, надо поглубже вникнуть в явления, сопровождающие рост кристаллов. ■

Выращиваем кристаллы



А.Э.Волошин, Л.Н.Рашкович, Е.Б.Руднева, В.Л.Маноменова

Замечательная статья Георгия Викторовича Вульфа «Как растут кристаллы» (опубликованная в сентябрьском номере журнала «Природа» за 1915 г.), как, впрочем, и все работы этого выдающегося русского кристаллографа, посвящена изучению роста кристаллов в растворе и анализу наблюдаемых явлений. На основании очень простых, но остроумных экспериментов Вульф смог сделать абсолютно верные выводы и описать много интересных особенностей процесса кристаллизации, которые сегодня кажутся очевидными. Между тем необходимо помнить, что в то время полностью отсутствовали как теоретические, так и экспериментальные предпосылки, необходимые для объяснения механизмов роста кристаллов на элементарном уровне. Только что (в 1912 г.) состоялось открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, а знания об атомном строении кристаллов находились на самом начальном уровне. Соответственно, не были развиты представления о точечных дефектах структуры. Хотя математическая теория дислокаций и была разработана В.Вольгеррой в 1905 г., однако представления о дислокациях были введены в физику твердого тела лишь в 1934 г., а их роль при росте кристаллов была установлена только в конце 1940-х годов. Вопросы захвата примесей при росте кристаллов стали планомерно исследоваться лишь с начала 1950-х годов, как и вопросы воздействия примесей на рост кристаллов.

Тем больший интерес для современного читателя представляет эта работа Георгия Викторовича, которая не только демонстрирует талант выдающегося ученого, но и позволяет оценить тот огромный путь, который прошла наука за истекшие 100 лет. В нашей статье мы попытались дать краткое описание современных воззрений на проблемы, затронутые в работе Вульфа. Естественно, мы не могли охватить здесь все вопросы, связанные с процессами роста кристаллов, методами их получения и достижениями в этой области. Поэтому ограничимся очень сжатым изложением основ физики элементарных процессов роста.

Что такое кристаллизация?

Процесс перехода вещества из жидкого или газообразного состояния в кристаллическое в классическом его варианте не связан с изменением химического состава рассматриваемой системы. Это фазовый переход первого рода. Как и все фазовые переходы, процесс кристаллизации отличается тем, что равновесие взаимодействующих фаз имеет место лишь при определенных значениях температуры и давления и описывается равенством их термодинамических потенциалов:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = \Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2.$$

Здесь ΔH_i и ΔS_i ($i = 1, 2$) — соответственно теплота и энтропия образования одной и другой фазы. Термодинамический потенциал ΔG_i , или свободная энергия, представляет собой ту часть полной энергии системы, которая может быть преобразована в работу (в данном случае имеется в виду работа по переносу вещества из одной фазы в другую). Если равновесие в системе нарушается, возникает разность термодинамических потенциалов — движущая сила процессов кристаллизации или обратных ей (плавления, растворения, десублимации — в зависимости от кристаллизующей фазы):

$$\Delta G_{12} = \Delta H_{12} - T\Delta S_{12}.$$



Кристаллы дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , KDP), выращенные из водных растворов на точечной затравке методом снижения температуры.

Фотографии предоставлены

Институтом кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН



Алексей Эдуардович Волошин, кандидат физико-математических наук, заместитель директора по научной работе Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН, лауреат премии Правительства РФ. Представитель России в Международной организации по росту кристаллов. Область научных интересов — дефекты структуры кристаллов, рентгеновские дифракционные методы исследования структуры кристаллов, рост кристаллов.



Леонид Николаевич Рашкович, доктор химических наук, профессор физического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Лауреат премии Лодиза Международной организации по росту кристаллов. Научные интересы связаны с проблемами роста кристаллов.



Елена Борисовна Руднева, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН, лауреат премии Правительства РФ. Область научных интересов — рост кристаллов, дефекты структуры кристаллов.



Вера Львовна Маноменова, кандидат химических наук, научный сотрудник того же института, лауреат премии Правительства РФ. Занимается проблемами роста кристаллов.

Здесь ΔH_{12} , ΔS_{12} — теплота и энтропия плавления (растворения). Величина $\Delta G_{12}/R_M T$ дает общее для всех случаев описание понятия пересыщения (R_M — универсальная газовая постоянная). Можно показать, что в случае кристаллизации из раствора относительное пересыщение будет определяться следующей формулой:

$$\sigma = \Delta G_{12}/R_M T \approx \frac{\Delta C}{C_0},$$

где C_0 и ΔC — соответственно равновесная и избыточная концентрации вещества в растворе.

При положительном пересыщении процесс кристаллизации на макроскопическом уровне выглядит как однонаправленный процесс увеличения массы кристаллической фазы и уменьшения массы жидкой фазы, при этом чем больше пересыщение, тем больше скорость прироста массы кристалла.

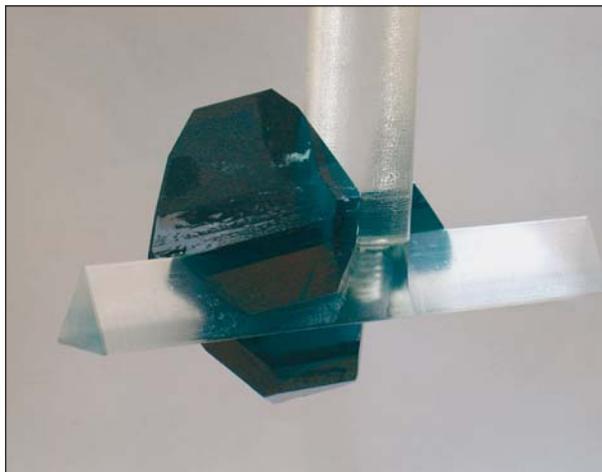
Однако на атомарном уровне, т.е. на уровне элементарных актов, взаимодействие кристалла с жидкой или газовой средой выглядит как флуктуационный процесс большого числа событий присоединения к поверхности кристалла или отрыва от нее строительных единиц, которыми могут быть атомы, ионы, молекулы или их ассоциаты. В состоянии равновесия количество присоединяющихся в единицу времени частиц равно числу уходящих, в отсутствие равновесия баланс изменяется в ту или иную сторону, приводя к увеличению массы той или иной фазы.

Анализ процесса кристаллизации на атомарном уровне позволяет установить его важные закономерности, определяющие механизм и особенности реализации в различных условиях. В этом случае удобнее оперировать термодинамическими величинами, отнесенными к одной частице. Так мы приходим к понятию химического потенциала, который равен:

$$\Delta \mu = \Delta G/N_A = \Delta h - T \Delta s,$$

где N_A — число Авогадро, а $\Delta h = \Delta H/N_A$ и $\Delta s = \Delta S/N_A$. При этом химический потенциал равен работе, которую необходимо затратить на удаление одной частицы из данной фазы, а величина Δh характеризует взаимодействие частицы с другими строительными единицами данной фазы, т.е. позволяет оценить энергию химической связи.

Простая модель кристалла была предложена В.Косселем, допустившим, что строительные единицы (атомы, ионы или молекулы и их комплексы) — это кубики, плотно упакован-



«Паразитный» кристалл α -гексагидрата сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, α -NSH), обросший мешалку кристаллизатора.

ные в кристалле. Грани кубиков соединены друг с другом связями с одинаковой энергией. Каждая, не имеющая соседей, грань кубика образует некомпенсированную связь. Сумма таких связей дает поверхностную энергию грани.

Если рассмотреть возможные положения частиц в решетке кристалла, можно выделить шесть неэквивалентных позиций. Их различие заключается в количестве некомпенсированных (оборванных) связей. Так, например, наибольшее число оборванных связей имеет частица на поверхности. Такая частица слабее всего удерживается кристаллом и может легко оторваться от него под воздействием тепловых колебаний. Наиболее прочно с кристаллом связана частица в объеме кристалла, все связи которой насыщены.

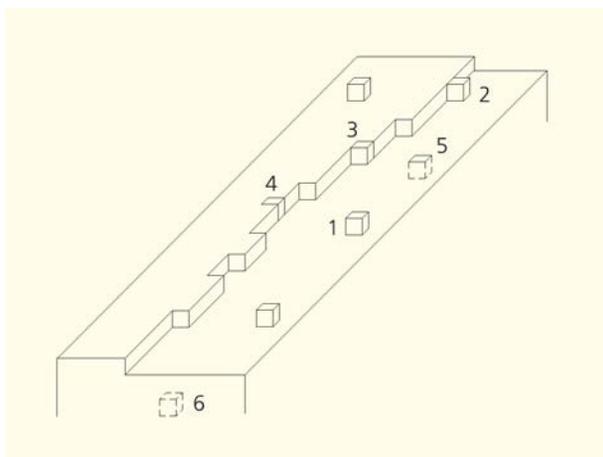


Схема поверхности кристалла (показан только один слой, высота которого имеет размер строительной единицы) с простой кубической решеткой и возможные положения атомов: 1 — на поверхности; 2 — на ступени; 3 — в изломе; 4 — в ступени; 5 — в поверхностном слое; 6 — в объеме.

С точки зрения процесса роста кристалла самым важным оказывается положение в изломе. Это вызвано тем, что присоединение к излому частицы воспроизводит начальную конфигурацию поверхности и не меняет на ней числа некомпенсированных связей, т.е. поверхностной энергии кристалла. По этой причине изменение внутренней энергии кристалла при отрыве частицы из излома равно теплоте фазового превращения (испарения, плавления) в расчете на одну частицу. Неизменность поверхностной энергии в этом случае означает также, что химический потенциал частицы в изломе равен химическому потенциалу кристалла. Соответственно, работа по переводу частицы из излома в среду равна разности химических потенциалов среды и кристалла. Значения работы по переводу частиц из других положений на поверхности в среду уже не равны указанной разнице, так как при этом меняется энергия поверхности.

Из сказанного, в частности, следует, что присоединение или отрыв частицы от излома может происходить при любой разнице химических потенциалов среды и кристалла, т.е. при *любом* пересыщении, которое выражается через разницу химических потенциалов как

$$\sigma = \Delta\mu_{12}/k_B T \approx \frac{\Delta C}{C_0},$$

где k_B — константа Больцмана. Соответственно, рост кристалла за счет присоединения частиц в изломы может происходить при сколь угодно малом положительном пересыщении. При этом также важно, что после присоединения частицы сам излом не исчезает, а лишь перемещается, обеспечивая возможность последующих присоединений частиц. Чем больше изломов, тем при прочих равных условиях быстрее растет кристалл.

Таким образом, умозрительный анализ, который впоследствии, особенно после изобретения атомно-силовой микроскопии, был неоднократно подтвержден экспериментально, показывает, что рост кристалла осуществляется за счет присоединения частиц к изломам. Важно отметить, что на процесс роста должно влиять состояние поверхности кристалла, а именно, количество и расположение на ней изломов.

Структура поверхности

На поверхности кристалла есть гладкие участки, ступени, ограничивающие ростовые слои, адсорбированные частицы и вакансии на плоских участках. Если таких частиц много, грань называется атомно-шероховатой, в противном случае — атомно-гладкой.

Очевидно, что при нормальных условиях абсолютно атомно-гладкой поверхности быть не может: на ней всегда в том или ином количестве будут присутствовать адсорбированные атомы или

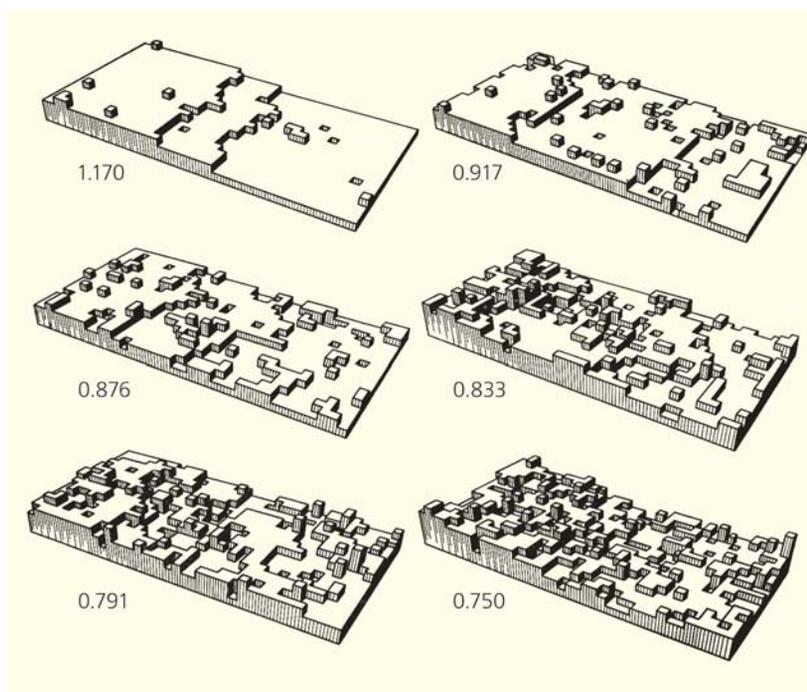
вакансии. Также очевидно, что четкой границы между атомно-гладкой и атомно-шероховатой поверхностями нет. Анализ показывает, что при малом количестве адсорбированных атомов на поверхности энергетически выгодно их объединение в области, ограниченные ступенями. Таким образом, атомно-гладкой считается поверхность, на которой возможно существование ступеней.

В случае, когда поверхность атомно-шероховатая, плотность изломов на ней очень велика и строительные единицы могут присоединяться практически к любому ее месту. Такой механизм роста называется нормальным. Важная особенность этого механизма заключается в том, что различные участки поверхности имеют возможность индивидуально реагировать на изменение условий роста. Вследствие этого поверхность кристалла принимает форму теплового или концентрационного поля среды вокруг кристалла.

Так, например, кристаллы, выращиваемые из расплава, зачастую имеют цилиндрическую форму.

При росте на атомно-гладкой поверхности изломы локализованы преимущественно на торцах ступеней. В этом случае рост кристалла происходит за счет движения ступеней, при этом поверхность кристалла остается плоской и может перемещаться только параллельно самой себе. Такой механизм роста называется послойным, его отличительная особенность — рост ограниченных кристаллов.

К.А.Джексоном в 1958 г. [2] был получен критерий, согласно которому при $\Delta h/k_b T < 2$ поверхность считается атомно-шероховатой, а при $\Delta h/k_b T > 5.3$ — атомно-гладкой. В интервале $2 < \Delta h/k_b T < 5.3$ возможны оба варианта. По сути, критерий Джексона устанавливает соотношение между прочностью кристаллической решетки и кинетической энергией атомов. Величина Δh для различных кристаллов варьирует в пределах полутора порядков, однако при этом также меняется и температура плавления. Поэтому основной фактор, определяющий величину $\Delta h/k_b T$, — это температура проведения процесса. При росте из расплава, который проходит при температуре значительно меньшей, чем температура плавления, почти всегда наблюдается послойный рост. В свою очередь, рост по нормальному механизму обычен при выращивании кристаллов из расплава, хотя послойный рост часто наблюдается и в этом случае.



Атомная структура плотноупакованной грани и переход от атомно-гладкой к атомно-шероховатой поверхности по результатам численного моделирования методом Монте-Карло [1]. Числа дают значения $w/k_b T$, где w — избыточная энергия границы кристалла в расчете на одну связь.

Различие в механизмах роста кристаллов оказывает влияние и на другие процессы, в том числе на процессы образования в них дефектов. При этом, безусловно, сильное влияние оказывают и условия роста кристалла: давление, температура и скорость ее снижения, пересыщение, температурные и концентрационные градиенты, интенсивность перемешивания жидкой фазы и распределение в ней потоков, химический состав кристалла и жидкой фазы и др. Чтобы понять влияние различных факторов на структурное совершенство кристаллов, рассмотрим далее вопросы массообмена при их росте.

В кристаллической структуре как природных, так и искусственно выращенных кристаллов всегда имеются нарушения. Это посторонние точечные и объемные включения, дислокации и дефекты упаковки, границы между секторами роста граней (секториальные границы), между секторами дислокационных холмиков на поверхностях граней (вицинальные границы) и полосы роста, обусловленные неравномерным распределением примесей, а также многое другое. Все это может приводить к ухудшению разнообразных физических свойств кристаллов.

Бытует мнение, что чем медленнее растет кристалл, тем выше его совершенство. Оно основано на представлении о присоединении строительных единиц к кристаллу путем проб и ошибок. Тогда чем больше у них времени для попыток встроить-

ся в кристалл, тем больше шансов, что это будет сделано правильно. Это действительно правильно в отношении уменьшения плотности точечных дефектов в кристалле. Однако для многих применений кристаллов, особенно в оптике, главными являются постоянство показателя преломления в их объеме, отсутствие включений и других объемных дефектов. Образование таких дефектов в существенной степени определяются свойствами жидкой фазы и условиями процесса выращивания кристалла, когда помимо скорости роста большое значение имеют особенности массообмена.

Рост из расплава

Кристаллы, выращиваемые из расплава, — основной класс кристаллических материалов, используемых в промышленности. В первую очередь это полупроводники, составляющие основу современной микроэлектроники, и лазерные кристаллы. Процессы их роста и образования в них дефектов хорошо изучены, поскольку эти кристаллы и проблемы их выращивания находились в фокусе внимания большого числа исследователей во второй половине XX в.

При росте из расплава в каждый промежуток времени из жидкой в кристаллическую фазу переходит целиком некоторый объем расплава, примыкающий к фронту кристаллизации, и проблема доставки «строительного материала» для роста кристалла отсутствует. Основная причина образования дислокаций и микродвойников в этом случае — это термоупругие напряжения, обусловленные градиентом температуры, который неизбежно существует в системе кристалл—расплав, поскольку по одну сторону от фронта кристаллизации вещество должно находиться при температуре ниже температуры плавления (кристалл), а по другую — выше (расплав). Дополнительные напряжения возникают также при росте в контейнерах из-за разницы коэффициентов теплового расширения кристалла и материала контейнера.

Неоднородное распределение примесей в кристалле целиком связано с процессами их подвода к фронту и захвата растущим кристаллом. По сути, расплав представляет собой раствор малых количеств различных элементов и соединений (примесей) в жидкой фазе основного вещества. Не вся примесь, поступающая к фронту кристаллизации, захватывается: ее концентрация в кристалле определяется как термодинамическими факторами (равновесным составом твердого раствора при данной температуре), так и кинетическими (скоростями роста кристалла, диффузии, перемешивания).

Вхождение примесей в кристалл характеризуется коэффициентом распределения k , равным отношению концентрации примеси в кристалле к ее концентрации в расплаве. Этот процесс в стацио-

нарном режиме описывается уравнением конвективной диффузии — уравнением диффузии в потоке, движущемся со скоростью $W(z)$ (здесь z — расстояние от поверхности кристалла, D — коэффициент диффузии примеси, а C — ее концентрация):

$$D \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} + W(z) \frac{\partial C(z)}{\partial z} = 0.$$

Граничные условия этой задачи — постоянство концентрации примеси на бесконечном удалении от фронта кристаллизации ($C(z) = C_\infty$) и материальный баланс примеси на фронте кристаллизации. Например, при $k < 1$ примесь накапливается перед фронтом кристаллизации, а отвод избыточного ее количества осуществляется за счет диффузии. С течением времени возникает баланс между двумя материальными потоками и на фронте кристаллизации устанавливается определенное значение концентрации примеси, зависящее от скорости роста кристалла, скорости диффузии и коэффициента распределения. В результате вблизи фронта кристаллизации формируется пограничный диффузионный слой — слой жидкости, в пределах которого концентрация вещества (примеси) меняется существенным образом. За пределами диффузионного слоя концентрацию примеси считают постоянной [3].

Дополнительным фактором, влияющим на этот процесс, оказывается движение расплава, почти всегда возникающее из-за градиента температуры. Скорость движения жидкости на границе с твердым телом равна нулю, однако из-за действия сил вязкого трения вблизи поверхности формируется пограничный гидродинамический слой, в пределах которого скорость течения меняется от нуля до ее характерного значения в рассматриваемом объеме.

Оценки показывают, что толщина гидродинамического слоя примерно на порядок превосходит толщину диффузионного слоя, при этом толщины диффузионного и гидродинамического слоев связаны друг с другом. При увеличении скорости потока толщина гидродинамического слоя уменьшается, при этом также уменьшаются толщина диффузионного слоя и концентрация примеси на фронте кристаллизации (при $k < 1$). Таким образом, вариации скорости движения расплава приводят к вариациям концентрации примеси в кристалле, т.е. к возникновению ее неоднородного распределения.

Заметим, что причиной неоднородности состава кристалла могут быть не только примеси, но и нестехиометрия бинарных и более сложных соединений (т.е. отклонение их состава от точной химической формулы, когда элементы присутствуют не в строго определенных соотношениях). Итак, при росте кристаллов из расплава наиболее типичные и трудно устранимые дефекты — это те, что обусловлены именно неоднородностью теплового поля, т.е. дислокации и неоднородности со-



Кристалл Ge, выращенный из расплава методом Чохральского (слева) и кристалл KN_2PO_4 (KDP), выращенный из водного раствора (фото Н.П.Зайцевой).

става. В настоящее время существует единственный кристалл, для которого эта проблема успешно решена — это кристалл кремния. Однако дислокации — это и каналы «стока» примесей, вакансий, собственных межузельных атомов на поверхность кристалла, поэтому устранение дислокаций в данном случае приводит к массовому формированию других дефектов — так называемых микродефектов, представляющих собой скопления термодинамически избыточных точечных дефектов. Для устранения таких дефектов был разработан метод геттерирования — отжиг пластин кремния со специально обработанной поверхностью.

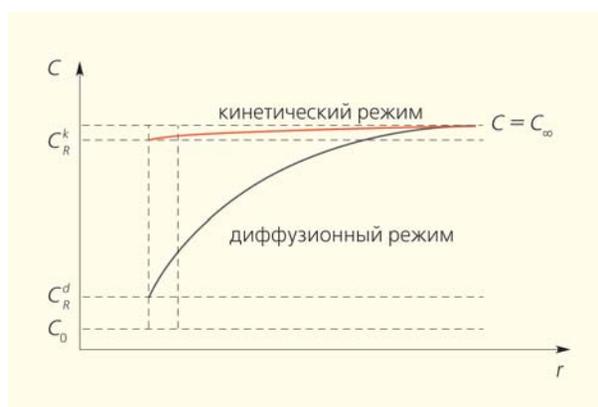
Рост из растворов

При росте из растворов кристалл забирает из приповерхностного слоя жидкой фазы лишь часть вещества, и возможность продолжения роста и его скорость будут определяться скоростью подвода новых порций вещества из объема раствора. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с классическим двухстадийным процессом, скорость которого будет определяться скоростью наиболее медленной из его стадий.

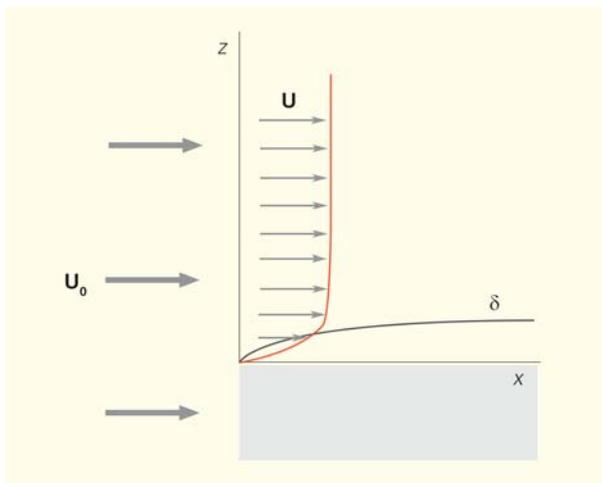
Если скорость роста кристалла лимитируется подводом вещества — это диффузионный режим. В таком случае концентрация вещества у растущей поверхности близка к равновесной ($C_n \approx C_0$, $\sigma_n \approx 0$) и сильно отличается от той, которая существует в объеме раствора ($C_0 \ll C_\infty$). В результате по нормали к поверхности устанавливается довольно большой градиент пересыщения. Это приводит к морфологической неустойчивости грани: если на ней возникает какой-либо выступающий элемент, его верхняя часть оказывается в области более высокого пересыщения и начинает расти быстрее, чем основание.

Если процесс встраивания частиц в кристалл идет медленнее, чем подвод вещества, — это кинетический режим. Теперь концентрация вещества (или температура) и пересыщение на поверхности такие же, как в объеме раствора. Подобный режим более благоприятен для роста кристаллов, поскольку обеспечивает устойчивость грани. Кроме того в этом случае рост кристалла, в сравнении с диффузионным режимом, происходит быстрее при одном и том же пересыщении в объеме раствора. Промежуточный случай называется режимом смешанной кинетики.

При параллельном обтекании жидкостью полубесконечной пластины наблюдается следующая картина. При перемещении от края пластины вдоль ее поверхности на расстояние x толщина



Пересыщение на границе раздела фаз в различных кинетических режимах. C — концентрация вещества в растворе, r — расстояние от поверхности кристалла, C_∞ — концентрация вещества в растворе на бесконечном удалении от поверхности кристалла, C_0 — равновесная концентрация, C_R^k — распределение концентрации в кинетическом режиме, C_R^d — распределение концентрации в диффузионном режиме.



Скорость течения жидкости вблизи поверхности при параллельном обтекании полубесконечной пластины. U_0 — начальная скорость потока, U — скорость потока над поверхностью пластины, z — расстояние от поверхности пластины, x — расстояние вдоль поверхности пластины, δ — толщина диффузионного пограничного слоя.

диффузионного слоя (δ) растет и поверхностное пересыщение уменьшается. На краю пластины, где $x = 0$, δ также должна быть равна нулю. Таким образом, вдоль грани устанавливается неоднородное пересыщение.

Следует заметить, что неоднородное пересыщение вдоль поверхности кристалла устанавливается также и в отсутствие перемешивания, так как форма концентрационного поля близка к сферической, а кристалл имеет форму многогранника. Поскольку при послойном росте (в отличие от роста по нормальному механизму) грань остается плоской и не может принять форму концентрационно-

го поля, неоднородное распределение пересыщения вдоль грани сохраняется на протяжении всего процесса. Следствием этого будет различие в скоростях движения ступеней в разных точках поверхности, что также приводит к развитию морфологической неустойчивости грани и захвату включений раствора. Для объяснения этого явления необходимо рассмотреть особенности образования и движения ростовых ступеней.

Почему необходимо контролировать ростовые ступени?

Очевидно, что изначально существовавшие на грани кристалла ступени по мере их движения подойдут к ее краю и исчезнут. Для продолжения роста кристалла необходимы *источники* ступеней. Первой гипотезой относительно природы таких источников была идея образования двумерных зародышей на поверхности кристалла. Однако теоретические расчеты предсказывали в этом случае скорости роста кристаллов на несколько порядков ниже наблюдаемых экспериментально. Данное противоречие было разрешено Ф.Франком, который в 1948 г. предположил существование в кристаллах линейных дефектов, называемых винтовыми дислокациями, что впоследствии подтверждено экспериментально. Уже в 1951 г. была опубликована завершенная дислокационная теория роста кристаллов В.Бартона, Н.Кабреры и Ф.Франка (теория БКФ) [4], которая впервые объяснила рост кристаллов при малом пересыщении, описала основные кинетические зависимости послойного роста и послужила основой для анализа наблюдаемых морфологических явлений и процессов образования дефектов при росте кристаллов из растворов.

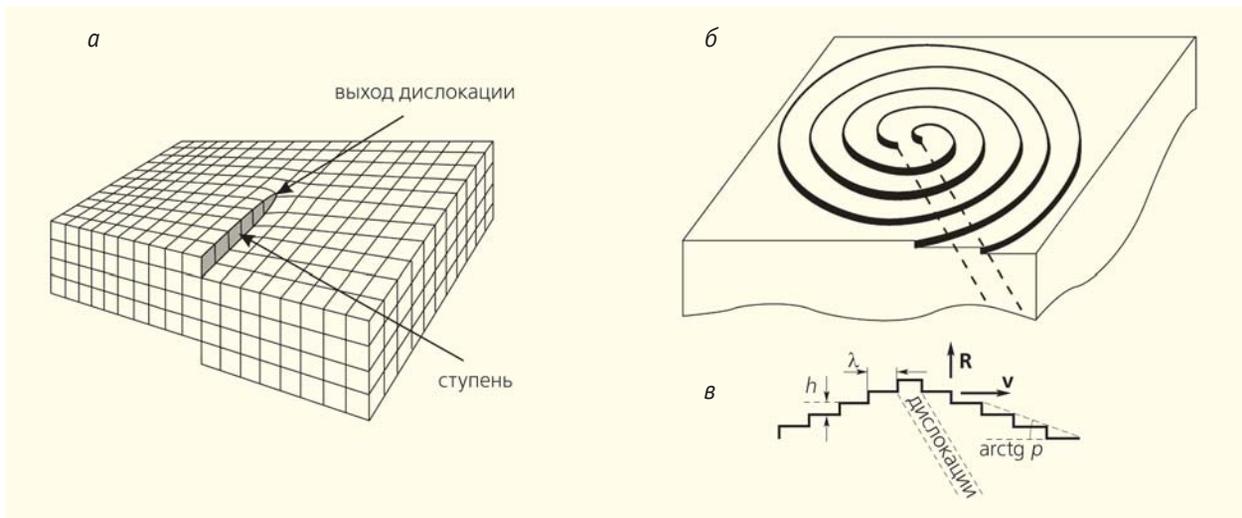


Схема незарастающей ступени, образованной винтовой дислокацией нормальной к поверхности грани (а), и дислокационного холмика, формируемого двумя дислокациями (б, в).

Винтовая дислокация дает незарастающую ступень и формирует один слой строительных единиц, закрученный в геликоид. Высота ступени обычно равна расстоянию между кристаллографическими плоскостями, параллельными грани (межплоскостному расстоянию). Присоединение строительных единиц к ступени приводит к ее вращению вокруг точки выхода дислокации. В результате ступень закручивается в спираль и на грани образуется холмик. Заметим, что источниками ступеней могут быть не только единичные дислокации, но и дислокационные пучки.

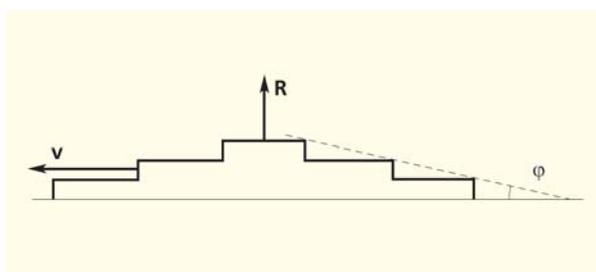
Если все ступени высотой h движутся с одинаковой скоростью v , то скорость роста по нормали к грани R связана с крутизной холмика p соотношением $R = pv$, где $p = h/\lambda = \operatorname{tg}\phi$, λ — расстояние между ступенями. В теории БКФ показано, что наклон холмика зависит от пересыщения и мощности дислокационного источника (т.е. количества дислокаций в центре холмика).

Из-за анизотропии свойств грани ступени движутся с различной скоростью вдоль разных направлений. Вследствие этого дислокационные спирали (а значит и холмики), как правило, имеют полигональную форму. При этом ступени разной ориентации захватывают различное количество примеси, что служит основным источником неоднородности состава кристаллов, выращиваемых из растворов.

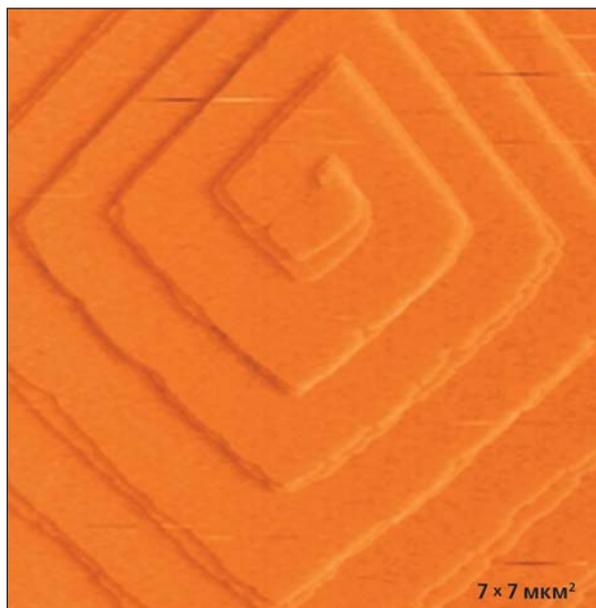
В отличие от механизма нормального роста, когда атомы могут присоединяться практически к любой точке поверхности кристалла, при послойном росте местами стоков как основного вещества, так и примесей оказываются ступени. Если кристалл растет в диффузионном режиме, когда лимитирующей стадией процесса будет доставка вещества к поверхности, то вокруг ступеней формируются индивидуальные диффузионные поля. Если диффузионные поля ступеней начинают перекрываться, ступеням не хватает питания и их движение замедляется. Вероятность такого явления возрастает по мере увеличения крутизны холмиков, т.е. при повышении пересыщения. Последующие ступени, движущиеся с большей скоростью, догоняют замедлившуюся пару, и постепенно формируются так называемые макроступени, высота которых может достигать десятков и даже сотен микрометров.

Другой причиной возникновения макроступеней могут быть находящиеся в растворе примесные частицы, которые адсорбируются на поверхности и в изломах на ступени. Встраивание их в поверхностный слой кристалла энергетически невыгодно, поэтому они тормозят движение ступеней.

Возникновение макроступеней приводит к образованию включений. Подавляющее большинство неорганических кристаллов растет в растворах в диффузионном режиме. Верхняя часть макроступени оказывается в области с более высоким



Схема, иллюстрирующая соотношение между скоростью движения ступеней v и нормальной скоростью роста кристалла R (ϕ — угол наклона холмика).



Изображение двойной дислокационной спирали на грани (010) кристалла бифталата калия ($\text{KN}_2\text{C}_8\text{O}_4$) в атомно-силовом микроскопе [5].

пересыщением и начинает расти быстрее, чем ее основание. В результате образуется «козырек», при схлопывании которого возникают многочисленные включения раствора. Именно включения — основной тип дефектов в кристаллах, выращиваемых из растворов, они присутствуют в них практически всегда, и от них довольно трудно избавиться.

Наиболее надежный способ устранения включений — выращивание кристаллов в кинетическом режиме. Есть два способа его достижения: уменьшение скорости роста кристалла и улучшение перемешивания раствора для уменьшения толщины диффузионного слоя. И хотя, как показывают расчеты и опыт, для этого необходимо добиться весьма высокой скорости движения раствора (около 30 см/с), дополнительным преимуществом становится возможность существенно увеличить скорость роста кристалла.

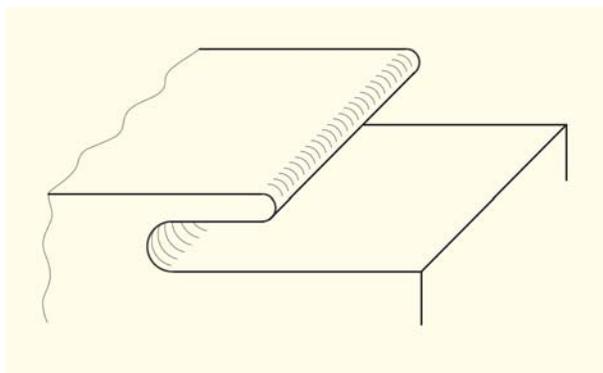


Схема захвата включений макроступенью.

В самом деле, для увеличения скорости роста необходимо повысить пересыщение на гранях кристалла. Поскольку в диффузионном режиме пересыщение на грани значительно ниже, чем в объеме, увеличение переохлаждения раствора также существенно повысит пересыщение и в его объеме. Это может привести к спонтанной кристаллизации — выпадению многочисленных «паразитных» кристаллов. В то же время усиление перемешивания выравнивает концентрации на фронте кристаллизации и в объеме и позволяет существенно повысить пересыщение на грани, зачастую даже без значительного увеличения переохлаждения. Именно такой подход составляет основу методик скоростного выращивания ряда кристаллов из водных растворов (KDP , $LiJO_3$, $NiSO_4 \times 6H_2O$). В сочетании с мерами по повышению устойчивости растворов это позволяет выращивать кристаллы со скоростями примерно 10 мм/сут, что на два порядка превосходит скорости роста при традиционных методах.

Замечательно, что Вульф уловил и этот важный момент и отметил его в своей статье. И хотя предложенный им кристаллизатор барабанного типа в настоящее время не применяется (это не очень удобно технологически), сам принцип перемешивания раствора остается практически обязательным при выращивании кристаллов из растворов. Сегодня используются кристаллизаторы вертикального типа, а перемешивание осуществляется мешалками различных видов либо вращением платформы с закрепленным на ней кристаллом вокруг вертикальной оси.

Методы выращивания кристаллов

Рост из расплава. Основное достоинство методов роста кристаллов из расплавов — это возможность достижения больших скоростей роста (до десятков мм/ч) по сравнению с кристаллизацией из раствора (от долей до нескольких мм/сут).

Все многообразие существующих методов роста кристаллов из расплава подразделяется на две

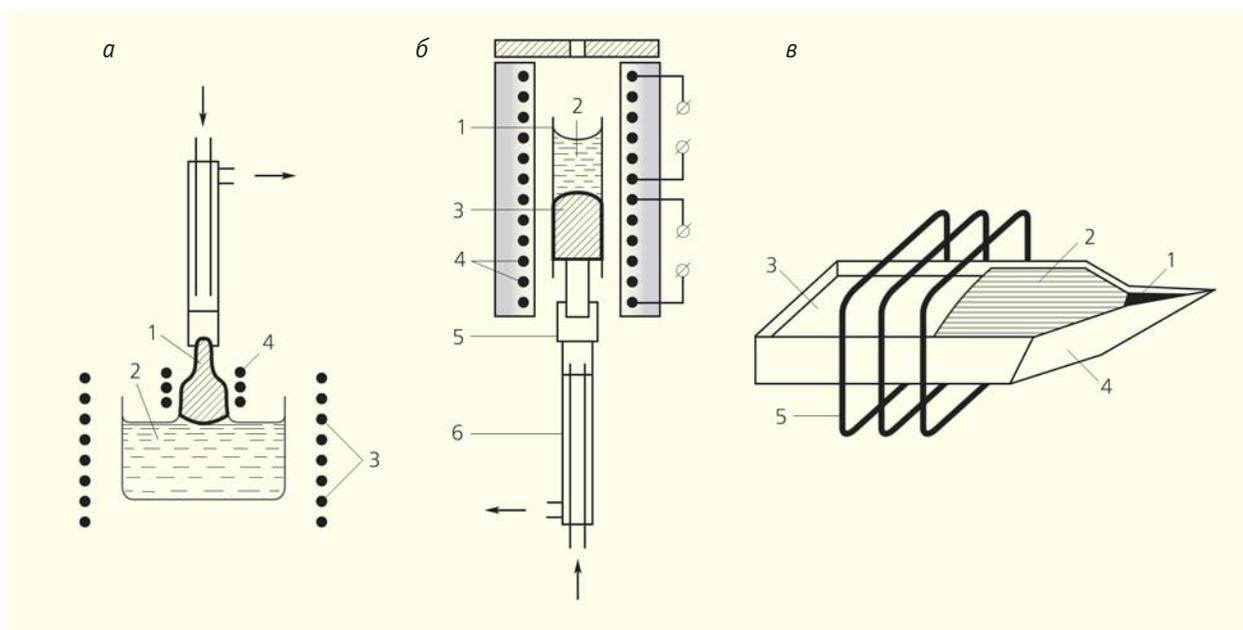
группы: методы, использующие большой объем расплава (методы Киропулоса, Чохральского, Стокбаргера—Бриджмена), и методы, использующие малый объем расплава (методы Вернейля и зонной плавки). Выбор объема расплава, а значит и метода, предпочтительного для кристаллизации определенного вещества, определяется его физико-химическими свойствами: реакционной способностью по отношению к материалу контейнера (тигля) и к кристаллизационной атмосфере, а также возможностью диссоциации кристаллизующего вещества и испарения продуктов распада под действием высоких температур. Для веществ, подверженных термической диссоциации и обладающих высокой реакционной способностью, предпочтительно ограничивать время их пребывания в расплавленном состоянии, следовательно, их нужно выращивать с помощью методов, использующих малый объем расплава.

Кроме того, выбор метода роста должен определяться желаемым видом распределения примеси по объему выращенного кристалла, поскольку для обеих групп методов наблюдается резкое различие механизмов массопереноса вещества в расплаве. В большом объеме расплава лидирующая роль принадлежит конвективному переносу вещества и примесей, поэтому наблюдается относительно равномерное распределение примеси в среднем участке выращенного кристалла. Следовательно, эта группа методов предпочтительна для примесного активирования кристаллов. Для очистки кристаллов от примесей применяются методы с малым объемом расплава; в этом случае конвективные потоки уступают место диффузионным, что приводит к существенному перепаду содержания примеси по длине выращенного кристалла.

Метод Киропулоса заключается в том, что рост кристалла осуществляется путем плавного снижения температуры расплава с помощью специального холодильника, при этом кристалл может подниматься и вращаться. Этим методом удаётся выращивать крупные (диаметр ~150 мм) щелочногалогенидные кристаллы: $NaCl$, $NaBr$, KCl , KBr , KI , $RbCl$, LiF , а также монокристаллы корунда (Al_2O_3).

В *методе Чохральского* температура расплава поддерживается постоянной, а растущий кристалл, вращаясь, медленно вытягивается из расплава со скоростью, равной скорости кристаллизации. Именно методом Чохральского выращивают бездислокационные кристаллы кремния диаметром 300 мм и длиной до 3 м. Также этим методом успешно выращиваются монокристаллы германия, корунда, алюмо-иттриевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), ниобата лития ($LiNbO_3$), фосфида и арсенида галлия и др.

Метод Стокбаргера—Бриджмена (метод направленной кристаллизации) существенно отличается от двух упомянутых выше методов тем, что весь объем расплава, помещенного в тигель, за-



Схемы методов выращивания кристаллов из расплава: *а* — метода Чохральского (1 — растущий кристалл; 2 — расплав; 3 — нагреватель; 4 — дополнительный нагреватель), *б* — метода Стокбаргера—Бриджмена (1 — контейнер; 2 — расплав; 3 — растущий кристалл; 4 — нагреватель; 5 — устройство для опускания контейнера; 6 — термопара), *в* — метода Багдасарова (1 — затравка; 2 — кристалл; 3 — расплав; 4 — контейнер; 5 — нагреватель).

кристаллизуется путем медленного перемещения из высокотемпературной части печи в низкотемпературную. При этом удается получать кристаллы заданного диаметра, так как выращиваемый кристалл принимает форму тигля. Данный метод используется для получения металлических, органических и диэлектрических монокристаллов: окислов, фторидов, галогенидов и др.

Метод Багдасарова (метод горизонтальной направленной кристаллизации), позволяющий выращивать монокристаллы в виде пластин, успешно используется для получения крупных монокристаллов лейкосапфира, корунда и алюмоиттриевого граната. Основное отличие этого метода от кристаллизации в вертикальном направлении состоит в том, что рост кристалла проводится при практически постоянной высоте расплава, это способствует стабильности ростового процесса. Метод Багдасарова позволяет выращивать кристаллы на затравку, устанавливаемую в начало контейнера, и получать плоские кристаллы таких крупных размеров, которые трудно достигнуть другими способами.

Недостаток методов направленной кристаллизации — постоянный контакт выращенного кристалла с тиглем, что приводит к возникновению дополнительных упругих напряжений из-за разницы коэффициентов теплового расширения материалов кристалла и тигля.

Метод Вернейля (бестигельный метод кристаллизации), заключается в том, что исходное вещество в виде порошка с размером частиц 1—100 мкм

сыплется через газовую горелку (температура пламени регулируется соотношением кислорода и водорода) и, оплавляясь, попадает на оплавленный торец медленно опускающейся монокристаллической затравки. Скорость кристаллизации пленки расплава определяется скоростью подачи шихты, температурой пламени и скоростью движения затравки. С помощью этого метода выращивают монокристаллы рубина, лейкосапфира, алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$, рутила TiO_2 , диоксида циркония ZrO_2 (фианита) в виде стержней диаметром до 20 мм и длиной до 500 мм.

Метод зонной плавки, основанный на последовательном проплавлении слитка исходного вещества путем перемещения узкой зоны расплава, позволяет проводить многократную перекристаллизацию образца, при которой примеси отталкиваются растущим кристаллом и сосредотачиваются в жидкой фазе. Поэтому с помощью метода зонной плавки, разработанного В.Пфанном, можно получать особо чистые кристаллы. Кроме того, этот метод благодаря возможности создания узкой зоны расплава используется для выращивания термически неустойчивых веществ. С помощью зонной плавки выращиваются монокристаллы металлов (вольфрама, молибдена, рения), полупроводников (в том числе крупных бездислокационных кристаллов кремния) и диэлектриков (лейкосапфира, алюмо-иттриевого граната и др.).

Рост из раствора. Создание пересыщения в растворе основано на зависимости растворимости веществ от температуры: для каждой пары ве-

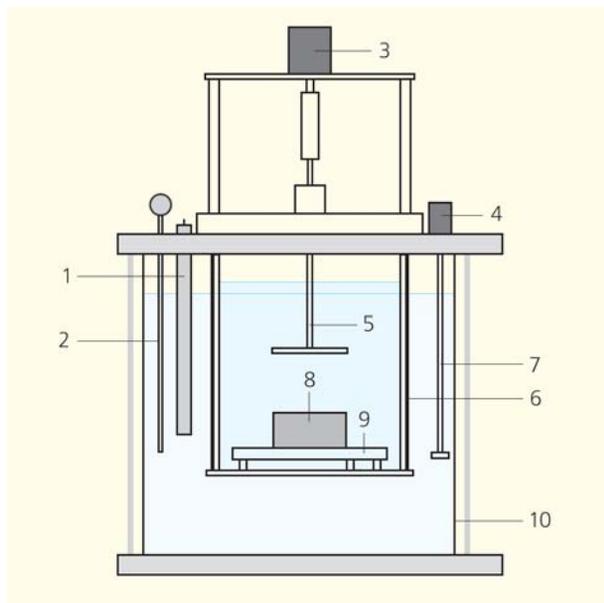


Схема установки для выращивания кристаллов из низкотемпературных растворов: 1 — нагреватель; 2 — термодатчик; 3 — мотор мешалки кристаллизатора; 4 — мотор мешалки термостата; 5 — мешалка кристаллизатора; 6 — кристаллизатор; 7 — мешалка термостата; 8 — кристалл; 9 — платформа; 10 — термостат.

щество—растворитель при данных температуре и давлении максимально возможное количество растворенного вещества строго фиксировано. Как правило, растворимость веществ повышается с температурой, хотя некоторые соли обладают обратной (ретроградной) растворимостью — их растворимость растет при понижении температуры (пример — иодат лития LiJO_3).

Для того чтобы вырастить кристалл, надо поместить затравочный кристалл в пересыщенный раствор. Поддерживать пересыщение в процессе роста можно либо изменяя температуру раствора, либо отбирая конденсат растворителя, либо используя подпитку. Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. Кристаллизационные установки для выращивания кристаллов во всех случаях выглядят приблизительно одинаково. Заданный режим снижения/поддержания температуры обеспечивают с помощью нагревателя и термоконтроллера с датчиком температуры.

Литература

1. *Leamy H.J., Gilmer G.H., Jackson K.A.* Statistical thermodynamics of clean surfaces // Surface physics of materials. V.1. N.Y.; San Francisco; L., 1975. P.121—188.
2. *Jackson K.A.* Interface structure // Growth and perfection of crystals. N.Y.; L., 1958. P.319—323, discuss. P.324.
3. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М., 1952.
4. *Burton W., Cabrera N., Frank F.* The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1951. A243. P.299—358.
5. *Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г.* Формирование дислокационной спирали на грани (010) кристалла бифталата калия (БФК) // Физика твердого тела. 2003. Т.45. №2. С.400—407.

Кристаллизатор с растущим кристаллом помещается в термостат, снабженный мешалкой для выравнивания температуры.

Большинство кристаллов растут из растворов *методом изменения температуры*. Поскольку равномерность роста в большой степени обеспечивается плавным изменением температуры, этот способ достаточно просто реализовать технически. При выращивании *методом отбора конденсата* необходимое пересыщение достигается путем удаления из кристаллизатора соответствующего количества растворителя. Это может быть реализовано, например, использованием конусообразной крышки кристаллизатора с желобком, в котором собирается и из которого затем удаляется конденсат. Температура раствора во время роста поддерживается постоянной. Недостаток этого метода состоит в уменьшении объема раствора, и это может существенно ограничить размер конечного кристалла. Такого недостатка лишен *метод выращивания с использованием подпитки*. Однако устройство кристаллизатора еще несколько усложняется: помимо устройства для сбора конденсата необходима емкость с насыщенным раствором, на дне которой должна быть нерастворенная соль. Для поддержания пересыщения из кристаллизатора удаляется конденсат, который попадает в емкость с насыщенным раствором, а раствор подается в кристаллизатор. Так при постоянных температуре и объеме раствора достигается требуемое значение пересыщения.

Для создания более однородного распределения пересыщения вдоль поверхности кристалла, как правило, применяют перемешивание раствора, которое осуществляется либо с помощью мешалки, либо путем вращения кристаллизационной платформы с закрепленным на ней кристаллом.

* * *

Современные представления о механизмах роста кристаллов и образования в них дефектов полностью соответствуют выводам Вульфа и объясняют их. Следует отдать дань уважения глубокой научной интуиции Георгия Викторовича, его научному энтузиазму и тому четкому логическому анализу очевидных сегодня явлений, который позволил ему на основании очень простых экспериментов сделать абсолютно верные выводы о происходящих процессах роста кристаллов. ■

Георгий Викторович Вульф



А.А.Маслов,
кандидат технических наук
Е.В.Чернова,
В.М.Щербаков,
кандидат технических наук
Институт общей физики им.А.М.Прохорова РАН
Москва

*Времена не выбирают,
в них живут и умирают...*

А.Кушнер

В 2013 г. исполнилось 150 лет со дня рождения талантливого русского ученого, изобретателя, стоявшего у истоков многих научных направлений, связанных с кристаллами, — Г.В.Вульфа.

На долю этого человека выпали две революции и Первая мировая война. Несмотря на такие события и связанные с ними жизненные трудности, тот фундамент, который был заложен родителями и преподавателями в пору его отрочества и юности, позволил ему развить свой талант и реализовать огромный жизненный потенциал.

Георгий (Юрий) Викторович Вульф родился в г.Нежине Черниговской губернии 10 июня 1863 г. Детство и юность его прошли в Варшаве (в ту пору — части Российской империи).

Родители принадлежали к педагогической интеллигенции, что в значительной степени определяло нравственную и интеллектуальную атмосферу семейной жизни. В 1881 г. Георгий окончил гимназию, директором которой был его отец, Виктор Константинович Вульф. Еще в гимназические годы проявилась склонность мальчика к точным наукам, в первую очередь к математике, а решение геометрических и алгебраических задач стало его страстью. Георгия также интересовало естествознание, особенно те области, где можно было использовать математический подход.

После окончания гимназии он поступил на естественное отделение физико-математического факультета Варшавского университета, который в те годы был одним из лучших в России как по



Г.В.Вульф и его жена В.В.Якунчикова. Начало 1890-х годов.

Здесь и далее (за исключением указанных случаев) фото из книги:
Сонин А.С. Георгий Викторович Вульф. М., 2001.

уровню преподавания, так и по оснащенности лабораторий. Уже со второго курса Вульф начинает заниматься научной работой под руководством профессоров А.Е.Лагорио (минералогией) и Н.Г.Егорова (физикой). Именно Лагорио Георгий Викторович считал своим учителем в области кристаллографии. А под руководством Егорова он выполнил свою первую научную работу по физике, посвященную исследованиям электрических свойств кристаллов кварца. В серии экспериментов ему удалось показать, что электризация кристаллов при их нагреве связана с пьезоэлектрическим эффектом. Работа студента Вульфа была удостоена золотой медали и опубликована в «Журнале Русского физико-химического общества» и позже в «Варшавских университетских известиях».

По рекомендации профессора Лагорио выпускник университета Георгий Вульф в 1885 г.

(со степенью кандидата) был оставлен при кафедре минералогии «для подготовки к профессорскому званию». Одновременно он был зачислен ассистентом на кафедру физики университета.

В том же году под руководством профессора П.А.Зилова Вульф приступает к изучению оптических свойств кристаллов и их зависимости от кристаллографических характеристик. В этих исследованиях, для проведения которых необходимо было глубокое знание как минералогии и кристаллографии, так и физики, проявилась способность молодого ученого изобретать новые приборы и устройства для оригинальных экспериментов. Ни Егоров, ни Зилов не были выдающимися учеными, зато они были превосходными педагогами, которые сумели раскрыть перед талантливым студентом необыкновенные возможности экспериментальной физики, что привело его к созданию собственного направления в науке, которое позднее получило название «кристаллофизика».

Подход Вульфа сочетал типично кристаллографические методы с физическими, это позволяло связать оптические свойства кристаллов с их внутренней структурой. Но Георгий Викторович был очень разносторонним человеком. Кроме работ по основной тематике он пишет и другие, непосредственно с ней не связанные. В одной из таких статей, например, он описывает метод определения высоты кучевых облаков, основанный на измерении угловых размеров тени, угловой величины облака и положения облака на небосклоне.

В 1888 г. Вульф добился 6-месячной командировки в Санкт-Петербургский университет «для приготовления к профессорской деятельности по кафедре минералогии, без назначения ему содержания», где работал крупный российский кристаллограф Е.С.Федоров, в 1885 г. опубликовавший классическую монографию «Начало учения о фигурах». В этой работе Федоров заложил основы теоретической кристаллографии, на которой базировался последующий вывод всех пространственных групп симметрии кристаллов. Вульф высоко оценил огромное значение исследований Федорова, общение с которым оказало влияние на его становление как ученого. В последующих своих командировках в Европу Георгий Викторович в ряде кристаллографических журналов знакомил зарубежных ученых с пионерскими трудами Федорова. Никаких научных исследований за время пребывания в Петербурге Вульф не опубликовал. Зато в общественно-политическом журнале «Русское богатство» появилась его статья «Роль метеоритов во Вселенной», где шла речь об экзотической гипотезе происхождения звездных систем, выдвинутой известным французским астрономом Д.Локьером, что еще раз свидетельствует о широком кругозоре и неиссякаемом интересе ученого к смежным областям науки.

Подготовка к профессорскому званию предполагала право соискателя на стажировку в луч-

ших университетах Европы. Весь 1889-й и часть 1890 г. Вульф работал в Мюнхене под руководством известного кристаллографа П.Грота и проводил исследования, ставшие вскоре основой его магистерской диссертации. Кроме того, он выполнял обещание, данное Федорову, реферируя его работы на немецком языке. Подготовка публикации рефератов затронула вопрос научного приоритета. Борьба Георгия Викторовича за приоритет русского ученого привела к осложнению его взаимоотношений с Гротом и, как ни странно, самим Федоровым. Тем не менее, в 1890 г. в «Zeitschrift für Krystallographie» были опубликованы пять рефератов Вульфа, передающие содержание работ Федорова.

В 1890 и 1891 гг. Вульф работает в лаборатории академика А.Корню в Политехнической школе Парижа, изучая свойства упругих тел (и в первую очередь, свойства стекла). Общение с Корню позволило ему приобрести ценный опыт экспериментирования — с анализом процедуры эксперимента, с выявлением и анализом всех погрешностей, с достижением предельной точности используемых методов.

В 1891 г. в Париже Георгий Викторович познакомился с Верой Васильевной Якунчиковой, дочерью богатого купца и мецената Василия Ивановича Якунчикова, основателя Русского музыкального общества и одного из организаторов строительства Московской консерватории. У молодых людей оказалось много общих интересов. Их сближению способствовала музыка, но бытовая неустроенность и неопределенность положения Вульфа разъединяла их.

Для упрочения своего положения Георгию Викторовичу пришлось поторопиться с защитой магистерской диссертации. Он скомпоновал ее из уже опубликованных в разное время результатов своих исследований ряда псевдосимметричных кристаллов. В мае 1892 г., вернувшись в Варшаву, Вульф успешно защитил диссертацию, получил степень магистра минералогии и геодезии и отправился в Париж, где его ждала невеста. Они обвенчались в Париже, но жить по многим практическим соображениям решили в Варшаве.

В октябре 1892 г. Георгий Викторович представил ученому совету Варшавского университета свою пробную лекцию для получения звания приват-доцента. Лекция была посвящена новой и необычной теме — жидким кристаллам, в которых ученый увидел модель, позволяющую проследить за начальной стадией зарождения кристаллов. Вульф получил звание приват-доцента и приступил к чтению лекций по минералогии.

В конце 1895 г. Георгий Викторович закончил работу над докторской диссертацией. В ней он сделал попытку связать внешнюю форму и оптические свойства кристаллов с их внутренним строением, с условиями кристаллизации, что разительно отличалось от преобладающего в то время под-

хода к кристаллографии как к науке описательной. Кристаллография рассматривалась как некое приложение к минералогии и сводилась к описанию «габитуса различных минералов, их симметрии и простых форм. Роль химии ограничивалась определением составов минералов, а физика, если и привлекалась, то только для измерения плотности, твердости и показателей преломления... При таком подходе математика вообще не применялась»* (с.51). С помощью собственной оригинальной методики Вульф провел подробные исследования роста кристаллов из водных растворов — в те времена еще очень слабо развитого научного направления. Он открыл, объяснил и тщательно исследовал с помощью теневого метода Теплера «концентрационные потоки», управляющие ростом кристалла в растворе. Современные биографы Вульфа называют эту работу «самой значимой работой по кристаллографии, выполненной в Варшавском университете». Предварительные результаты данных исследований были доложены на заседании секции физики и химии Варшавского общества естествоиспытателей и напечатаны в его «Трудах». Работа под названием «К вопросу о скоростях роста и растворении кристаллов» публиковалась в пяти номерах «Варшавских университетских известий» (1895—1896) и в журнале «Zeitschrift für Krystallographie» (1901). Установки, использованные для этих исследований, Георгий Викторович сделал собственными руками. «Искусству делать приборы для опытов простыми средствами из дерева, латуни, жести, стержней, трубок, проволоки и т.п. материалов я всецело обязан моему парижскому учителю А.Корню», — писал он. «Такое отношение к экспериментальной установке как “к части экспериментатора” характерно для всей научной деятельности Вульфа» (с.66).

Новаторский подход молодого ученого был неоднозначно принят многими кристаллографами, поэтому диссертация не была принята к защите в родном Варшавском университете. Работа эта «была совершенно нетрадиционной для тогдашнего состояния экспериментальной минералогии, использовавшей при изучении процессов роста лишь качественные, наблюдательные средства и методы. Вульф же подошел к росту кристаллов как физик, введя в проблему количественные характеристики (скорость роста и растворения, капиллярные постоянные)» (с.86). Вульф подал диссертацию в Новороссийский университет в Одессе, где в декабре 1896 г. успешно защитил ее и получил степень доктора минералогии и географии. Приняв предложение Министерства просвещения, он переехал в Казань для работы в качестве экстраординарного профессора на кафедре минералогии и кристаллографии Императорского Казанского университета.

* Здесь и далее цитируется книга: *Сонин А.С.* Георгий Викторович Вульф. М., 2001.

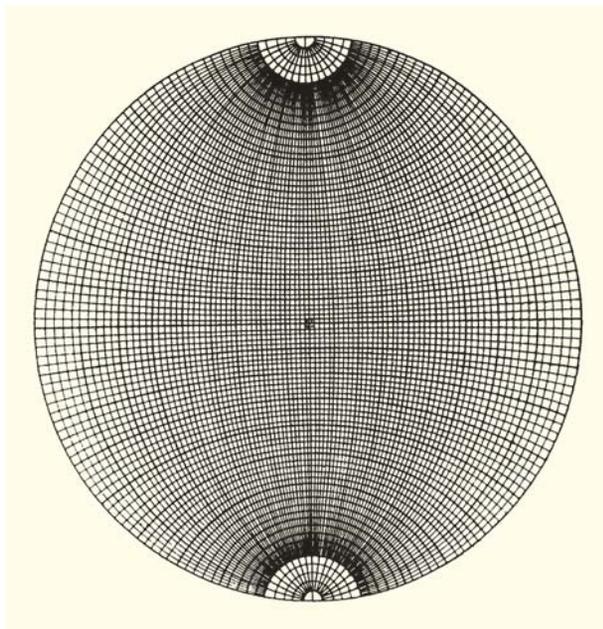


Кристалл дигидрофосфата калия (KH_2PO_4 , KDP), выращенный из водного раствора на точечной затравке методом снижения температуры.

Фотография предоставлена Институтом кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН

Георгий Викторович уделял много времени традиционной для минералогов области — геометрической кристаллографии. Это было отчасти связано с его педагогической деятельностью, так как преподавание минералогии и кристаллографии включало в себя как один из главных элементов «измерение кристаллов». Вульф разработал простой метод обработки результатов этих измерений, связанный с изобретенной им в 1897 г. стереографической сеткой. С ее помощью можно графически вычислить символы всех граней кристалла, а также константы кристалла — осевые углы с точностью до $30'$ и отношения осевых единиц с точностью до третьего знака. В настоящее время сетка Вульфа применяется при всех кристаллографических работах. Он предложил способ вывода всех видов симметрии кристаллов. Для точного вычисления констант кристаллов Георгий Викторович применил метод наименьших квадратов. Одна из самых важных его работ в этой области посвящена анализу погрешностей при измерении с помощью теодолитного гониометра. Исследуя процессы роста, Вульф выявил связь между огранкой кристалла и анизотропией поверхностной энергии — «принцип Кюри—Вульфа». В области кристаллооптики Георгий Викторович занимался изучением явления вращения плоскости поляризации и оптическими аномалиями некоторых кристаллов.

В 1898 г. Вульфу удается вернуться в Варшаву на кафедру минералогии и занять должность ординарного профессора. Особенность преподавания в Варшавском университете состояла в том, что преподаватели имели возможность объявлять необязательные курсы, связанные с их научными интересами. Вульф в полной мере пользовался этой возможностью. Когда он занимался изучением оптических свойств кристаллов, то читал курс



Сетка Вульфа, позволяющая графически, без дополнительных расчетов, решать многие задачи геометрической кристаллографии.

кристаллооптики; когда он исследовал процессы роста и растворения кристаллов, то читал необязательный курс «О явлениях кристаллизации»; в 1896/97 учебном году был объявлен необязательный курс о симметрии кристаллов.

Учение о симметрии кристаллов к концу XIX в. пребывало «в состоянии фундаментальной завершенности». Вульф же предложил перестроить все учение, положив в основу единственный элемент симметрии — плоскость зеркального отражения. Ученый считал, что нашел легкий и простой способ вывода всех видов симметрии, но... современники предпочли обозначения Шенфлиса, а потому разработали свою международную систему.

Последние годы жизни в Варшаве были сложными во всех отношениях. Жена заболела туберкулезом. Георгий Викторович сделал все, что от него зависело, чтобы спасти ее. Он как можно чаще отправлял Веру Васильевну на лечебные курорты. Летом она с детьми жила в горах Швейцарии, куда иногда приезжал и он сам.

После объявления войны Японии по всей России прокатилась волна антивоенных демонстраций. Летом 1904 г. произошли кровавые столкновения полиции с рабочими и студентами в Варшаве. Выступления в Польше носили ярко выраженный национальный характер. Польша всеми способами боролась за свою независимость, за сохранение самобытности, языка, культуры, науки и искусства. В школах и университетах Польши обучение велось только на русском языке, поэтому польское население начало бойкот учебных заведений. Главные события развернулись весной

1905 г. Грандиозная сходка студентов закончилась погромом. Студенты направили к попечителю Варшавского учебного округа делегацию с требованием полонизации университета.

Профессор Вульф публично поддержал требования студентов, изложив свою позицию в двух статьях, опубликованных в газетах «Сын отечества» и «Наша жизнь» в 1905 и 1906 гг. В газете «Наши дни» в 1905 г. была опубликована записка «Нужды просвещения», в которой вместе с требованием академических свобод содержались требования и свобод политических, а также — полного и коренного изменения государственного строя. Под этой статьей подписались 342 ведущих деятеля отечественной науки и высшей школы (в том числе и Вульф). Позиция Георгия Викторовича вызвала резкое неприятие у многих его коллег и, естественно, у университетского руководства. В 1906 г. в связи со студенческими волнениями занятия были временно приостановлены, и Вульф уехал в Женеву, где тогда жила его семья.

В 1907 г., воспользовавшись приглашением В.И.Вернадского, Вульф переехал в Москву, где занял должность приват-доцента кафедры минералогии Московского университета.

Осенью 1908 г. возобновились занятия в Варшавском университете. Георгий Викторович получил предписание приступить к выполнению своих профессорских обязанностей, и ему, несмотря на неприязнь коллег и руководства, пришлось вернуться в Варшаву. Но по завершении осеннего семестра он все же принял нелегкое решение навсегда попрощаться с Варшавским университетом. Студенты, в отличие от начальства глубоко уважавшие Вульфа, устроили любимому преподавателю торжественные проводы. В своей ответной речи Георгий Викторович обратился к ученикам с такими словами: «Итак, вот вам мое завещание — любите истину и будьте прежде всего людьми в благородном смысле этого слова, и если постигнут вас в жизни невзгоды, то не они возьмут над вами силу, а вы над ними, и сердца ваши не ожесточатся» (с.130).

Вульф вернулся в Москву. При поддержке Вернадского он создает в здании Минералогического института собственную кристаллографическую лабораторию. С 1908 г. Георгий Викторович ведет в Московском университете и в Московском городском народном университете им.А.Л.Шанявского курс кристаллографии. В 1909 и 1910 гг. в Московском университете он читает кристаллографию и кристаллооптику и впервые на практике использует свою кристаллографическую сетку. Здесь же знакомится со студентом А.В.Шубниковым, который вскоре становится одним из лучших его учеников. Научная работа Вульфа в это время развивается в двух направлениях: геометрическая кристаллография и исследования жидких кристаллов.

Забастовки студентов в то время случались довольно часто. Решение проблем университета считалось делом внутренним, поскольку университет обладал автономией. Власть не хотела мириться с такой самостоятельностью. В 1911 г. под предлогом подавления беспорядков, без ведома ректора и совета университета на его территорию была введена полиция. Истинной целью данной акции было лишение университета автономии. Противостояние Министерства внутренних дел и руководства университета привело к отставке ректора и двух проректоров. Чуть позже в знак солидарности подали прошение об отставке и часть преподавателей. Среди них были В.И.Вернадский, П.Н.Лебедев, Н.Д.Зелинский, К.А.Тимирязев, А.Е.Ферсман и Г.В.Вульф.

Покинув университет, Вульф перенес свою лабораторию, для которой он сам закупал приборы и материалы, тратя на это, по его собственным словам, весь свой заработок, в университет Шанявского. Там ученый проводил свои экспериментальные работы, одновременно читая лекции по кристаллографии и минералогии на Московских высших женских курсах.

Лекции Вульфа пользовались большой популярностью, поскольку он старался сделать их наглядными и интересными, демонстрируя остроумные и красивые опыты. С 1912/13 учебного года Георгий Викторович заведует минералогической лабораторией. Вульфу и Ферсману удалось собрать в минералогическом кабинете богатую коллекцию. К 1914 г. она насчитывала почти тысячу образцов минералов.

В апреле 1912 г. произошло эпохальное событие в исследовании кристаллов. В.Фридрих и П.Книппинг, проверяя предположение М.Лауэ, обнаружили дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах, обусловленную их пространственной решеткой. Вульф сразу оценил возможности, которые сулило данное открытие, и активно взялся за исследования и расшифровку рентгенограмм кристаллов. Уже в начале 1913 г. он объяснял прохождение рентгеновских лучей через кристалл отражением их от внутренних плоскостей кристаллов. В пояснениях к статьям, опубликованным в январе и июле, Георгий Викторович формулирует следующий вывод: «Каждое пятно на рентгенограмме есть след луча, отразившегося от какой-либо сетчатой плоскости кристалла. Зная расхождение пятен, мы можем точно определить расположение этих плоскостей» (с.175). В 1913 г. независимо от Л.Брэгга Вульф вывел формулу, положившую начало новой науке — рентгеновской кристаллографии. Формула Вульфа—Брэгга дала возможность определить длину волны рентгеновского излучения по периоду кристаллической решетки и характеристикам рентгенограммы кристалла. В том же году Георгий Викторович начал первые в России рентгеноструктурные исследования.

Первая мировая война внесла свои коррективы в работу университета: часть помещений были отданы под лазарет. Ушли на фронт многие сотрудники и преподаватели. Для военных нужд использовалось и университетское оборудование. В частности, в госпитале был оборудован рентгеновский кабинет, где работали Вульф и его сотрудники. В этом кабинете не только обследовали раненых, но и проводили курсы по обучению медицинского персонала госпиталей и лазаретов. В своей лаборатории Георгий Викторович организовал ремонт и откачку рентгеновских трубок.

В эти годы Вульф и его сотрудники разработали новый способ изготовления рентгеновских экранов, которые применяются при медицинских съемках и просвечиваниях. По инициативе Георгия Викторовича производство этих экранов было организовано в России.

В университете Шанявского, несмотря на сложности военного времени, Вульф старался сохранить основные направления своих научных исследований: использование дифракции рентгеновских лучей в кристаллах для изучения их внутреннего строения; выяснение природы жидких кристаллов; изучение процесса роста и образования кристаллов.

Вблизи Тарусы, на берегу Оки, в усадьбе жила семья художника В.Д.Поленова. Наталья Васильевна — жена художника — была сестрой жены Вульфа. Вера Васильевна Вульф с детьми подолгу гостила в доме Поленовых. Супруги Вульфы органично вписались в дружеский круг хозяев дома, который составляли знаменитые художники, писатели, артисты и музыканты. Летом 1913 г. Георгий Викторович арендовал у тарусских властей загородную дачу «Песочное», которую раньше снимал И.В.Цветаев и в которой некоторое время проживал В.Э.Борисов-Мусатов. Этот дом стал не только лабораторией ученого, но и центром культурной жизни Тарусы.

В 1915 г. в журнале «Природа» Вульф публикует работу «Как растут кристаллы», написанную частично по исследованиям 1895—1896 гг. и дополненную новыми опытами и обобщениями. В статье рассказывается об исследованиях роста кристаллов квасцов, проведенных именно на даче. Георгий Викторович в очередной раз проявил себя как весьма изобретательный экспериментатор, поскольку установки для изучения процессов кристаллизации ему пришлось изобретать и изготавливать самому. Для наблюдения кристаллизационных потоков тенью методом Теллера в качестве источника света он использовал керосиновую лампу. В этой работе описан вращающийся кристаллизатор, созданный автором для получения кристаллов равновесной формы, а также другой тип кристаллизатора (где вращался уже сам растущий кристалл), предложенный учеником и ассистентом Вульфа — Шубниковым.



Дача Вульфов в Тарусе.



Домик-лаборатория в Тарусе.

Фото из архива Тарусского краеведческого музея

Алексей Васильевич Шубников*, такой же энтузиаст и упорный исследователь, как и его учитель, достойно продолжил его дело. В 1925 г. он организовал работы по росту кристаллов в Ленинграде при Минералогическом кабинете. В 1932 г. Шубников организовал лабораторию кристаллографии в Ломоносовском институте геохимии, минералогии и кристаллографии АН СССР (Москва). В 1937 г. он организовал и возглавил Лабораторию кристаллографии АН СССР, которая в 1943 г. переросла в Институт кристаллографии. В настоящее время ИК РАН носит имя А.В.Шубникова. Одной из наиболее важных тематик лаборатории и Института было выращивание кристаллов кварца для раций (радиостанций) и других пьезоэлектрических элементов, которые еще во время своей учебы в университете исследовал Вульф.

В июле 1915 г., во время войны, Вульф выступает с инициативой создания в Тарусе народных домов. Он направляет в городскую думу письмо, в котором ратует за образование и просвещение народа, за организацию досуга рабочего люда. Он пишет: «Город Таруса в борьбе с пьянством был в первых рядах — он неоднократно ходатайствовал о запрещении продажи спиртных напитков навсегда. Большой прилив силы почувствовал русский народ, порвав с пьянством, но надо постараться закрепить и использовать победу над водкой, а для этого необходимо дать народу возможность употребить свой досуг на полезные

и разумные развлечения и на поучительные занятия...» (с.165). В ходатайстве высказано желание об организации в народном доме театра, библиотеки-читальни, музея, воскресной школы и чайной. Вульфы жертвуют на его устройство 4 тыс. руб. Народный дом был создан. В дачный сезон в нем устраивались выступления местных художников, музыкантов, литераторов, а также спектакли. На его сцене была поставлена опера Поленова «Призраки Эллады». В постановке принимал участие и Вульф. Его жена аккомпанировала певцам на рояле.

Вера Васильевна не только участвовала в спектаклях, но и независимо от них устраивала в своем доме «субботники» — музыкальные вечера, на которых давались бесплатные кон-

* Об Алексее Васильевиче Шубникове и его борьбе за создание Института кристаллографии см.: *Шагина Н.М.* Предыстория Института кристаллографии АН СССР // *Природа*. 2014. №1. С.43—51.

церты классической и народной музыки, а Георгий Викторович пел романсы под аккомпанемент супруги. Концерты Веры Васильевны продолжались почти без перерывов все время послереволюционной разрухи (с 1917 по 1922 г.). Несмотря ни на что каждую субботу звучала в ее доме музыка для всех желающих ее слушать.

Между тем, жизнь в послереволюционные годы была тяжелой. Живя в «Песочном», Вера Васильевна зарабатывала «на кусок хлеба» уроками музыки. Георгий Викторович мог приезжать в деревню только на выходные. С транспортом было плохо. Приходилось идти пешком от железной дороги 17, а то и 34 км (от Серпухова), неся в рюкзаке продукты, свечи, керосин. Вера Васильевна числилась в Комиссии по охране памятников искусства и старины как известная художница. Это спасло семью от «уплотнения». Ей удалось добиться от властей охранной грамоты на квартиру в Москве, которая была признана мастерской, и признания дома в «Песочном» музеем.

В мае 1917 г. Вульф был восстановлен в должности приват-доцента на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии физико-математического факультета Московского университета. Возвратившись в Московский университет, Вульф продолжил преподавание в университете Шанявского и на Высших женских курсах, участвовал в работе организованного А.Ф.Иоффе Государственного рентгенологического и радиологического института в Петрограде, преподавал кристаллографию на физико-механическом факультете Петроградского политехнического института. После Октябрьской революции он активно включился в работу Высшего совета народного хозяйства. Научно-технический отдел ВСНХ занимался организацией новых институтов, в основном прикладных направлений, поскольку такая наука в России отсутствовала вовсе.

В послереволюционные годы всеобщей разрухи преподавать и работать приходилось в тяжелых условиях. На университетских заседаниях не раз обсуждались вопросы бедственного положения ученых. В 1920 г. была создана комиссия под председательством Н.Д.Зелинского для составления докладной записки в советские органы. В ней подробно описывалось катастрофи-



Сцена из спектакля «Призраки Эллады», Вульф — крайний слева. 1915 г.

ческое положение высшей школы и предлагались некоторые меры, способные хоть в какой-то мере выправить положение. Конечно, эта докладная записка ничего не изменила. Тем не менее, в этот последний, самый тяжелый период жизни, Вульф выполнил целый ряд весьма интересных исследований. Он опубликовал ряд обзоров в русских и зарубежных журналах и несколько оригинальных работ в разных областях кристаллографии. В качестве председателя Общества распространения физических наук им. Н.А.Умова Георгий Викторович вел активную (насколько это было возможно в то тяжелое время) просветительскую работу.

В 1918 г. Вульф становится профессором, а в 1921 г. его избирают членом-корреспондентом Российской академии наук.

Так Вульфы прожили самые тяжелые годы. В 1922 г. жизнь начала немного налаживаться. Вера Васильевна стала ездить в Москву, выставлять свои оригинальные работы на Художественно-промышленной выставке и на вернисаже объединения «Союз». Но в 1923 г. в Москве она заболела и скончалась. После смерти супруги Георгий Викторович не изменил свой образ жизни и каждое лето проводил в Тарусе вплоть до своей кончины в декабре 1925 г. После его смерти музей в «Песочном» прекратил свое существование, а сам дом был разрушен. Вульф завещал похоронить его на косогоре, над рекой Окой, рядом с Верой Васильевной. Недалеко покоится и художник В.Э.Борисов-Мусатов. ■

Crystallography and Matter

V. S. Kraposhin

Bauman Moscow State Technical University

A. L. Talis

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS

The symmetry of tiling the 3-dimensional Euclidian space onto polyhedra (i.e. crystalline structure of substance) can be only partially mapped by the traditional crystallography which is based on the space group theory. In particular, different tiling (different structures) can have the same space group. The problem is solved by extension of the crystallography symmetry basis by inclusion constructions of algebraic geometry in this basis. These constructions make possible to map the symmetry both infinite and finite structures. Respectively it became possible to determine the structure type of a crystal and structural phase transitions between different structure types. Specifically, the construction of a finite projective geometry determined by the minimal Galois field (of the order 2) defines uniquely the 7-vertex face-to-face joining of four regular tetrahedra. Three evident variants to join of two such 7-vertex clusters by a common triangular face generate the diversity (chirality included) of crystalline and non-crystalline structures (metallic crystals, liquids and glasses, biopolymers). The construction of condensed phases (liquid and crystalline metals, biopolymers of the α -spiral type and some type of DNA) is determined by the symmetry of integer and non-integer screw axes determined in turn by the algebraic geometry construction. Such axes define dense spiral packing of regular tetrahedra, and enumerated structures of condensed phases can be derived *a priori* in good accordance with experiment.

Priroda, 2014, №11, p. 3–15

Кристаллография и вещество



В.С.Крапошин, А.Л.Талис

Герой рассказа Аркадия Аверченко занимался кристаллографией и при этом не знал, зачем целоваться с девушками и откуда берутся дети. Рассказ написан и опубликован, когда уже были открыты не только федоровские группы, но и дифракция рентгеновских лучей кристаллами, а также определены первые кристаллические структуры. Описанная в «Природе» [1] драматическая борьба А.В.Шубникова внутри Академии наук против растворения кристаллографии в минералогии, химии и других областях знания, несомненно, отражает устойчивость выраженного известным писателем отношения (на уровне впечатления) к этой науке. Довольно забавно, что с настроениями «Белой вороны» можно столкнуться и сейчас, при наличии Международного союза кристаллографов и многочисленных кристаллографических журналов. Отчасти это связано с появлением веществ, структура которых вроде бы не вписывается в рамки традиционной кристаллографии. Справедливо ли последнее суждение?

Структура в традиционной кристаллографии

Квазикристаллы и фуллерены — яркие примеры «пропущенных» решений, эти новые физические объекты с группой симмет-



Валентин Сидорович Крапошин, доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение» Московского государственного технического университета им.Н.Э.Баумана. Основные научные интересы — фазовые и структурные превращения в сталях, сплавах и магнитных материалах и их влияние на физические и механические свойства.



Александр Леонидович Талис, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН. Занимается обобщенной кристаллографией, определением симметричных закономерностей строения биополимеров, а также структурных превращений в металлических и полупроводниковых кристаллах.

рии икосаэдра* не вытекают ни из каких физических теорий. Но это не значит, что для них нет теоретических обоснований — обоснования есть, просто они проигнорированы исследователями. Решения отбрасывают очень легко: «Группы симметрии икосаэдра не имеют физического интереса, так как не осуществляются в природе в качестве групп симметрии молекул» — написано в главе 12 (с.407) в издании 1963 г. третьего тома «Теоретической физики» [2]. В издании 1989 г., т.е. после открытия квазикристаллов и фуллеренов, сказано, что икосаэдрическая симметрия «реализуется в исключительных случаях» (исключения не определены). Еще одно пропущенное (а точнее, забытое на несколько тысяч лет) решение показано на рис.1.

* Икосаэдр — правильный многогранник с 20 треугольными гранями, имеет шесть «некристаллографических» осей симметрии пятого порядка.



Рис.1. Пример пропущенного решения. Вытесанные из камня платоновы тела (Эшмоловский музей искусства и археологии, Оксфорд) датируются поздним неолитом, на границе с бронзовым веком, т.е. примерно за 2500 лет до Платона, в честь которого они сейчас называются. Пять правильных (равноредных) полиэдров изображены не в виде полиэдров с плоскими гранями, а собраны из сфер, центры которых и образуют привычные для нас правильные куб, тетраэдр, икосаэдр, додекаэдр, октаэдр. На канавки, соответствующие ребрам платоновых тел, наклеены бумажные полоски. Представление полиэдров в виде сфер моделирует либо структуру конденсированных фаз, либо будущие представления Кеплера о строении Солнечной системы.

Новые открытия заставили ученых вернуться к самим основам кристаллографии: что, собственно, она описывает, а что нет? Для многих современных физиков и материаловедов оказался неожиданным очевидный тезис: пространственные (федоровские) группы отображают симметрию разбиения трехмерного евклидова пространства на полиэдры (т.е. кристаллическую структуру вещества) лишь частично. Для описания структуры необходимо знать координаты вершин полиэдров, к которым «привязаны» атомы, федоровские же группы — набор матриц поворотов и сопряженных с поворотами переносов — координаты дать не могут. Поэтому разные разбиения (разные структуры) могут иметь одну и ту же федоровскую группу. В подавляющем числе металлов атомы (положительные ионы) находятся в вершинах некоторых из 14 возможных решеток Бравэ, и этот частный случай в течение многих десятилетий создавал иллюзию полного описания структур. Неслучайно важнейшее в кристаллохимии понятие структурного типа до сих пор не имеет строгого определения, а характеризуется набором атрибутов (пространственная группа, правильная система точек, размеры и форма элементарной ячейки, химическая формула). По умолчанию первичной в структуре считается бесконечная решетка, некое подобие многоквартирного дома, где в одинаковых однокомнатных квартирах располагается один и тот же набор мебели. Вот этот набор в традиционной кристаллографии ничем не определяется, ниоткуда не следует. Сама же квартира — элементарная ячейка — выбирается бесконечным числом способов, что ограничивает возможность этого понятия для построения физических теорий явлений в кристаллах. Но раз нет описания структуры, нет и описания ее превращения в другую структуру (полиморфного превращения). Значит, нельзя строго рассмотреть такое практически важное явление, как закалка стали: упрочнение стали (сплава желе-

за с углеродом) основано на переходе высокотемпературной модификации железа (с гранецентрированной кубической решеткой) в низкотемпературную модификацию (с объемноцентрированной кубической решеткой), где растворимость углерода намного ниже. Известны попытки создать симметричную теорию полиморфных превращений на основе соотношений группа-подгруппа [3]: группы симметрий фаз-партнеров по фазовому превращению являются подгруппами симметрии некоторой общей для них «высшей» прафазы (праматери). Проще говоря, превращение можно осуществить некоторой деформацией элементарной ячейки, например, куб слегка сжать или растянуть вдоль одного из ребер или диагонали и т.д. Так квадратные грани куба (четыре или все шесть) становятся прямоугольниками, ромбами или параллелограммами, и все это хорошо согласуется с экспериментом. Однако в кобальте и титане происходят превращения между кубической и гексагональными модификациями, а в классической кристаллографии квадрат можно деформировать в ромб или прямоугольник, но не в треугольник. Как быть в этом случае?

Новый подход

Из-за указанного фундаментального ограничения опирающейся на федоровские группы традиционной кристаллографии (неполного описания симметрии структуры) стали пытаться расширить ее симметричный базис. Пространственные группы — лишь одно из структурных приложений алгебраической геометрии, раздела математики, который решает геометрические задачи алгебраическими методами, естественно обратиться и к другим. Упрощая (и не искажая), можно сказать, что, поскольку геометрический объект представим аналитической функцией, симметричные преоб-

разования пространства можно описывать на языке решения алгебраических уравнений разных степеней. Решения этих уравнений (корни) дадут компоненты векторов, а концы векторов (координаты) будут соответствовать позициям атомов в структуре. Например, плоскости зеркального отражения, как и всякой плоскости, соответствует уравнение первой степени. Последовательное действие двух зеркальных плоскостей, образующих между собой некоторый угол α , называют произведением* этих плоскостей, для такой операции мы получаем уже квадратное уравнение, а сама она тождественна повороту на угол 2α . Понятно, что при описании результата действия нескольких плоскостей мы столкнемся с уравнениями более высоких степеней; нахождение их решений основано на перестановках коэффициентов уравнения. Это приводит нас к группам перестановок, которые могут быть и некристаллографическими. В традиционной кристаллографии допустимы повороты лишь на углы, совместимые с бесконечной решеткой, т.е. на 180, 120, 90 и 60 градусов. Некристаллографические перестановки могут осуществлять повороты на другие углы.

Аппарат алгебраической геометрии позволяет отобразить симметрию и конечных, и бесконечных систем точек и, следовательно, разработать симметричный аппарат для описания не только кристаллической структуры (структурных типов), но и для теории дефектов кристаллического строения и структурных фазовых переходов.

Конечно, кристаллографические группы — частный случай общей теории групп, и их можно рассматривать как группы перестановок. Например, если пронумеровать вершины равностороннего треугольника в порядке 1, 2, 3, его вращения вокруг центра на 120° будут соответствовать циклическим перестановкам вершин $123 \rightarrow 231 \rightarrow 312 \rightarrow 123$. Но расстояния между вершинами треугольника останутся неизменными — кристаллографические группы рассматривают только движения, сохраняющие расстояния между точками («жесткие движения»). Это важнейшее ограничение можно проиллюстрировать на примере куба, у которого, как известно, восемь вершин. Точечная кристаллографическая группа — набор поворотов и отражений, оставляющих неподвижной хотя бы одну точку, «видит» у этого полиэдра 48 элементов симметрии (48 матриц 3×3), а с учетом всех перестановок число элементов симметрии равно $8! = 40\,320$. Это, конечно, непрактично большое число для отображения симметрии структуры и поиска возможных превращений, но теория указывает путь выхода из этого безбрежного моря — надо рассматривать некристаллографические группы с гораздо меньшим коли-

* Последовательное действие элементов симметрии называют произведением условно, в другой формулировке теории групп его называют сложением.

чеством перестановок. Эти группы для описания реальных структур и их превращений как раз очень практичны (содержат вполне обозримое число элементов).

Французский математик Эварист Галуа в 1832 г. в письме перед смертельной для него дуэлью выделил четыре особые группы, состоящие из 12, 60, 336 и 660 матриц. Только одна из этих групп кристаллографическая, это группа поворотов тетраэдра из 12 матриц. Их можно использовать для описания как структур, так и превращения одной структуры в другую. Галуа искал общее решение уравнений любой степени n , которое определяется комбинацией численных коэффициентов уравнения. Чисел бесконечно много, соответственно бесконечно много их комбинаций, среди которых нужно было выделить те, что допускают решение уравнения. Галуа решил проблему необозримости бесконечного числового ряда очень простым способом: он предложил рассматривать не сами члены ряда, а остатки от их деления на некоторые простые числа, в частности, на 2, 3, 5, 7 и 11. Теперь алгебраическая конструкция, представляющая собой множество всех остатков 0, 1, ... $p-1$ от деления натуральных чисел на простое число p , и законы сложения и умножения по модулю p , введенные для этого множества, называется полем Галуа $GF(p)$ порядка p [4]. При этом два числа, отличающиеся на величину p , считаются равными по модулю p ; например, 1 и 12 по модулю 11 равны. Минимальное поле Галуа порядка $p = 2$ состоит из 0 и 1.

Сначала мы покажем, как некоторые из этих конструкций можно использовать для описания структур, зайдя с «обратной стороны»: не будем записывать мебель в заранее заданные квартиры, а рассмотрим, какие кластеры из атомов (ионов) находятся в нашем распоряжении (это «мебель») и что из них будет складываться при объединении, как в детском конструкторе или в пазлах. Получится при сборке такого пазла кристаллографический дальний порядок (т.е. трехмерное периодическое чередование кластеров или их объединений, которое можно разрезать на повторяющиеся «квартиры») или не получится, нас будет интересовать во вторую очередь.

Складываем «пазлы» из тетраэдров

В качестве стартовой строительной единицы естественно рассмотреть тетраэдр, которому соответствует разбиение сферы на четыре треугольника (рис.2,а). Здесь каждую из четырех вершин связывают со всеми остальными одинаковые по длине непересекающиеся отрезки, поэтому, если каждая вершина — центр атома (иона), плотность упаковки вещества в таком изолированном тетраэдрическом атомном кластере составит 89%, что больше плотнейшей кристаллической (74%). Прикрепив к любой из граней первого тетраэдра второй, по-

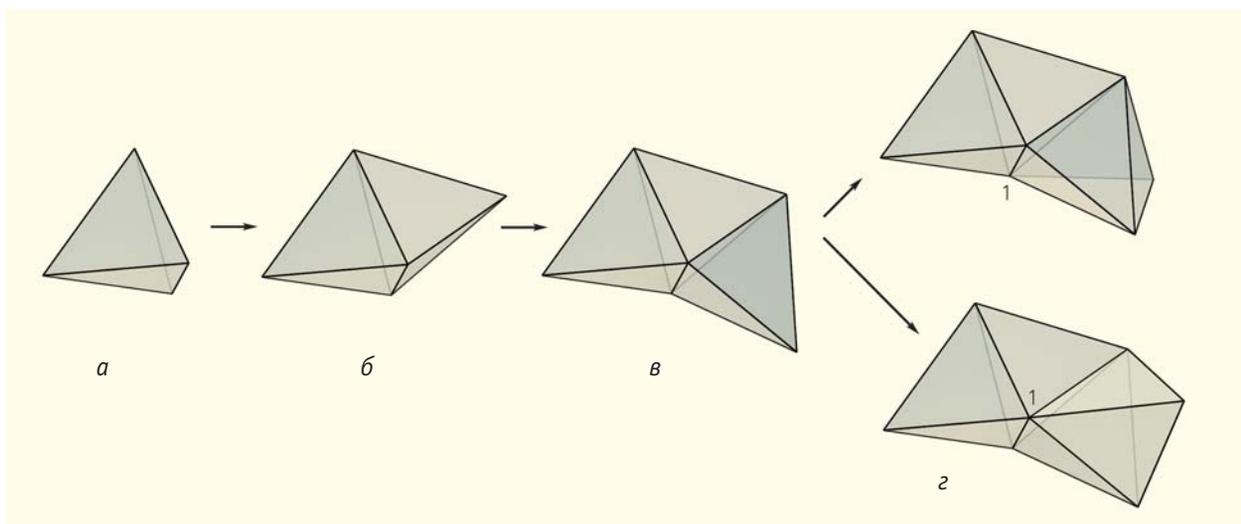


Рис.2. Объединение тетраэдра (а) с ему подобными по граням порождает фигуры с пятью (б), шестью (в) и семью (г) вершинами. Варианты объединения начинаются лишь с семи вершин: возможны левая (вверху) и правая (внизу) фигуры. Соответственно меняется положение точки 1, общей для четырех тетраэдров. В обоих случаях четвертый тетраэдр присоединяется к граням, которые не содержат ребра, общего для трех тетраэдров.

лучим конструкцию (бипирамиду), содержащую пять вершин (рис.2,б). Но для числа вершин 5 нет симметричной конструкции, отображающей два правильных тетраэдра с общей гранью как единый объект, здесь есть зеркальная плоскость симметрии (общая грань) и перпендикулярная этому зеркалу поворотная ось симметрии третьего порядка. Если нарушать условия равнобедренности, раздвигая две вершины, находящиеся на общей оси симметрии фигуры, набор элементов симметрии фигуры (группа симметрии) не изменится (зеркало и поперечная ему тройная ось), хотя структура станет другой. Эти элементы отображает симметрию лишь частично, они не различают всех тригональных бипирамид, среди которых есть особый случай равнобедренных тетраэдров с общей гранью. Прикрепление еще одного тетраэдра порождает шестивершинную фигуру из трех тетраэдров (рис.2,в), но имевшуюся симметрию разрушает: зеркальная плоскость изменила положение (содержит общее ребро трех тетраэдров), поворотной оси теперь нет. Когда же мы добавим седьмую вершину (четвертый тетраэдр, рис.2,г), скачком возникает некристаллографическая симметрия, т.е. симметрия, не сохраняющая решетку. Совместимость с решеткой характеризуется определенным разбиением сферы.

Сфера — самая симметричная фигура. Через ее центр проходит бесконечное число поворотных осей симметрии: сфера совмещается с собой при повороте относительно центра на любой угол. Симметрия показанных на рис.1 правильных полиэдров определяется разбиением сферы вершинами полиэдров (центрами каменных шариков на рис.1) на равные части, в котором каждая часть одинаково окружена такими же соседними (пра-

вильное разбиение). Это получается только для треугольников, квадратов и пятиугольников. Фуллерены и нанотрубки — графитовые (шестиугольные) сетки — заставили думать о симметрии разбиения поверхности на шестиугольники. Поскольку правильно разбить сферу на шестиугольники нельзя, сферическая молекула фуллерена C_{60} включает 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Однако на шестиугольники правильно разбивается помимо плоскости (структура графита) еще и поверхность тора (бублика). Для тора такое разбиение состоит минимально из семи шестиугольников, имея 14 вершин, 21 одно ребро и обладая группой симметрии из некристаллографического числа 42 элементов (подгруппа одной из упомянутых выше групп, выделенных Галуа). Это число гораздо меньше, чем число 14!. Шестиугольники графита обусловлены направленностью химических связей отдельного атома углерода. Нас в первую очередь интересуют металлические структуры, когда валентные усилия единичного иона равномерно распределены по сфере, что ближе к разбиению тора на треугольники. Поставим в центре каждого шестиугольника точку, соединим эти точки кратчайшими линиями на поверхности (геодезическими линиями) и отбросим вершины исходных шестиугольников. Полученное правильное разбиение тора на треугольники называется дуальным по отношению к исходному и имеет ту же группу симметрии. У дуальных фигур число ребер одинаково, а число вершин одной фигуры равно числу граней другой. Взаимно дуальны также пары куб-октаэдр и икосаэдр-додекаэдр. Соответственно, в полученном нами правильном разбиении тора на треугольники имеется 7 вершин и 14 треугольников, и каждая вершина,

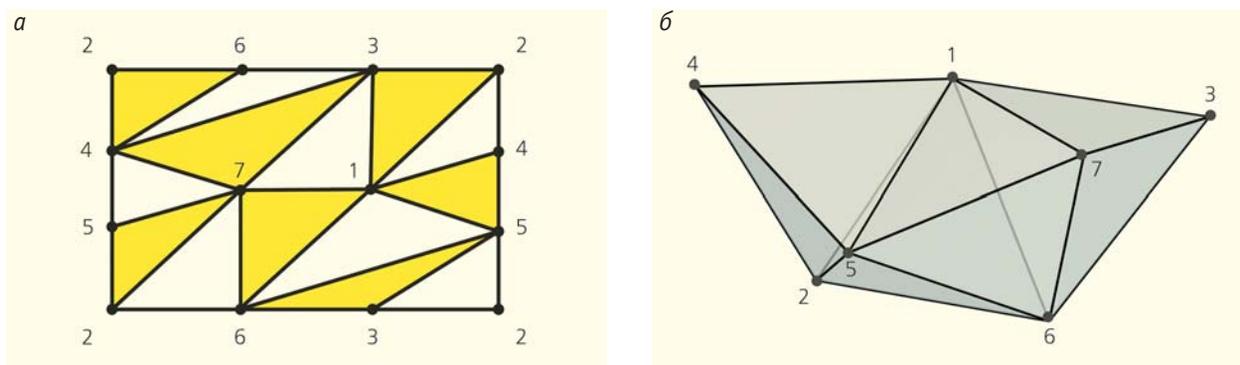


Рис.3. Симметрия поля Галуа минимального порядка $p = 2$ порождает новую симметрию: на поверхности тора семь вершин располагаются так, что каждая точка связана со всеми остальными шестью равными непересекающимися отрезками кривых (а). Окрашенные треугольники определяют все точки разбиения тора. Разрез тора по малой окружности (точки 2, 4, 5) и выпрямление дают цилиндр, разрез которого по образующей (точки 2, 3, 6) порождает показанный прямоугольник. Точки с одинаковыми номерами на разных сторонах разреза на торе тождественны, соответственно, легко убедиться, что каждая из семи точек связана с остальными шестью. Наложение условия равносторонности на расстояния между точками позволяет собрать семивершинник из четырех тетраэдров с общей вершиной 1 (б).

как и в тетраэдре, связана с шестью остальными равными непересекающимися отрезками.

На рис.3,а показана развертка триангулированной (разделенной на треугольники) поверхности тора семью равноотстоящими друг от друга точками (стороны прямоугольника — края двух разрезов тора). Каждой вершине разбиения присвоен номер. Номера вершин от 1 до 7 разбиты на тройки в соответствии с нумерацией вершин 14 треугольников, поэтому разбиение 7 чисел на тройки перестает быть произвольным, оно определяется симметрией разбиения тора на треугольники. Чтобы задать данный вариант нумерации вершин 14 треугольников, достаточно выделить только семь троек. Это похоже на разбиение обычной шахматной доски: нам достаточно определить вершины квадратов только одного цвета, тем самым устанавливаются и вершины квадратов другого цвета. Показанное на рис.3 разбиение на 14 фигур можно считать треугольной шахматной доской, и, определив треугольники через один (т.е. взяв только 7 троек), мы определим все 14. Любая пара треугольников из выделенной семерки (на рис.3,а они окрашены) имеет лишь одну общую вершину, и каждая вершина принадлежит трем соседям. Тогда симметрии полученного разбиения однозначно соответствует симметрия перестановок из семи чисел по три, когда каждое число принадлежит трем тройкам, каждые две тройки имеют только одно общее число, каж-

дая пара чисел принадлежит только одной тройке — все это хорошо видно на рис.3,а. Описанная здесь симметрия определяется законами сложения и умножения чисел минимального поля Галуа, когда $p = 2$. Показать это можно следующим образом.

Нумерация вершин треугольного разбиения тора с рис.3,а произвольна, ее можно менять, но не любым образом, а только в соответствии с перечисленными выше симметричными соотношениями. Мы можем обозначить каждый треугольник семизначными номерами: 1230000, 1004500, 1000067, 0204060, 0200507, 0034007, 0030560, где отличные от нуля цифры означают номера вершин, принадлежащих данному треугольнику. Если представить нумерацию вершин разбиения в виде таблицы кодировки номеров вершин (рис.4), сра-

а							б						
●	●	●					●	●	●				
●			●	●					●	●	●		
●					●	●			●			●	●
	●		●		●			●		●		●	
	●			●		●		●			●		●
		●	●			●	●			●			●
		●		●	●		●				●	●	
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7

Рис.4. Таблица кодировки вершин треугольников правильного разбиения тора с рис.3,а (а). Номер столбца показывает номер вершины, значки в каждой строке указывают номера вершин, принадлежащих данному треугольнику. Взаимная перестановка номеров 1 и 3 меняет всю таблицу, т.е. меняет номера вершин в треугольниках разбиения (б).

зу станут видны перечисленные симметричные соотношения и возможные перестановки номеров. В этой таблице каждый столбец соответствует номеру вершины на рис.3, а в каждой строке значки указывают номера вершин одного из семи треугольников.

Теперь просто «глазами» видно, что любая вершина принадлежит трем треугольникам (в каждом столбце только три знака) и любые две строки пересекаются по одному столбцу (любые два треугольника имеют общую вершину). Смене нумерации вершин соответствует перестановка столбцов. Например, если сменить номер 1 на номер 3 и наоборот, мы должны будем переставить столбцы 1 и 3, и в соответствии с этой перестановкой поменяются номера вершин, входящих в треугольники (рис.4,б).

Таблицу на рис.4,а мы построили, глядя на чертеж разбиения тора на рис.3, но ее можно составить и без чертежа, поскольку такое разбиение семи символов на семь троек однозначно определяется минимальным полем Гауа порядка 2. Поле Гауа, как было сказано, включает два числа 0 и 1 и законы их сложения и умножения по модулю 2 (показаны в виде таблиц на рис.5). Видно, что таблица сложения разбивается на две диагонали, образованные соответственно нулями и единицами. Таблица сложения кодируется двумя таблицами, где вместо нуля и единицы ставится единый значок (рис.5,б).

Вот уже эти маленькие таблички с количеством ячеек 2×2 складываются в общую таблицу 7×7

ячеек (рис.4,а). «Юго-восточная» часть таблицы на рис.4,а размером 4×4 ячейки складывается так: вместо каждого нуля таблицы умножения ставится вся кодированная ячейка нулей 2×2 на рис.5,б, вместо единственной единицы таблицы умножения ставится вся кодированная ячейка единиц 2×2. Остальные знаки таблицы 7×7 ставятся в соответствии с некоторыми теоремами конечных геометрий [5]. Собственно, и сборка «юго-восточного квадрата» 4×4, описанная здесь как инструкция к детскому конструктору, — продукт цепочки теорем [5].

Такие таблицы называются таблицами инцидентности (принадлежности) числа к определенной тройке, а поставленные нами в ячейках значки — знаками инцидентности данной точки (номера столбца) прямой (номер строки). Прямая в данном случае может быть и ломаной, в нашем случае это треугольник. Таблицы инцидентности широко используются в разделе математики «конечные геометрии» [5], рассматривающем особые взаимные расположения точек и прямых (конфигурации). На самом деле использованное здесь правильное треугольное разбиение поверхности тора было найдено именно в форме таблицы инцидентности, а уже по ней построен чертеж. Конечные геометрии обобщают обычные многоугольники и многогранники: треугольник можно рассматривать как конфигурацию из трех точек и трех прямых, когда через каждую точку проходят две прямые и на каждой прямой лежат две точки. Такое обобщение позволяет рассматривать точки не только на сфере, но и, например, на торе, что мы и использовали.

Число вершин нашего симметричного разбиения (некристаллографического) задается числом элементов p поля Гауа через соотношение $N = p^2 + p + 1$, что и дает 7 при $p = 2$. Тор — это сфера с ручкой (можно сравнить ее с гирей цирковых силачей — в пределе шарообразная часть гири сдвигается до состояния ручки и две слитые вместе ручки сложатся в бублик-тор). Оторвав ручку, получим сферу и от правильного семивершинного разбиения тора на 14 треугольников с 21 ребром перейдем к неправильному семивершинному разбиению сферы на 10 треугольников с 15 ребрами. При этом выполняются соотношения Эйлера, связывающие числа вершин, ребер и граней разбиений: $7 - 21 + 14 = 0$ для тора и $7 - 15 + 10 = 2$ для сферы. Эти 10 треугольников и определяют семивершинное объединение четырех правильных тетраэдров с общей вершиной, показанное на рис.2,г. Именно связь данного семивершинника с минимальным полем Гауа порядка 2 позволяет считать его элементарной строительной единицей всех тетраэдрических, т.е. металлоподобных, структур. Надо заметить, что семивершинная фигура на рис.2,г обладает хиральностью (может быть левой или правой). Мы можем собирать бесконечные структуры по единому закону,

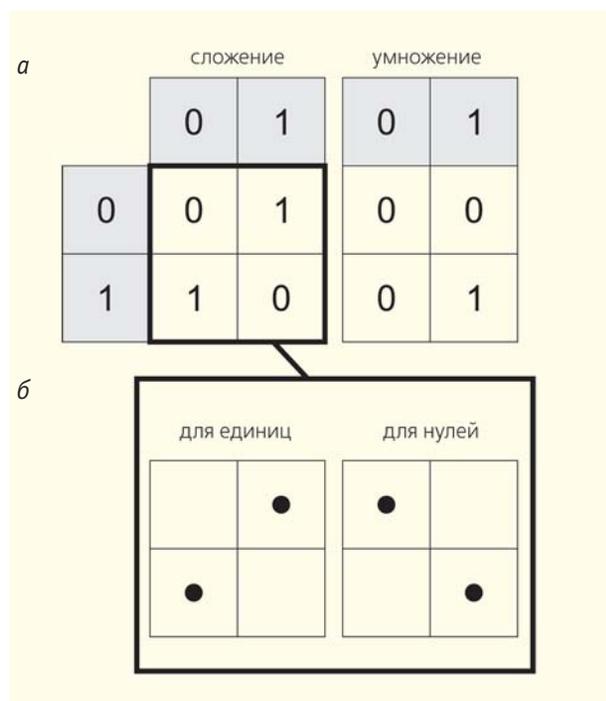


Рис.5. Таблицы сложения и умножения поля Гауа порядка 2 (а) и кодировка таблицы сложения (б).

объединяя семивершинники одной хиральности (правый с правым или левый с левым) по единственной свободной грани, не содержащей общей для четырех тетраэдров вершины 1. Соединив при этих условиях два семивершинных объединения тетраэдров, получим 11-вершинную спиральную упаковку восьми правильных тетраэдров (рис.6). Она может быть продолжена в обе стороны до бесконечности, будучи при этом непериодической: ни один из атомов вдоль оси спирали не займет положения точно над первым атомом. Тетраспираль на рис.6 служит примером некристаллографического дальнего порядка, который, в противоположность кристаллографическому, реализуется лишь в одном направлении. Можно продолжить заполнение пространства тетраэдрами, присоединив два тетраэдра по незанятым граням, сходящимся в общей точке 1 (рис.7,а). Правда, мы тут же сталкиваемся с проблемой: физический принцип минимума энергии не может преодолеть геометрического ограничения — когда двугранный угол тетраэдра (70.53°) не равен $2\pi/5$, пять правильных тетраэдров с общим ребром оставляют щель и кристалла с минимумом энергии межатомного взаимодействия не получается.

Оставшуюся щель можно закрыть деформацией ребер тетраэдров, как это происходит в металлических сплавах, когда некоторые вершины заселяются атомами другой химической природы, т.е. другого диаметра. Именно поэтому во многих металлических сплавах кристаллическая структура содержит в качестве строительных единиц икосаэдры (рис.7,б), которые порождаются объединением у общего ребра по пять тетраэдров, соответственно по 20 тетраэдров у одной общей вершины. Надо отметить, что изображенный на рис.7,б икосаэдр правильный, т.е. имеет 20 правильных треугольных граней, по пять вокруг каждой вершины. Но собран он из неправильных тетраэдров, поскольку общая (центральная) вершина может быть заселена лишь сферой с диаметром на 10% меньшим, чем сферы, заселяющие 20 вершин икосаэдра. Поэтому в металлических сплавах в центре или в вершинах икосаэдра обычно размещается атом другого сорта, например в химических (интерметаллических) соединениях типа Nb_3Sn , Al_3W (Sn и W центре), иногда атомы дру-

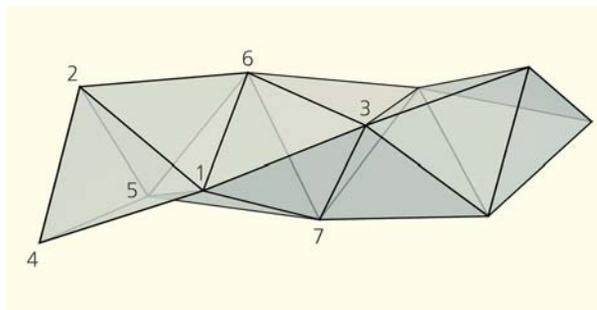


Рис.6. Присоединение к грани 3-6-7 тетраэдрического семивершинника второго такого же порождает спиральную укладку 8 тетраэдров с 11 вершинами. Эта укладка может быть продолжена в обе стороны до бесконечности (спираль Бьёрдийка—Кокстера), при этом ни одна вершина вдоль оси спирали не окажется точно над первой. В четырехмерном политопе из тетраэдров эта спираль обладает симметрией дробной оси $30/11$ и замыкается в петлю.

го сорта частично заселяют вершины икосаэдра, как в $MgCu_2$, $MgZn_2$ (так называемые фазы Лавеса) [6].

Мы же хотим определить возможности объединения правильных тетраэдров (с вершинами, заселенными атомами одного сорта), и выяснить, какие структуры при этом получаются.

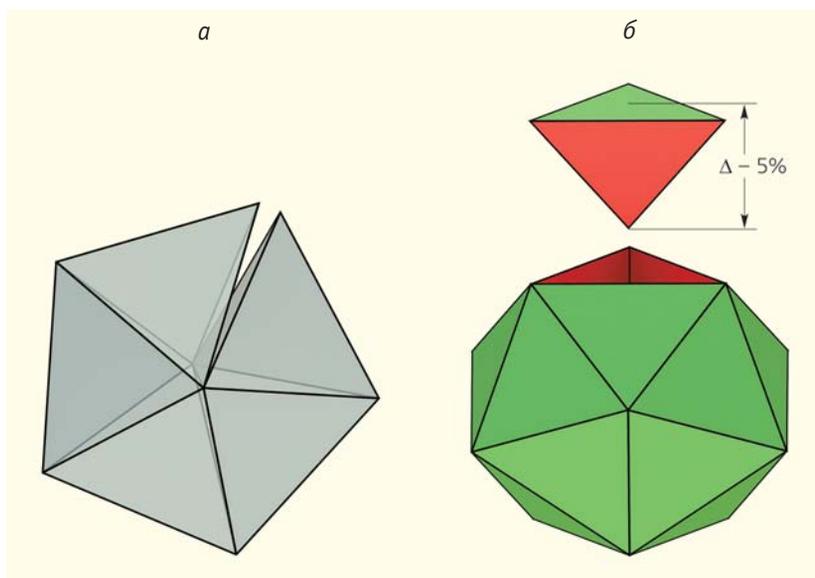


Рис.7. При сборке пяти тетраэдров вокруг общего ребра (а — вариант, не использованный на рис.2) остается зазор в 7.35° , поскольку угол между гранями тетраэдра не равен 72° . Сборка кристалла при условии минимума энергии межатомного взаимодействия невозможна в принципе из-за метрики нашего пространства (теоремы Пифагора). Правильный икосаэдр (б), собранный из равноресных треугольников (по пять в каждой вершине), можно разделить на 20 тетраэдров с общей вершиной в центре икосаэдра (в центре сферы, на которой располагаются все вершины правильного икосаэдра). Эти 20 тетраэдров неправильные (неравноресные): на рисунке вершина правильного внутреннего тетраэдра не совпадает с центром икосаэдра.

Поднимаемся в четвертое измерение

Заполнить плоскость правильными пятиугольниками нельзя, поскольку три пятиугольника с общей вершиной оставляют щель с углом 36° (рис.8,а). Однако, если выйти из плоскости, т.е. повысить размерность пространства с двух до трех, из плоской развертки пятиугольника при вращении каждой грани (куска плоскости) вокруг ребра получится трехмерное платоново тело — додекаэдр, в котором пятиугольники уложены без зазоров (рис.8,б).

Повысим размерность пространства на единицу еще раз — сделаем его четырехмерным. Тогда можно кусок трехмерного пространства повернуть, не деформируя ребра тетраэдров, заполнить щель и получить укладку правильных тетраэдров, подобно предыдущему примеру с вращением части плоскости при получении додекаэдра. Поэтому с 80-х годов прошлого века для описания атомной структуры конденсированных фаз стали использовать особые конструкции алгебраической геометрии — четырехмерные полиэдры, называемые политопами (от греч. «многоточечники») [7, 8]. В политопной концепции первична сборка трехмерных полиэдров (атомных кластеров), при этом бесконечная трехмерно периодическая ре-

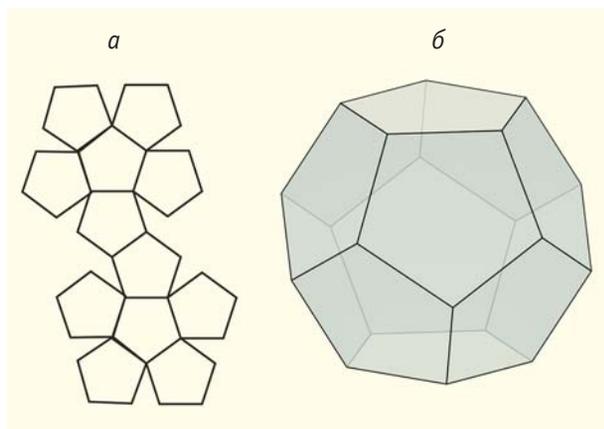


Рис.8. Из двумерной плоскости вырезаем 12 пятиугольных кусков (а), вращаем эти куски вокруг общего ребра, используя третье измерение, т.е. выходим из двумерного пространства, закрываем зазоры между пятиугольниками и получаем замкнутую фигуру из правильных (равноресных) пятиугольников без зазоров — додекаэдр (12-гранник) с 20 вершинами на сфере (б). У этого платонова тела столько же вершин, сколько граней у икосаэдра (рис.7), и столько же граней, сколько вершин у икосаэдра (дуальные фигуры). Подобно этой сборке, зазоры между первым и пятым тетраэдрами на рис.7 можно закрыть, вращая кусок трехмерного пространства относительно общей плоскости, такое вращение возможно при наличии дополнительного, т.е. четвертого, измерения. При повороте зазор закрывается без нарушения равноресности, все тетраэдры остаются правильными.

сетка может возникнуть, а может и нет. Все полиэдры (многогранники) образованы плоскими фигурами — многоугольниками (полигонами), объединенными по ребрам. Подобно этому, правильные политопы сложены объединением правильных трехмерных полиэдров по общим граням [7]. Правильный тетраэдр порождает три политопа (соответственно, по три, четыре или пять тетраэдров вокруг общего ребра), октаэдр, куб и додекаэдр — по одному, поэтому правильных политопов не пять, а шесть. Политопы можно изобразить в виде трехмерных проекций, на рис.9,а показана аксонометрическая проекция четырехмерного куба. Хорошо видно, что он состоит из восьми кубов, два из них представлены неискаженными кубами разного размера, у остальных шести по четыре грани при проектировании исказились до трапеций. Вершины всех правильных политопов принадлежат трехмерной сфере, которая может существовать в пространстве с размерностью не менее четырех, подобно пустой двумерной сфере, существующей в трех- (или более) мерном пространстве. На рис.9,б показана трехмерная проекция трехмерной сферы. Видно, что это объединение коаксиальных торов.

При сборке правильных тетраэдров по пять вокруг общего ребра получается четырехмерный аналог икосаэдра, имеющий 120 вершин, принадлежащих 600 правильным тетраэдрам. Он особенно важен для описания металлических структур, составленных из тетраэдров. Надо обратить внимание, что каждая из 120 вершин служит центром правильного икосаэдра. Собирая этот политоп из правильных тетраэдров, мы далеко от симметричных конструкций минимального поля Гаула ($p = 2$) не ушли. Семивершинник из четырех тетраэдров, порожденный этой конструкцией, можно объединить с еще четырьмя такими же вдоль оси этой спиральной упаковки и получить правильный икосаэдр с рис.7,б. Общая точка четырех тетраэдров каждого семивершинника становится общим центром икосаэдра (в трехмерном пространстве тетраэдры деформируются). Если сборку выполнить в четырехмерном пространстве, этот икосаэдр будет объединять 20 правильных тетраэдров. Можно сказать, что икосаэдр разделяется на пять тетраэдрических семивершинников, как апельсин на дольки. Как говорилось, семивершинник можно продолжать вдоль его оси в обе стороны, но в пространстве трехмерной сферы этот процесс не будет бесконечным, поскольку вершины политопа располагаются на ней и исходная грань первого тетраэдра совпадет с последней гранью 30-го тетраэдра, т.е. спиральная упаковка тетраэдров, или тетра-спираль, замкнется. При этом все 30 вершин такой замкнутой равноресной тетра-спирали будут размещены на поверхности тора, а все 120 вершин четырехмерного аналога икосаэдра распределяются по четырем таким торам.

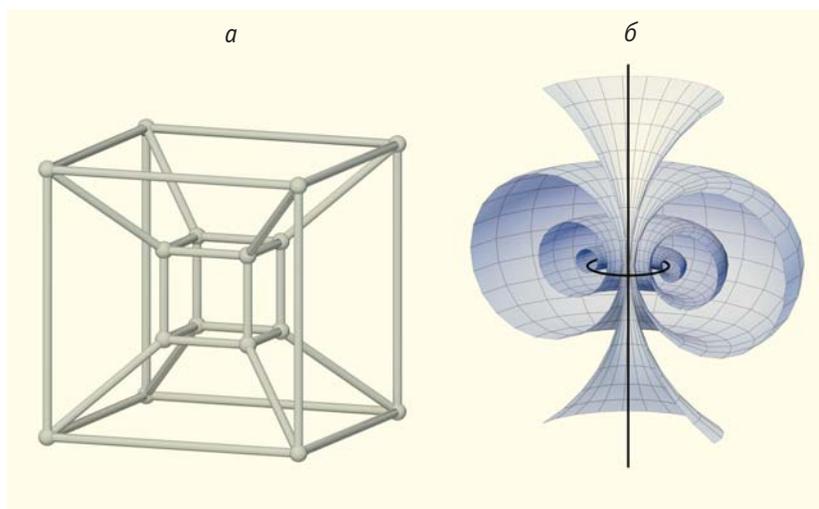


Рис.9. При объединении трех кубов вокруг общего ребра остается зазор в 90° . При наличии четвертого измерения этот зазор закрывается поворотом куска трехмерного пространства и образуется четырехмерный куб (а). Это четырехмерное платоново тело имеет 16 вершин и собрано из 8 кубов. Два concentрических куба (большой и малый в центре) при проектировании сохранили равносторонность, остальные шесть видны у нас в трехмерном пространстве с искажениями четырех боковых граней до трапеций. У каждого ребра объединены по три куба, в четырехмерном пространстве все кубы правильные, их вершины принадлежат трехмерной сфере. При проектировании трехмерной сферы из четырехмерного пространства в трехмерное (б) видно, что это соединение коаксиальных торов.

Новые симметрии

Показанные спиральные упаковки тетраэдров возникают благодаря элементам симметрии политопа, которые теория кристаллографических групп «не видит» (пропускает). Так, для политопов наряду с обычными кристаллографическими поворотными осями порядков $n = 2, 3, 4$ и 6 допустимы и нецелочисленные винтовые поворотные оси порядков $n = p/q$, где p, q — взаимно простые числа. Эти оси описывают симметрию укладки шаров одинакового диаметра в одномерные спиральные цепочки: поворот на угол $360 \cdot q/p$ и сдвиг вдоль этой оси. Показанная выше сборка спирали из тетраэдрических семивершинников соответствует винтовой поворотной оси $30/11$ четырехмерного аналога икосаэдра. Соответствующий угол поворота равен в политопе $360 \cdot 11/30 = 132^\circ$, а два таких последовательных поворота реализуют вращение на 264° или на 96° в другую сторону. Конечно, 96° — «некристаллографический» угол поворота (несовместимый с трехмерной периодичностью), и вся бесконечная спиральная упаковка состоит из правильных тетраэдров, «извлеченных» из четырехмерного политопа, что тоже не годится для кристалла. Но незначительной деформацией ребер тетраэдров этот угол можно изменить до «кристаллографического», в 90° . Например, можно нарушить равносторонность тетраэдров в каждом семивершиннике таким образом, чтобы пер-

вый и третий тетраэдры оказались относительно друг друга в зеркальном положении и при этом сохранили равносторонность (рис.10,а). Тогда каждая пара зеркально сопряженных тетраэдров в цепочках на рис.10,б дополняется октаэдром, и мы получаем спиральную укладку октаэдров (рис.10,в). Если размножить эти спиральные упаковки октаэдров трансляциями по какой-либо двумерной решетке, например по квадратной (рис.10,б), получим трехмерно-периодическую кристаллическую структуру. Именно такая спираль кислородных октаэдров образует кристаллическую структуру анатаза (TiO_2). Оказалось, что совокупность всех вершин бесконечной гранецентрированной кубической решетки из атомов одного сорта (рис.10,г) тоже разбивается на такие октаэдрические спирали, не имеющие общих вершин. Мы видим, что даже базовая для кристаллографии трехмерно-периодическая кубическая плотнейшая упаковка — гранецентрированная кубическая решетка — определяется подструктурой четырехмерного аналога икосаэдра (рис.7).

Другой набор деформаций ребер этой тетраэдрической спирали позволяет размножить ее трансляциями по двумерной квадратной решетке, и мы получаем кристаллическую структуру соединения BaCd_{11} , в которой параллельные спиральные упаковки кадмиевых тетраэдров ориентированы вдоль тетрагональной оси решетки. Эксперимент показывает, что тетраспираль можно транслировать не только по двумерной, но и по трехмерной кубической решетке, и тогда воспроизводится структура кубической β -модификации марганца. В данном случае необходимые деформации ребер достигаются заселением вершин тетраэдров ионами марганца разной валентности в отношении 12:8 (20 атомов на элементарную ячейку). Фактически это химическое интерметаллическое соединение двух марганцев разной валентности $\text{Mn(I)}_2\text{Mn(II)}_8$. Упаковка тетраэдрических спиралей вдоль трех направлений, перпендикулярных граням куба в структуре β -модификации марганца (с пересечением по общим тетраэдрам), приводит к дополнению незанятых граней до полного икосаэдра, и мы в этой структуре можем выделить также спиральную упаковку икосаэдров. Разумеется, в реальной структуре эти икосаэдры неправильные: ребра имеют разную длину, поскольку вершины икосаэдра заняты иона-

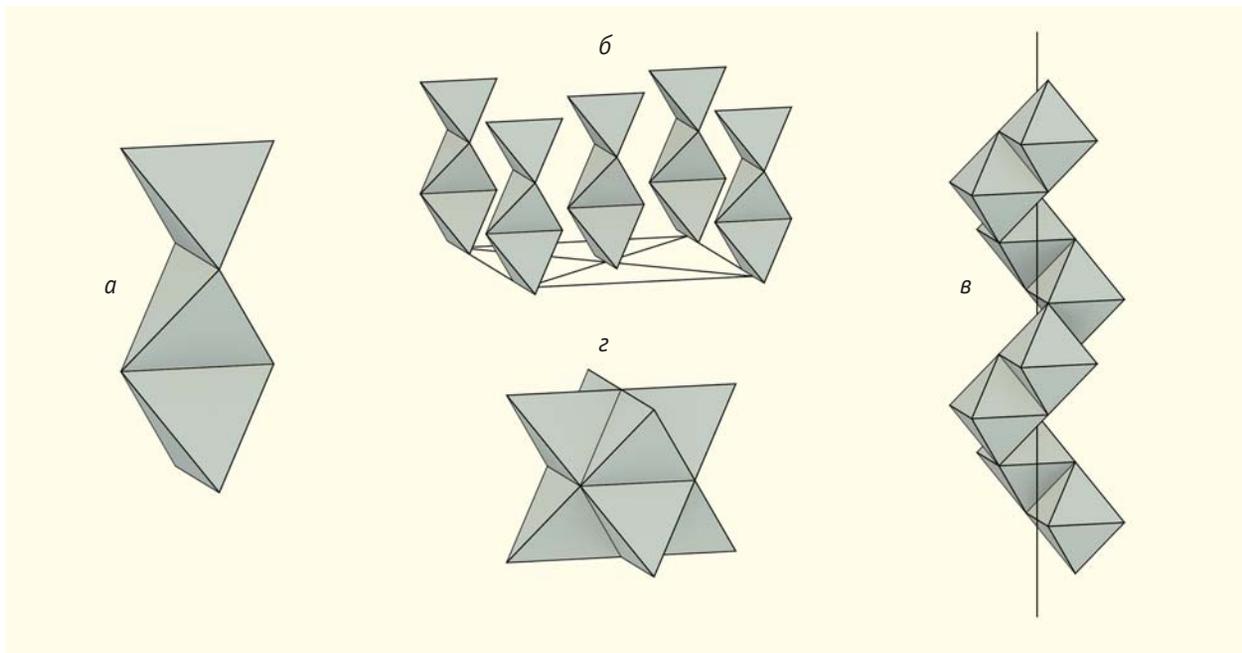


Рис.10. Растягивая свободное ребро каждого четного тетраэдра в цепочке на рис.3, переводим нечетные тетраэдры с общим ребром во взаимно-зеркальное положение (а). Эти цепочки можно размножить по двумерной решетке центрированных квадратов (б). Углубление между двумя тетраэдрами заполняется без зазоров октаэдром, что порождает спираль из октаэдров (в). На такие непересекающиеся (не имеющие общих вершин) спирали может быть разбита кубическая гранецентрированная упаковка (г), в которой на каждой грани каждого октаэдра стоит тетраэдр.

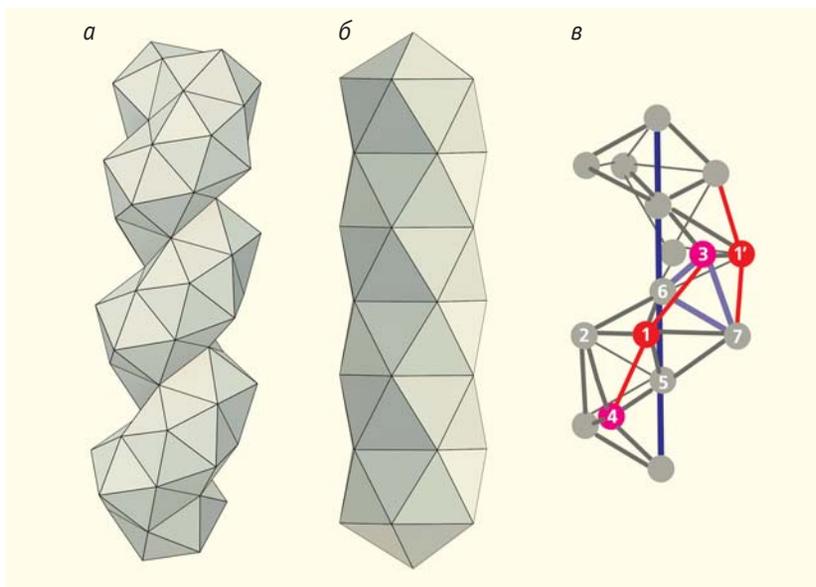


Рис.11. Поместив в каждую вторую вершину спирали 30/11 на рис.3 центр правильного икосаэдра, получим спиральную укладку икосаэдров (а). Последовательность всех четных (нечетных) вершин спирали 30/11 соответствует спирали 15/4, их в спирали 30/11 две. Вдоль оси 10_1 политопа выделяется прямолинейная укладка икосаэдров (б), из которой можно выделить 40-вершинное объединение правильных тетраэдров с общей винтовой осью $10/3$ (показана синим цветом, в). Эта ось действует на семивершинник с общей для четырех тетраэдров вершиной 1, переводя его в следующий семивершинник с общей вершиной $1'$. Два семивершинника объединены по грани 3-6-7.

ми марганца разной валентности. На рис.11 показана сборка спирали из правильных икосаэдров, «извлеченных» из четырехмерного аналога икосаэдра. Как было сказано выше, каждая вершина этого политопа окружена 12 вершинами правильного икосаэдра. Спиральную упаковку икосаэдров на рис.11 можно получить не только достройкой тетраэдрической спирали 30/11, но и воспользовавшись другим элементом симметрии политопа — уже упомянутой поворотной нецелочисленной осью $15/4$. Этой осью связаны между собой каждая вторая вершина спирали 30/11 на рис.4. Естественно, остальные (нечетные) вершины 30/11 также будут связаны осью $15/4$. Спиральная упаковка икосаэдров на рис.11 получается, если каждую вершину спирали $15/4$ назначить центром правильного икосаэдра. Угол поворота оси $15/4$ равен $(360:15) \cdot 4 = 96^\circ$. Деформация ребер превращает эту ось в винтовую ось четвер-

того порядка в кристаллической структуре β -Mn с углом поворота 90° .

Не нужно думать, что кристаллическая структура β -Mn — нечто экзотическое. Во многих нержавеющих жаропрочных сталях в объеме основного металла присутствуют маленькие кристаллы (упрочняющие частицы) именно с такой структурой (так называемые «вторые фазы»), эту структуру имеют также и многие соединения разных металлов, и даже карбиды металлов. Интересно, что такую же икосаэдрическую спираль образуют ионы иода в кубической структуре суперионного проводника $RbAg_4I_5$. Положительные ионы Ag^+ дрейфуют вдоль оси иодной спирали, обеспечивая высокую ионную проводимость этого соединения при комнатной температуре. Геометрическое подобие спиралей в структуре металлических кристаллов и ионного проводника наводит на мысль о том, что геометрия первична в отношении типа кристаллической структуры по сравнению с физической природой химической связи (электронной структурой). На то же указывает структура кристалла твердого кислорода β -O₂ типа A15 (как у сверхпроводника Nb₃Sn). Это удивительное явление: при одних и тех же температуре и давлении электронная плотность у одной части молекул O₂ распределена шарообразно, а у другой — в виде сплюснутых эллипсоидов вращения (приблизительно дисков). Сферические молекулы кислорода выстраиваются в бесконечную кубическую объемноцентрированную решетку (как у вольфрама), а диски укладываются друг на друга в стопки, ориентированные по трем направлениям декартовых осей вдоль граней куба. Мы видим, что распределение электронной плотности подстраивается под законы геометрии (симметрию и строение четырехмерных политопов). Структура типа A15 выводится из четырехмерного аналога икосаэдра выпрямлением его фрагментов (цепочек икосаэдров вдоль определенных осей симметрии политопа) [9]. Хорошо известная структура γ -латуны совпадает по строению с фрагментом трехмерной проекции четырехмерного аналога икосаэдра (пересечение четырех икосаэдров по общему тетраэдру) [10]. Совпадение подструктур кристаллических структур с фрагментами политопов весьма распространено, так как многие из этих структур выводятся из политопной конструкции. На рис.11,б показан другой вариант объединения икосаэдров — в прямолинейную цепочку по общей оси пятого порядка. В четырехмерном политопе это винтовая ось 10-го порядка, и бесконечный икосаэдрический стержень замыкается в тор с 60 вершинами. Разумеется, в трехмерном пространстве этот стержень собирается из неправильных тетраэдров, хотя наружные ребра на поверхности стержня одинаковы. Если мы захотим выделить из этого стержня максимальную упаковку правильных тетраэдров, то получим их 40-вершинное спиральное объединение (рис.11,в). Ось

этого стержня обвивается семивершинниками из рис.2 и 3, объединяемых по общей грани 3-6-7. В данном случае ось 40-вершинника — винтовая ось 10/3, и весь стержень — результат размножения семивершинного объединения четырех тетраэдров этой осью, т.е. поворотом на угол $(360:10) \cdot 3 = 108^\circ$ и смещения вдоль оси.

Показанные на рис.11 конструкции, выделенные в четырехмерном тетраэдрическом политопе, представляют собой шаблоны для построения ряда кристаллических структур неорганических веществ. Мы видим, что использование политопной концепции позволяет математически выводить структурные типы, а не рассматривать их один за другим, как животных в клетках зоопарка. Это относится вообще к структурам конденсированных фаз (кристаллических, некристаллических, жидких). Геометрическая задача проектирования фрагментов политопа эквивалентна задаче проектирования контуров земных континентов на плоскую географическую карту, поскольку вершины политопов расположены на трехмерной сфере. Понятно, что при проектировании к нам, в трехмерное евклидово пространство, кусок четырехмерного политопа надо выпрямлять (как и при построении географических карт), такое выпрямление по Нельсону [11] выполняется введением дисклинаций (дефектов) — дисклинация меняет число ребер, сходящихся в вершине, соответственно меняется кривизна поверхности, на которой располагаются вершины политопа. В икосаэдре все вершины пятикратные (общие для пяти ребер). Уменьшение числа сходящихся в одной вершине ребер до четырех порождает полиэдры Бернала, увеличение до шести — полиэдры Франка—Каспера, т.е. практически все строительные единицы, из которых складывается структура кристаллических неорганических веществ.

Вариант некристаллографического дальнего порядка на рис.6 можно рассматривать как модель строения металлической жидкости и металлических стекол. Будучи сложной только из тетраэдров, эта спираль соответствует плотности упаковки, по крайней мере соизмеримой с кристаллической, что может объяснить высокую относительную плотность металлических жидкостей и металлических стекол (аморфных металлических сплавов) в 71—73% (расчетная плотность хаотической плотной упаковки — в лучшем случае 64—66%). Сейчас известны металлические стекла системы Pd-Cu-P, плотность которых выше плотности соответствующего кристаллического сплава-аналога. Ранее мы применили подобные представления для описания процесса плавления металлов как перехода от кристаллографического (трехмерного) к некристаллографическому (одномерному) дальнему порядку [12]. Оказалось, что такой подход позволяет «из первых принципов» вычислить тепловой эффект плавления металлов в очень хорошем согласии с экспериментом. Появление жидкотекучести при

этом оказывается следствием механической эйлеровой неустойчивости длинных тетраэдрических стержней, а приблизительное сохранение плотности (иногда увеличение) и других физических характеристик при плавлении обусловлено сохранением тетраэдрической упаковки, свойственной металлическому твердому состоянию. Если принять, что металлические жидкости и металлические стекла представляют собой упаковку таких плотных полимерных цепочек, получим естественное объяснение магнитной анизотропии металлических стекол, а также гигантскую магнитострикцию* аморфного металлического сплава TbFe₂, на два-три порядка превышающую магнитострикцию обычных ферромагнетиков.

Итак, определенные кристаллические и некристаллические структуры можно выводить из четырехмерного аналога икосаэдра, вытягивая из него, как прядку, объединения тетраэдров вдоль разных осей симметрии этого политопа, обязательно включая нецелочисленные оси. Объемноцентрированную кубическую кристаллическую структуру (структурный тип вольфрама) можно полу-

* Магнитострикция — удлинение ферромагнитного тела под действием магнитного поля.

чить, выпрямляя другой четырехмерный политоп — собранный объединением октаэдров по три вокруг общего ребра. В этом нетрудно убедиться, разбив структуру вольфрама на октаэдры (деформированные, естественно).

Кристаллографический почерк биополимеров

Расширение симметричного базиса кристаллографии с включением политопной концепции позволило установить закономерности в строении кристаллических структурных типов, а также сформулировать концепцию некристаллографического дальнего порядка, включив тем самым в описываемые кристаллографией объекты металлические жидкости и металлические стекла. Общий вывод возможных нецелочисленных оборотных осей был дан в работе [13]; позднее было показано, что тот же подход позволяет объяснить строение биополимеров типа α -спирали и некоторых видов ДНК [14].

Складывая два тетраэдрических семивершинника по треугольной грани, не содержащей точки 1, мы получили тетраэдрическую спираль на

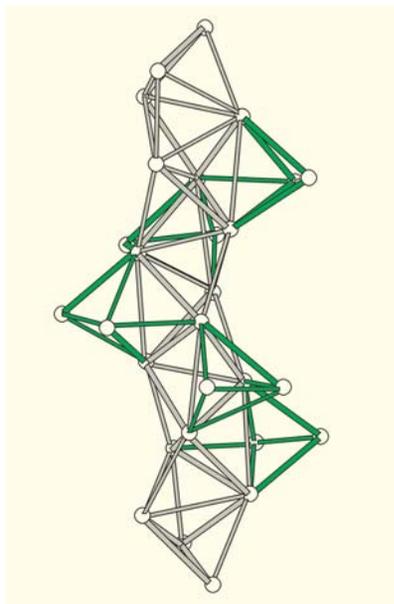


Рис.12. Тетраэдры, граничащие с тетраэдрической спиралью Бьёрдйка—Кокстера (рис.6), образуют обвивающую ее спираль. Дополнительные по отношению к рис.6 ребра показаны зеленым.

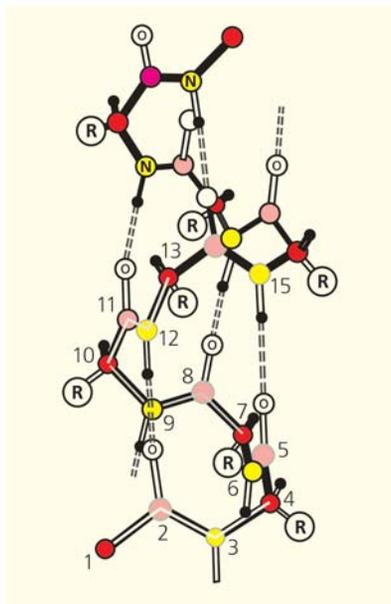


Рис.13. Структура α -спирали (данные эксперимента). Боковые группы обозначены буквой R, водородная связь показана пунктиром [14]. Красные, розовые, желтые, белые и черные шары изображают атомы C_α, C', N, O и H.

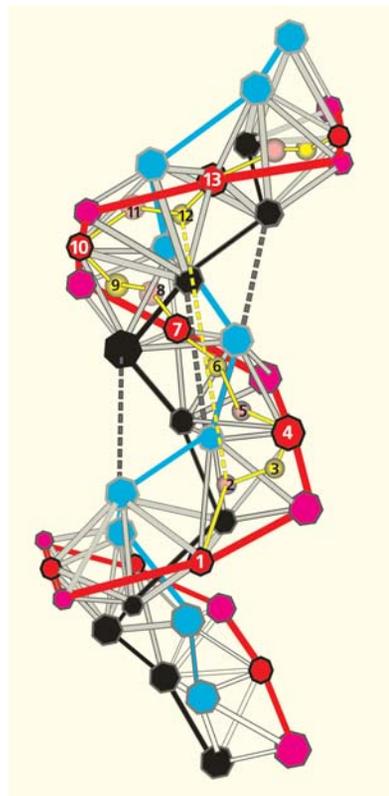


Рис.14. Размещение основных структурных элементов α -спирали (C_α, C', N, O, H) в симметричных позициях расширенной спиральной упаковки на рис.12 определяет структурные параметры α -спирали на рис.13. Черная и голубая спирали 40/11 — две деформированные спирали 15/4, пробегающие все вершины серой спирали 30/11, показанной на рис.12. Красная спираль образована ребрами зеленых наружных тетраэдров, часть которых показана на рис.12.

рис.6, которой в политопах соответствует поворотная ось 30/11. В трехмерном пространстве это равносторонняя и непериодическая спираль. Но мы можем сложить две семивершинные структурные единицы по той же треугольной грани еще двумя способами, поворачивая присоединяемую грань на 120° (симметрия равностороннего треугольника это допускает). Последовательно выполняя такие повороты, мы в пределах четырехмерного аналога икосаэдра получим 40-вершинное объединение тетраэдров вокруг нецелочисленной оси 10/3 (рис.11,б). Согласно рентгеновским данным, такую ось симметрии имеет коллагеновый белок. Выполнив другой возможный поворот, мы получаем 60-вершинное объединение тетраэдров вокруг нецелочисленной оси 15/4 (рис.12). В эту конструкцию превращается спираль из 30 тетраэдров (на рис.6 показаны лишь восемь), если к ее нечетным ребрам присоединить дополнительные тетраэдры из остающихся в политопах 570. На рис.12 ребра дополнительных тетраэдров, обвивающих стартовую спираль, выделены зеленым. Нечетные ребра стартовой спирали образованы вершинами из двух спиралей 15/4. При выпрямлении в трехмерном пространстве тетраэдры деформируются и спираль 15/4 становится спиралью 40/11, т.е. от поворота на 96° мы переходим к повороту на $(360:40) \cdot 11 = 99^\circ$.

Фрагмент строения α -спирали, определяющей пространственную структуру белков, показан на рис.13 (по данным многочисленных структурных работ [15]). Как известно, α -спираль имеет угол

закручивания 100° (он определен рентгенографически) и характеризуется определенным соотношением шага спирали к радиусу. Оказалось, что эти структурные параметры достигаются при размещении соответствующих атомов в высокосимметричных позициях извлеченной из четырехмерного политопа спиральной упаковки тетраэдров (рис.12) [14]. Такая конструкция выделяется еще и тем, что она определяется условием топологической устойчивости* особой поверхности. Кроме того, она (приблизительно) предсказывает и положения групп ОН с водородной связью, обеспечивающей устойчивость всей структуры α -спирали (рис.14).

Таким образом, использование в качестве базовой строительной единицы тетраэдрического семивершинника, который задается минимальным полем Галуа и размножается симметричными конструкциями обобщенной кристаллографии (определяемой как структурное приложение алгебраической геометрии), получает экспериментальное обоснование. Каждый из трех возможных вариантов объединения двух семивершинников дает старт генерации трех классов структур: жидкостей (рис.6), трехмерно-периодических кристаллов (рис.11) и биополимеров (рис.12). В следующем номере журнала мы расскажем, как в кристаллах происходят структурные превращения. ■

* Топологически устойчивой считается поверхность, которая увеличивает свою площадь при ее любой непрерывной вариации [14, 16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 14-02-00079.

Литература

1. Щагина Н.М. Предыстория Института кристаллографии // Природа. 2014. №1. С.43—51.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т.III: Нерелятивистская теория. М., 1962, 1989.
3. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М., 1984.
4. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. Т.1. М., 1990.
5. Картеси Ф. Введение в конечные геометрии / Пер. с англ. М., 1980.
6. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз / Пер. с нем. М., 1964.
7. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. N.Y., 1973.
8. Mosseri R., Vincenzo D.P., Sadoc J.F., Brodsky M.H. Polytope model and the electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. 1985. V.B32. P.3974—4000.
9. Sadoc J.F., Chaurolin J. Crystal structures built from highly symmetrical units // J. Phys. I. France. 1992. №2. P.845—859.
10. Талис А.Л., Крапошин В.С. Возможности обобщенной кристаллографии: описание полиморфных превращений и новых дефектов в структуре алмаза // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2006. №2. С.45—53.
11. Nelson D. Order, frustration and defects in liquids and glasses // Phys. Rev. 1983. V.B28. P.5515—5535.
12. Крапошин В.С., Талис А.Л., Самойлович М.И. Axial (helical) substructures determined by the root lattice E8 as generating clusters of the condensed phases // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V.353. P.3279—3284.
13. Samoylovich M., Talis A. A special class of simple 24-vertex polyhedra and tetrahedrally coordinated structures of gas hydrates // Acta Cryst. 2010. V.A66. P.616—625.
14. Samoylovich M., Talis A. Symmetry of helicoidal biopolymers in the frameworks of algebraic geometry: α -helix and DNA structures // Acta Cryst. 2014. V. A70. P.186—198.
15. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка. М., 2005.
16. Тужилин А.А., Фоменко А.Т. Элементы геометрии и топологии минимальных поверхностей. М., 1991.

Combinatorial Analysis and Strength of Steel

V. S. Kraposhin

Bauman Moscow State Technical University

A. L. Talis

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS

It is proposed to use the combinatorial construction of the block design with the finite non-crystallographic symmetry group for crystallographic (symmetrical) description of transformation from one structure type into another. Recently (in the first part of the paper) it was shown that the minimal Galois field of the order 2 leads to the 7-vertex face-to-face joining of four tetrahedra, while the structure alternatives of condensed matter are beginning from the joining of two these 7-vertex clusters by a common face into the 11-vertex cluster. It was found that the construction, symmetry and the possible transformations of that 11-vertex cluster is determined uniquely by tiling of 11 integers (from 0 up to 10) onto 66 different block by 5 integers in each block in such a way that any 4 integers can be meet in one block only. This block system known as Steiner system $S(4, 5, 11)$ have a symmetry group mapping blocks of this system into each other, and this symmetry group consists of $11 \cdot 6! = 7920$ permutations. The juxtaposition of 4 integers of any block to tetrahedron vertices allows to delineate a joining of blocks determining the 11-vertex cluster. Elements of the symmetry group of the $S(4, 5, 11)$ system are mapping blocks of this system into each other transforming in such a way the initial cluster into the other 11-vertex clusters. These transformations are realized physically by throwing over diagonal in rhombus formed by two adjacent triangles on the surface of 11-vertex cluster. This throwing over of diagonal was considered as elementary act of structural transformations in condensed matter. This combinatorial model of polymorph transformation is in good accordance with the experimental data concerning the phase transformations accompanying the quench of steel.

Priroda, 2014, №12, p. 3–12

Комбинаторика и прочность стали



В.С.Крапошин, А.Л.Талис

В предыдущем номере журнала* мы продемонстрировали, что если вооружить обобщенную кристаллографию методами алгебраической геометрии, можно на основе базовой строительной единицы — тетраэдрического семивершинника — получать «на кончике» пера структуры кристаллов, жидкостей и биополимеров, воспроизводя не только кристаллографические, но и некристаллографические элементы симметрии. Удастся ли использовать тот же язык при описании структурных преобразований в кристаллах?

Как закаляется сталь?

Преобразования в твердых телах — загадочное и одновременно чудесное явление. Загадка состоит в том, что мы не видим перемещений атомов, но графит превращается в алмаз (хотя и очень медленно), а кусок белого металлического олова — в серый полупроводниковый порошок (этот процесс носит выразительное название — «оловянная чума»). Олово становится порошком из-за огромной разницы плотностей упаковки атомов (удельного объема) в исходном тетрагональном кристалле бе-



Валентин Сидорович Крапошин, доктор технических наук, профессор кафедры «Материаловедение» Московского государственного технического университета им.Н.Э.Баумана. Основные научные интересы — фазовые и структурные превращения в сталях, сплавах и магнитных материалах и их влияние на физические и механические свойства.



Александр Леонидович Талис, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН. Занимается обобщенной кристаллографией, определением симметричных закономерностей строения биополимеров, а также структурных превращений в металлических и полупроводниковых кристаллах.

лого олова и в образовавшемся из него кубическом кристалле серого олова. Чудо же заключается в том, что это перерождение кристаллов может происходить без разрушения макроскопического тела, внутри которого один кристаллический структурный тип заменяется другим, как это наблюдается при закалке (упрочнении) стали. За 5 тыс. лет закалывания стали мы привыкли считать это само собой разумеющимся. А ведь при закалке новый кристалл низкой температурной модификации железа (с объемноцентрированной кубической решеткой) растет внутри исходного кристалла высокой температурной модификации (с гранецентрированной кубической решеткой) со скоростью звука в металле, т.е. около 1 км/с (многokратно измерено с помощью скоростной киносъемки). И это еще не все: на рис.1 показана микрофотография, на которой зафиксирована пространственная картина роста множественных кристаллов с такой «звуковой» скоростью при температуре жидкого азота!

* См.: Крапошин В.С., Талис А.Л. Кристаллография и вещество // Природа. 2014. №11. С.3—15.

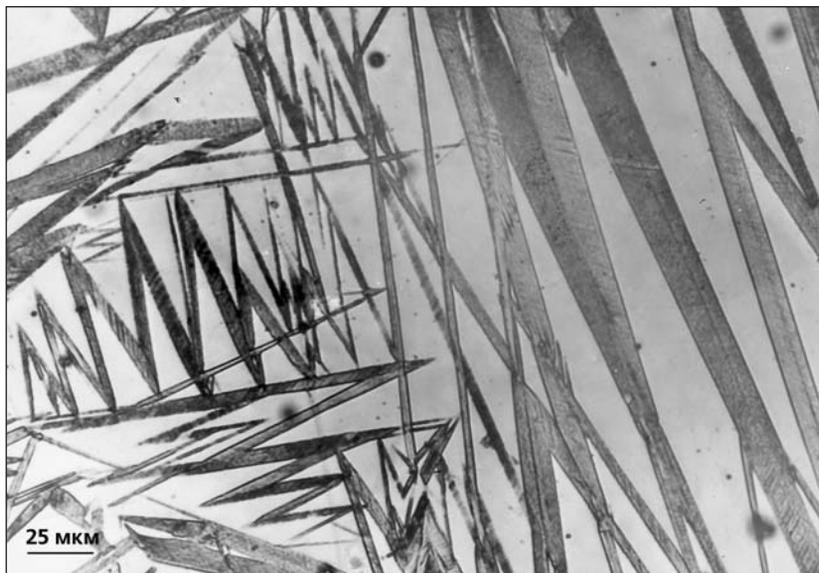


Рис.1. Микроструктура сплава железа с 0.43% углерода и 29% никеля после погружения в кипящий жидкий азот с температурой -196°C (снимок в оптическом микроскопе). Благодаря большому содержанию углерода и никеля начало полиморфного превращения в этом сплаве смещается до очень низкой температуры -170°C («мартенситной точки»). В обычных сталях без никеля эта точка составляет $300-100^{\circ}\text{C}$ (понижается с увеличением содержания углерода). Чтобы увидеть структуры в оптическом микроскопе, поверхность образца отполировали до зеркального состояния, а затем на нее капнули сильную кислоту. Из-за разных межатомных связей в образовавшемся кристалле мартенсита с объемноцентрированной кубической решеткой и в исходном кристалле с гранецентрированной кубической решеткой эти два кристалла окисляются («ржавеют») с разной скоростью, и в микроскопе видны более темные молниеобразные новые кристаллы мартенсита на светлом поле исходного кристалла, более благородного (химический термин, означает более высокое сопротивление окислению, как у благородных золота, серебра и платины).

Характерное зигзагообразное (напоминающее молнии) расположение пластинок нового кристалла наглядно свидетельствует, что он формируется вдоль строго определенных кристаллографических плоскостей и направлений. Скорость роста так высока, что новый кристалл не обращает внимания на температуру: это превращение, названное по имени первооткрывателя Адольфа Мартенса (Германия, 1850—1914) мартенситным, зарегистрировано даже при температуре кипения жидкого гелия (примерно -269°C). Собственно, это чудесное преобразование в сталях, т.е. сплавах железа с углеродом (мартенситное превращение) и стало основой современной технической цивилизации, построенной на машиностроении. Действительно, мы знаем, что камень прочен, а листок дерева — нет, и думаем, что понимаем, почему это так. А сталь мы нагреваем до температуры красного каления ($800-1200^{\circ}\text{C}$), затем переносим в холодную воду, и ее прочность увеличивается во много раз. Но химический состав мы не меняли, вообще ничего не делали, только дали остыть. В каком-то смысле метаморфозы кристалли-

ческих структур можно уподобить не менее чудесному развитию «мертвой» куколки в бабочку: ничего не движется, снаружи ничего не меняется, и вдруг появляется живой, да еще и летающий, объект. Объяснять практическую важность физических представлений о внутрикристаллических процессах не нужно: помимо упомянутой закалки сталей это еще и эффект восстановления формы, и «обратный» ему эффект сверхупругости. Последние сводятся к тому, что если металлический сплав, способный к развитию мартенситного превращения, деформировать в одном кристаллическом состоянии, а затем с помощью изменения температуры перевести в другое, то протекающее при этом мартенситное превращение кристаллов восстановит внешнюю форму макроскопического тела. Например, проволоку, изготовленную из этого сплава, можно завить в спираль, нагреть, и она распрямится, выполнив при этом механическую работу. На этих явлениях основаны многие новейшие приборы и устройства, включая преобразователи энергии, а сами они обусловлены исключительно мартенситными, или полиморфными (более общий тер-

мин, относящийся не только к металлам), превращениями одной кристаллической структуры в другую. Хорошо ли мы понимаем, что при этом происходит в действительности?

В области теоретического описания мартенситных превращений в сталях была выполнена огромная работа, но полной физической картины самого превращения нет до сих пор. Одно можно утверждать с определенностью: кристаллы, образующиеся в результате протекающего в твердом состоянии полиморфного превращения, всегда наноструктурированы (рис.2). Мало того что они всегда растут в виде тонких пластинок — это понять легко (острая бритва режет лучше, чем тупая), а вот зачем растущий со скоростью звука кристалл разбивается на пластиночки толщиной в несколько десятков нанометров? С точки зрения потребителя, это делается для упрочнения стали, но как? На наш взгляд, все развиваемые подходы не учитывают в полной мере симметрии модифицирующегося кристалла, хотя некоторые и называются кристаллографическими. Основная концепция большинства теорий — концепция инвариантной, т.е.

не претерпевающей изменений при перестройке, плоскости. Действительно, в обоих партнерах по превращению имеются «похожие» плотноупакованные плоскости. Искусственное условие инвариантности этой плоскости постулируют на фоне того факта, что элементарная ячейка деформируется (от исходной фазы к конечной). Но при такой деформации мы попадаем в модель сплошной среды, теряя «кристаллографический» и, конечно, трехмерный характер рассмотрения. Межатомные расстояния в элементарной ячейке разные, да и что делается в плоскостях, соседних с «инвариантной», остается неизвестным. Кроме того, элементарная ячейка в той или иной решетке выбирается многими способами, и откуда известно, что в существующих теориях выбор элементарной ячейки, подвергающейся деформации, сделан наилучшим образом? Атомы «знают» только ближайших соседей, элементарной ячейки они «не знают». Неслучайно, что ни один из вариантов теории превращения с инвариантной плоскостью не может объяснить все так называемые кристаллогеометрические свидетельства превращения: ориентационные соотношения между партнерами по превращению и габитусные плоскости (плоскости огранки) продукта превращения.

Вообще габитус (огранка) растущих кристаллов низкотемпературной модификации железа — самый трудный вопрос для физических теорий мартенситного превращения. В сталях (а это основной объект теорий) оба партнера по превращению имеют высокосимметричную кубическую решетку, и, казалось бы, габитус растущего кристалла должен быть связан с этой высокой симметрией. Говоря по-простому, мы знаем, что кристаллы поваренной соли (с кубической гранецентрированной решеткой) предпочитают расти с кубической огранкой, т.е. их габитус совпадает с гранью куба (на языке кристаллографии — плоскости $(100)^*$). Ал-

* Три числа в скобках, т.е. 1, 0 и 0, — это индексы Миллера, с помощью которых принято описывать ориентировку плоскости в кристалле. Плоскость отсекает отрезки на осях координат. Отношение обратных длин этих отрезков и характеризует положение плоскости в пространстве. Ноль соответствует бесконечному отсекаемому отрезку для плоскости, параллельной данной оси. Поэтому (100) — грань куба, (111) — грань октаэдра.

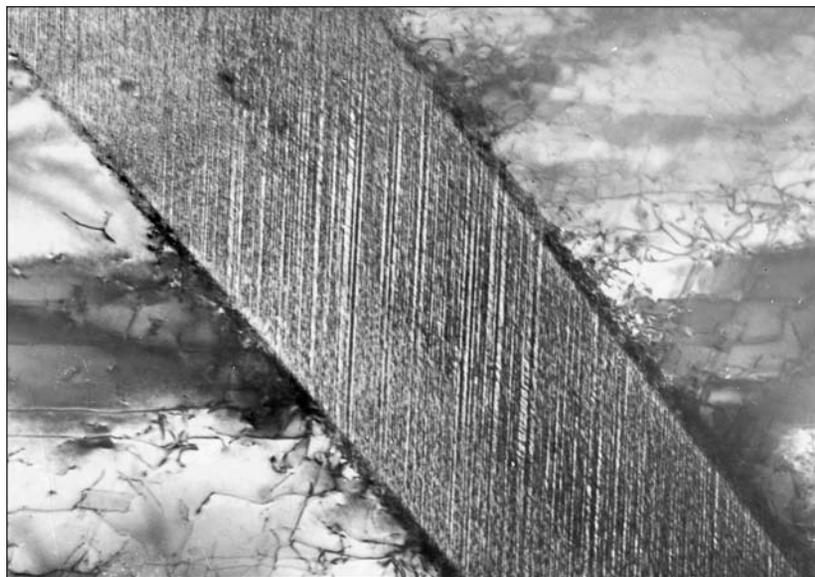


Рис.2. Изображение тонкой пластины нового кристалла мартенсита в просвечивающем электронном микроскопе. Сплав тот же, что на рис.1, охлаждение тоже в жидком азоте. Для получения изображения приготовили тонкий срез образца толщиной менее 1 мкм и растворением в кислоте уменьшили толщину до 0.1 мкм, чтобы электронный пучок, ускоренный напряжением 100 кВ, смог пройти сквозь образец. Дифракция пучка происходит на различно ориентированных кристаллах, и благодаря различию углов дифракции мы наблюдаем светлые и темные участки (дифракционный контраст). Поперечник мартенситной пластины равен примерно 1.3 мкм. Видно, что сама пластина разбита на параллельные пластины толщиной 15—20 нм, находящиеся между собой в двойниковой ориентировке. В окружающей матрице исходного кристалла можно заметить отдельные линии — дефекты кристаллического строения (дислокации). Дифракция от этого линейного участка кристалла происходит под другим углом, и он выглядит более темным.

маз с такой же решеткой (но другой структурой!) предпочитает расти с гранями октаэдра (плоскости (111)). От железа следовало бы ожидать чего-нибудь похожего. А в многочисленных экспериментах получаются плоскости габитуса с индексами, выражаясь обывательски, «дурацкими»: $(15.10.3)$, (522) , (557) (это плоскости в системе координат исходного высокотемпературного кристалла, так удобнее интерпретировать экспериментальные данные). Данные грани закономерно повторяются в экспериментах, реализация того или иного типа плоскости из этого набора зависит от химического состава стали и температуры протекания превращения, но как это связано с кубическими решетками?

Какую такую особую роль играют эти плоскости в решетках с кубической симметрией? Что они кубу, и что им куб? Решалась эта проблема без всяких кристаллографических представлений, как раз методами механики сплошных сред (в общем-то, приемами сопромата), т.е. искалось такое поле напряжений, при котором растущий кристалл раздвигает (разрезает) материнский кристалл именно в том направлении, которое наблю-

дается в эксперименте как габитусная плоскость. Иначе говоря, поле напряжений подгоняли к наблюдаемой габитусной плоскости. Почти во всех случаях это удалось, т.е. та или иная габитусная плоскость следовала из поля напряжений. Да вот беда, одна из этих плоскостей, а конкретно {522}, из полей напряжений никогда не вытекала, так и оставаясь необъяснимой. Объяснение же физического явления «почти во всех случаях» удовлетворительным, конечно, считаться не может. Для полноты картины надо сказать, что поле напряжений для этой плоскости подобрать все же удалось, но оно оказалось «нефизическим» — всесторонним растяжением, и сами авторы этих теорий признали, что такое объяснение физического смысла не имеет.

Новые возможности комбинаторики

Понятно, что раз в эксперименте фиксируются повторяющиеся кристаллографические «реперные точки», значит у превращения должен быть симметричный базис более широкий, чем одна инвариантная плоскость. Нам кажется, что лучше не деформировать элементарную ячейку, а переставлять атомы, но переставлять кооперативно, сразу некую их группу, не разрушая весь кристалл (что и наблюдается в эксперименте). Надо попробовать привлечь теорию перестановок, тем более, как упоминалось в нашей предыдущей статье, кристаллографические группы представляют собой частный случай групп перестановок. При построении структур мы там использовали минимальное поле Галуа порядка 2 и убедились, что оно приводит к единственному семивершинному тетраэдрическому кластеру, а варианты структур начинаются с объединения двух таких кластеров по общей грани в один 11-вершинный кластер. Галуа выделил особые группы, определяемые полями с $p = 3, 5, 7, 11$, поэтому стоит познакомиться с симметричной конструкцией, соответствующей максимальной из этих групп.

В современной комбинаторике есть раздел блокового дизайна, рассматривающий так называемые t - (v, k, λ) -схемы, т.е. множества из v элементов, разбитые на подмножества (блоки) из k элементов так, что любые t элементов содержатся в λ блоках [1]. Нам удалось установить [2], что одна из таких схем, а именно схема 4-(11, 5, 1), своими симметричными перестановками адекватно описывает полиморфные превращения в металлах. В табл.1 показана эта схема, называемая еще системой Штайнера $S(4, 5, 11)$. Число 10 для удобства обозначено римской цифрой X. Число элементов схемы как раз равно порядку поля Галуа $v = p = 11$ (собственно, вся система Штайнера порождается полем Галуа порядка 11). Напомним, что в поле Галуа два числа, отличающиеся на величину p , считаются равными по модулю p , например 1 и 12 по

модулю 11 равны. Жирным шрифтом выделена крайняя левая колонка, являющаяся подсистемой 2-(11, 5, 2) системы Штайнера. Числа 1, 3, 4, 5, 9, образующие стартовый блок этой подсистемы, — квадраты поля Галуа порядка 11: $1^2 = 1, 2^2 = 4, 3^2 = 9, 4^2 = 16 - 11 = 5, 5^2 = 25 - 11 \cdot 2 = 3, 6^2 = 36 - 11 \cdot 3 = 3, 7^2 = 49 - 11 \cdot 4 = 5, 8^2 = 64 - 11 \cdot 5 = 9, 9^2 = 81 - 11 \cdot 7 = 4, 10^2 = 100 - 11 \cdot 9 = 1$.

В системе Штайнера (4,5,11) всего $11 \cdot 6 = 66$ блоков. Они отображаются друг в друга $11 \cdot 6! = 7920$ перестановками (11 строк и все перестановки шести столбцов), образующими группу симметрии этой системы. Среди этих перестановок есть генерирующие, произведения и степени которых позволяют получить все остальные.

Все 66 блоков системы порождаются стартовым блоком $V_1 = (13459)$. При этом вся система разбивается на две подсистемы, блоки которых конструируются из стартового по разным правилам. К первой подсистеме относится только первый столбец, содержащий сам стартовый блок. Одно из важнейших свойств системы Штайнера 4-(11, 5, 1) — каждая четверка чисел содержится только в одном пятиэлементном блоке, почему ее и обозначают как $S(4, 5, 11)$. Выделенный нами первый столбец обладает дополнительным свойством: любые два числа содержатся только в двух блоках. Соответственно, эта подсистема имеет обозначение 2-(11, 5, 2).

Все 11 блоков подсистемы 2-(11, 5, 2) получаются из стартового V_1 с помощью такой процедуры: к каждому из его элементов 1, 3, 4, 5, 9 прибавляется любой другой из них же (у нас прибавлена единица), и эта операция повторяется над каждым новым блоком. Остальные блоки табл.1 в столбцах тоже расположены в порядке, соответствующем прибавлению единицы. Они также порождаются стартовым блоком 13459, но по более сложному правилу. Сначала из каждого числа в этом блоке надо вычесть одно из входящих в него чисел, затем на полученную пятерку чисел подействовать одной из генерирующих перестановок $\sigma = (1X)(25)(37)(48)(69)$, которая на 0 не действует, 1 переводит в X, X — в 1, 2 — в 5, 5 — в 2, 3 — в 7, 7 — в 3 и т.д., т.е. подстановка σ переводит

Таблица 1
Система Штайнера $S(4, 5, 11)$ —
схема 4-(11, 5, 1)

13459	07293	03618	0412X	06X59	05784
2456X	183X4	14729	15230	1706X	16895
35670	29405	2583X	26341	28170	279X6
46781	3X516	36940	37452	39281	38X07
57892	40627	47X51	48563	4X392	49018
689X3	51738	58062	59674	504X3	5X129
79X04	62849	69173	6X785	61503	6023X
8X015	7395X	7X284	70896	72615	71340
90126	84X60	80395	819X7	83726	82451
X1237	95071	914X6	92X08	94837	93562
02348	X6182	X2507	X3019	X5948	X4673

одну пятерку чисел в другую. Далее к каждому из полученных пяти чисел добавляется одно из чисел от 0 до 10. Например, если из чисел блока В, вычесть 1, то получим пятерку 02348, которую σ отобразит в 05784. Добавив 2 ко всем числам полученной пятерки, получим блок 279X6, находящийся в третьей строке шестого столбца таблицы. Ниже мы покажем, что система Штайнера и ее группа симметрии предсказывают существование 11-вершинного кластера и взаимные превращения в металлах.

Как сказано выше, каждая четверка чисел содержится только в одном пятиэлементном блоке. Но четырем числам можно сопоставить четыре вершины тетраэдра, и это сопоставление будет однозначным именно потому, что тогда каждому тетраэдру реальной структуры будет соответствовать только один блок системы Штайнера $S(4, 5, 11)$. С другой стороны, в каждом блоке из пяти элементов четыре вершины можно выбрать четырьмя способами. Это означает, что одни и те же вершины могут принадлежать разным тетраэдрам, т.е. подстановки данной системы должны позволить выполнять превращения.

Блоки как кластеры

Мы показали [2], что подсистема 2-(11, 5, 2), т.е. первый столбец системы Штайнера $S(4, 5, 11)$, позволяет выделить в ней 9 блоков, которые отображаются друг в друга другой генерирующей подстановкой, обозначаемой $\alpha = (1)(3)(459)(27X)(068)$. Последовательность элементов в каждой круглой скобке соответствует их подстановкам, например (1) означает, что 1 отображается в себя, а (459) означает, что 4 отображается в 5, 5 — в 9, а 9 — в 4. Если элементы блоков рассматривать как номера вершин соответствующей структуры, подстановка α описывает действие поворотной оси третьего порядка. Очевидно, что вершины 1 и 3 расположены на поворотной тройной оси, а вершины 4, 5 и 9 служат вершинами равностороннего треугольника, через центр которого и перпендикулярно его плоскости проходит данная ось. Для нумерации вершин можно использовать аналогично и остальные шесть элементов. Выделенные блоки совместно со стартовым блоком (13459) обеспечивают однозначное определение 11-вершинного кластера. Данный кластер представляет собой объединение восьми равносторонних тетраэдров (рис.3).

Строение полученного кластера позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, это часть трехмерной проекции четырехмерного аналога икосаэдра, выполненная от грани 459 [3, табл.7]. Во-вторых, он имеет столько же вершин, сколько у объединения двух семивершинников, т.е. принятых нами основных строительных единиц. В-третьих, такой кластер действительно встречается в структуре многих интерметаллидов. Например,

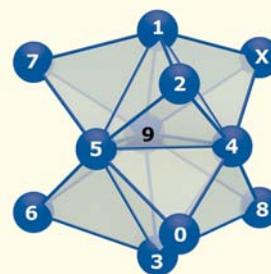


Рис.3. Тетраэдрический кластер с 11 вершинами, инвариантный относительно операций симметрии системы Штайнера $S(4, 5, 11)$. Кластер совпадает с фрагментом трехмерной проекции четырехмерного аналога икосаэдра на грань 4-5-9 и содержится в виде изолированного кластера In_{11} в соединении K_8In_{11} .

именно эту фигуру образует изолированный кластер атомов индия в структуре интерметаллида K_8In_{11} [4]. Кластер можно рассматривать также как общую часть трех взаимно пересекающихся икосаэдров в структурах интерметаллидов $Al_{10}Mn_3$, Al_5Co_2 , Al_3V_4 , γ -латуни и многих других [5]. Рис.4 иллюст-

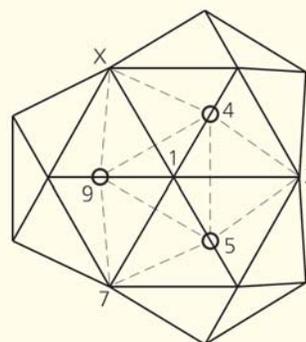


Рис.4. Пересечение трех икосаэдров в гексагональной структуре соединения $Al_{10}Mn_3$ (а также Al_5Co_2 , Al_3V_4 и многих других). Выделенный пунктиром кластер служит частью общего участка при пересечении трех икосаэдров. Нумерация его вершин сделана согласно таковой на рис.3. Под вершиной 1 находится проекция вершины 3, под вершинами 2, 7, X соответственно — проекции вершин 0, 6 и 8. Вершины 4, 5 и 9 заняты атомами марганца, остальные — атомами алюминия. Благодаря разнице атомных диаметров этих металлов угол между осями пятого порядка икосаэдра, равный в правильном икосаэдре 63.43° , уменьшается до 60° , и искаженные икосаэдры в трехмерной евклидовой проекции пересекаются по равностороннему треугольнику. Поэтому кристаллические структуры никогда не содержат правильных икосаэдров. Подчеркнем, что экспериментально определенные координаты атомов в этом кластере совпадают с координатами фрагмента проекции четырехмерного аналога икосаэдра в трехмерное евклидово пространство.

рирует это для случая кристалла $Al_{10}Mn_3$; подчеркнем, что показанное там взаимное пересечение трех икосаэдров — экспериментальные данные, т.е. результат определения атомных позиций в этом соединении. В γ -латуни (и других кристаллах) икосаэдры тоже пересекаются (рис.5). В структурах этих соединений 11-атомный кластер образует бесконечную непрерывную сетку, треугольник 459 заселен атомами переходного металла (Mn, Co, или V), а остальные вершины заняты атомами алюминия. Деформация ребер, необходимая для выпрямления фрагмента четырехмерного аналога икосаэдра (его вершины лежат на трехмерной сфере) в трехмерное евклидово пространство, выполняется «химическим» способом — заселением вершин атомами другой химической природы (и соответственно, другого диаметра). Совпадение конструкции, выведенной из системы Штайнера $S(4, 5, 11)$, т.е. из абстрактной комбинаторной схемы, с экспериментально наблюдаемыми кластерами стимулирует априорный вывод возможных перестановок атомов как симметричных перестановок этой конструкции.

В выбранной нами системе Штайнера $S(4, 5, 11)$ каждая тройка чисел принадлежит только еще трем блокам. При отображении блока в блок симметричные подстановки сохраняют не менее трех чисел. Сама тройка сохраняемых чисел составляется из представителей троек, входящих в подстановку α . Выбор элемента группы симметрии системы Штайнера определяется принадлежностью сохраняемой тройки чисел только еще трем блокам. Например, для тройки чисел 570 (5 принадлежит (459), 7 — (27X) и 0 — (068)) из блока 15907 = 19570 такими блоками будут 36570, 57084 и 2X570. Трансформации исходного кластера (см. рис.3) гипотетически возможны путем замены ребра 19 на ребра 36, 48 и 2X. Ребра 36 и 48 в нем уже существуют, поэтому переходы от исходного блока 19570 к блокам 36570 и 48570 соответствуют просто удалению ребра 19, но для кооперативного превращения это не подходит (число атомов должно сохраняться). Ребра 2X в исходном кластере нет. Поэтому переход от блока 19570 к блоку 2X570 может определить такую трансформацию кластера, при которой число его вершин, ребер и граней сохраняется. Применение подстановки α к исходному блоку 19570 и полученному блоку 2X570 позволяет получить две тройки блоков (строки в табл.2), инвариантных относительно α и отображаемых друг в друга некоторой другой перестановкой системы Штайнера. Верхняя тройка блоков соответствует трем «верхним» тетраэдрам 11-атомного кластера. Аналогично для трех «нижних» тетраэдров получаем три другие пары блоков (табл.3). Переход от блоков в верхнем ряду к блокам в нижнем ряду (табл. 2 и 3) производится заменой несовпадающих чисел, которой соответствует отбрасывание ребра 19 и введение ребра 2X, отбрасывание ребра 14 и введение ребра 72 и т.д.

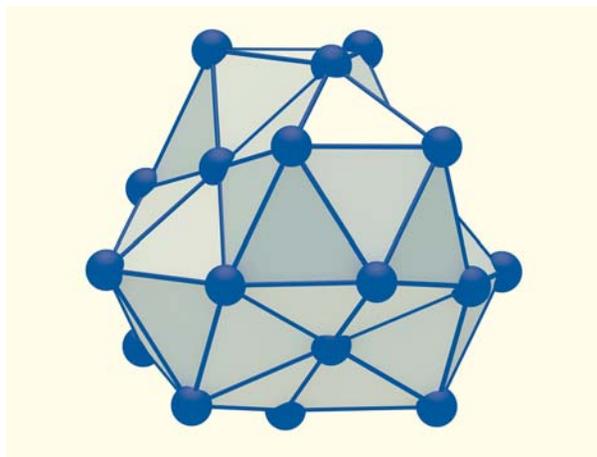


Рис.5. Фрагмент проекции четырехмерного аналога икосаэдра — пересечение четырех икосаэдров по правильному тетраэдру — реализуется в кубических структурах γ -латуни Cu_3Zn_8 , соединений $Al_{13}Cr_4Si_4$, Th_6Mn_{23} , Ti_2Ni , карбида $(Fe, W)_6C$ — быстрорежущей стали. Правильность тетраэдра обеспечивается заселением его вершин атомами одного компонента, остальные вершины икосаэдров заселены атомами другого компонента с другим размером атомов. Как и в тригональном кластере на рис.4, экспериментальные позиции атомов совпадают с вершинами проекции фрагмента четырехмерного аналога икосаэдра.

Таблица 2

Три пары блоков системы Штайнера $S(4,5,11)$, соответствующих трансформациям «верхних» тетраэдров кластера с рисунка 3

19570	149X6	15428
2X570	729X6	X7428

Таблица 3

Три пары блоков системы Штайнера $S(4,5,11)$, соответствующих трансформациям «нижних» тетраэдров кластера с рисунка 3

39562	34987	3540X
08562	60987	8640X

Рассмотренные выше переброски ребер трансформируют исходный тетраэдрический кластер в два одношапочных октаэдра (рис.6). В целом трансформации 11-вершинного тетраэдрического кластера в два одношапочных октаэдра соответствует замена блоков, показанная в табл.4. Здесь промежуточные математические выкладки опущены. Отметим, что преобразованию стартового блока 13459 в блоки 1327X и 13068 отвечает появление тетраэдрических шапочек 127X и 3068 у октаэдров. Полученная конфигурация эквивалентна дефекту упаковки (границе двойника {111}) в гранцентрированной кубической упа-

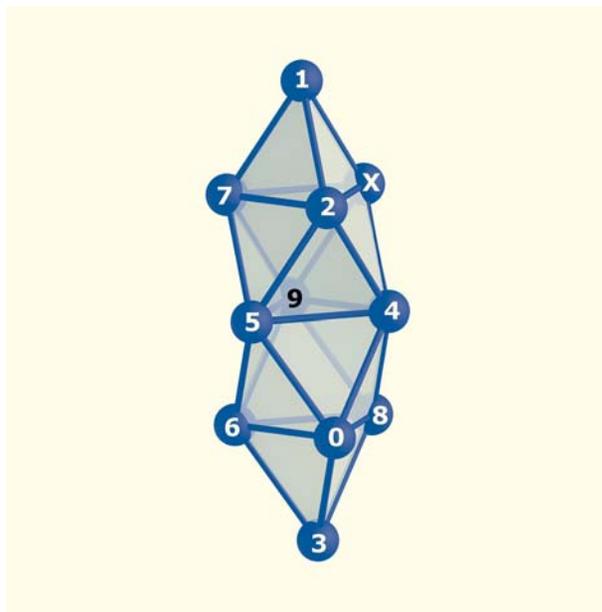


Рис.6. Замена ребер 1-5, 1-4 и 1-9 на ребра 2-7, 7-X и 2-X и 3-5, 3-4, 3-9 на 0-6, 0-8 и 6-8 ребер трансформирует кластер с рис.3 в два одношапочных октаэдра. Эта конфигурация соответствует дефекту упаковки в гранецентрированной кубической решетке по плоскости {111}, или, что то же самое, когерентной границе двойника.

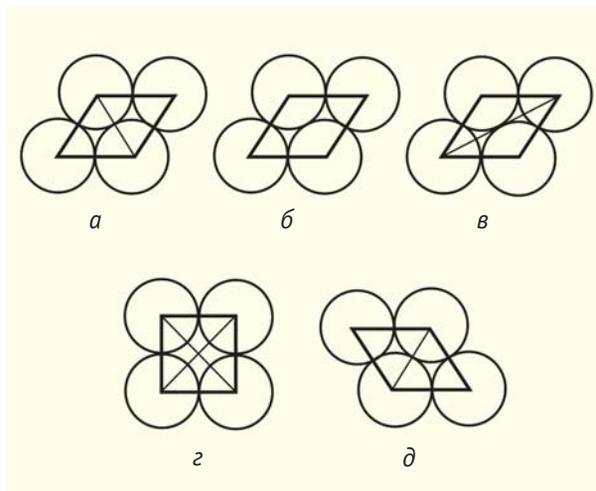


Рис.7. Элементарный акт полиморфного превращения: операция, однозначно соответствующая симметрии четырехмерного аналога икосаэдра (дисклинация), заменяет короткую диагональ на длинную (от a к d) в ромбе, состоящем из двух равносторонних треугольников. Ориентация ромба на плоскости меняется. Видно, что действие дисклинации меняет число ребер, сходящихся в вершине. Когда диагонали уравниваются, возникает промежуточная квадратная конфигурация (г), соответствующая энергетическому барьеру превращения.

Таблица 4

Замена блоков системы Штайнера, трансформирующая тетраэдрический кластер (рис.3) в два одношапочных октаэдра (рис.6)

13459	1327X
19570	2X570
149X6	729X6
15428	X7428
13459	13068
39562	08562
34987	60987
3540X	8640X
45920	45920
59476	59476

ковке. Последние три блока, соответствующие трем треугольникам с общим ребром, неизменны, меняется только угол между плоскостями треугольников, не совпадающих с общей гранью 459.

Превращения как перестановки

Взаимные отображения блоков, определяемых выбранной нами системой Штайнера $S(4, 5, 11)$, моделируют физический процесс переброски диагоналей ромба (переключения химических связей), показанный на рис.7. Ромб на этом рисунке соот-

ветствует слегка изломанным (не плоским) ромбам кластера на рис.4: 1-2-5-7, 1-7-9-X и т.д. Например, исходная короткая диагональ 1-5 ромба 1-2-5-7 после переброски становится длинной диагональю того же ромба, а короткой становится «бывшая длинная» диагональ 7-2. Так мы перешли от трех тетраэдров 1-5-4-2, 1-5-4-9 и 1-5-9-7 с общим ребром 1-5 к октаэдру 2-7-X-4-5-9. «Новые короткие» диагонали 7-2, 2-X и X-7 стали теперь ребрами верхней «крышки» вновь возникшего октаэдра. Переход от тетраэдрического кластера на рис.3 к двум одношапочным октаэдрам описывает переборки диагоналей 19, 14 и 15 соответствуетственно в ромбах 179X, 1X42 и 1257. На языке политопной концепции переброски диагонали отвечает некий элемент группы симметрии политопа. Повторное действие этого элемента дает тождественное преобразование, т.е. ромб возвращается в исходное состояние. Впервые такая переброска была предложена для объяснения перехода между двумя изомерами молекулы карборана $C_2B_{10}H_{12}$ [6], в нем переключаются* связи между атомами бора и углерода на поверхности икосаэдрической молекулы. В исходном изомере два атома углерода, образующие короткую диагональ ромба из двух треугольных граней икосаэдрической молекулы, после переброски диагоналей (рис.7) заселяют вершины

* Переключаться в принципе могут любые связи, этому способствуют тепловые колебания решетки сами по себе и их анизотропия.

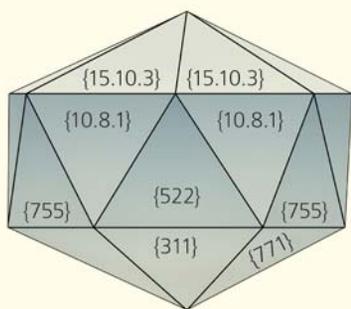


Рис.8. 14-вершинный полиэдр Франка—Каспера, строительная единица структур многих интерметаллидов. Порождается действием на икосаэдр дисклинации, увеличивающей с пяти до шести число вершин, ближайших к вершинам икосаэдра, которые лежат на общей оси симметрии пятого порядка. При этом число вершин всего полиэдра увеличивается с 12 до 14, а данная ось превращается в ось шестого порядка, что отвечает переходу от гранецентрированной к объемноцентрированной кубической структуре. В соответствии с наблюдаемыми на опыте ориентационными соотношениями при полиморфном превращении в железе эта ось должна быть параллельна оси третьего порядка исходного кубического кристалла. На гранях поставлены их индексы Миллера в этой экспериментальной ориентировке. Индексы {755}, {522}, {15.10.3} совпадают с габитусами мартенсита в разных сталях, зафиксированными разными авторами. В некоторых статьях приводят индексы габитуса {952}, что находится в пределах экспериментальной погрешности определения угла ориентировки в 4° относительно габитуса {15.10.3} из других работ.

длинной диагонали, т.е. разделены «новой короткой» диагональю — общим ребром треугольника. Это и есть другой изомер икосаэдрической молекулы $C_{2}V_{10}H_{12}$. Мы считаем: такая переброска диагоналей ромба — элементарный акт любого структурного превращения в металлических кристаллах, что хорошо согласуется [7, 8] с экспериментальными данными по кристаллогеометрии мартенситных превращений в сталях. В частности, наш подход преодолевает главную трудность общепринятых теорий превращений с инвариантной плоскостью — объяснение всех наблюдаемых габитусов получающегося мартенситного кристалла. Не вдаваясь в излишние детали, скажем главное: при смене в кристалле гранецентрированной кубической решетки на объемноцентрированную совокупность подобных перебросок диагоналей ромба на поверхности координационных полиэдров (первых координационных сфер) этих решеток включает переход от икосаэдра с 12 вершинами к 14-вершинному полиэдру (рис.8). Образование икосаэдра в гранецентрированной кубической решетке — промежуточная, но неизбежная стадия.

Почему от 12-вершинника к 14-вершиннику — понятно. Первая координационная сфера (ближайшие соседи) любого атома в гранецентриро-

ванной кубической решетке содержит 12 атомов, а в объемноцентрированной кубической решетке кристаллография всегда рассматривает сразу две сферы: первую (восемь вершин куба) и вторую (шесть центров соседних кубов), т.е. 14-вершинник. Показанный на рис.8 14-вершинник Франка—Каспера затем превращается в 14-вершинник конечного продукта превращения — объемноцентрированной кубической решетки. Но какие-то доли секунды (обычные скорости охлаждения при закалке сталей — около 100 град/с) в кристалле существует конфигурация 14-вершинника Франка—Каспера. На рис.8 мы видим, что индексы его разных граней в координатах исходной решетки, ориентированной в соответствии с наблюдаемыми ориентационными соотношениями, отвечают всем наблюдаемым в эксперименте граням габитуса конечного мартенситного кристалла. Краткого времени существования этой конфигурации оказывается достаточно для выполнения известного принципа Гаюи: внешняя огранка кристалла отражает его внутреннее строение.

Анализ симметричных преобразований блоков системы Штайнера $S(4, 5, 11)$ позволил нам найти преобразования блоков, указывающие, какие диагонали надо перебросить, чтобы получить кластеры, генерирующие типичные для металлов структуры конденсированных фаз: полиэдры Бернала с восемью, девятью (рис.9) и 10 вершинами, кубическую гранецентрированную (рис.10,а), гексагональную плотноупакованную (рис.10,б), фазу высокого давления титана (ω -фазу, рис.10,в), из которой вертикальным смещением атомных рядов получается объемноцентрированная кубическая структура (типа вольфрама). По поводу двух последних надо заметить, что обе эти структуры представляют собой объединение трех деформированных октаэдров вокруг общего ребра. В этом отношении они оказываются трехмерными сече-

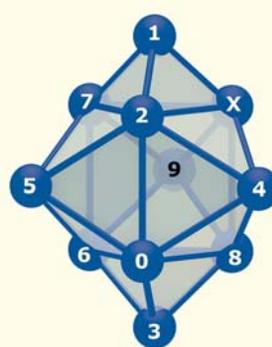


Рис.9. Замена ребер 4-5, 5-9 и 9-4 в кластере на рис.6 соответственно на ребра 2-0, 7-6 и X-8 порождает тригональную призму с пятью шапочками. Без двух соосных с призмой тетраэдрических шапочек это известный полиэдр Бернала (элемент строения жидкости), в вершинах 4, 5 и 9 которого сходятся по четыре ребра.

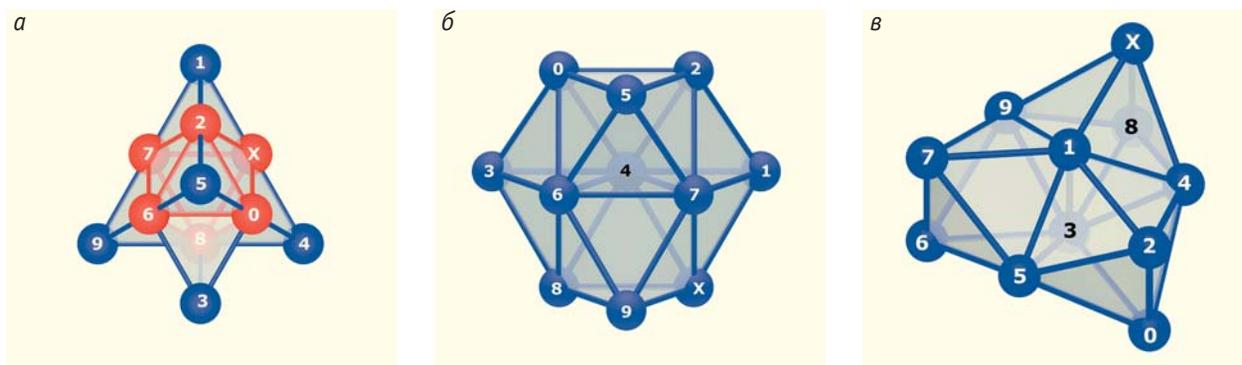


Рис.10. Фрагмент гранецентрированной кубической упаковки получается трансформацией кластера с рис.9 заменой ребер 7-5, X-9, 2-4 на ребра 2-6, 7-8, X-0 (а). Фрагмент гексагональной плотной упаковки получен из кластера с рис.9 заменой ребер 8-0 и 2-X на ребра 3-4 и 1-4 (б). Фрагмент гексагональной фазы высокого давления титана и циркония (в). При атмосферном давлении введение в титан других металлов, например молибдена, стабилизирует ω -фазу, и она существенно усиливает хрупкость титановых сплавов. Такую же структуру имеют соединения AlB_2 , Ni_2In (двухатомная ω -фаза).

ниями вдоль разных осей симметрии одного и того же четырехмерного политопа, генерируемого объединением трех правильных октаэдров вокруг каждого ребра. Плотнупакованная кубическая структура, как было показано выше, выводится путем проекции из четырехмерного политопа, собранного из тетраэдров.

Тригональная призма с полуоктаэдрическими шапочками играет важную роль в металлических структурах — это строительная единица карбида железа Fe_3C и многочисленных родственных структур (карбидов, боридов, фосфидов, силицидов металлов), а также металлических стекол. Одновременно это строительный элемент границы двойника (дефекта) в гранецентрированной кубической структуре по плоскости (113) и двойника по плоскости (112) в объемноцентрированной кубической и гексагональной плотноупакованной структурах. Собственно, переброска из тригональной призмы во фрагмент кубической плотной упаковки представляет собой механизм превращения кубической гранецентрированной модификации железа в ромбический карбид железа Fe_3C (в соответствии с диаграммой состояния железо—углерод) [8]. Заметим, что одна из граней 14-вершинника на рис.8 имеет индексы {113}. Из-за ограниченного объема статьи здесь не показано, как из 11-вершинного кластера получают и другие полиэдры Бернала (с восемью и десятью вершинами). 11-вершинный фрагмент тетраэдрической цепочки на рис.3 нашей первой статьи, т.е. элемент строения металлических жидкостей и металлических стекол, получается из двух одношапочных октаэдров на рис.6 заменой двух ребер: ребра 2-5 на ребро 7-4 и ребра 0-4 на ребро 5-8. Подчеркнем также, что любая из указанных выше перебросок ребер 19, 14 или 15 оказывается переброской общего ребра трех тетраэдров, объединенных по граням, и эта переброска переводит три тетраэдра в октаэдр (см. схему на рис.11). Поэтому все три спирали,

извлеченные из четырехмерного аналога икосаэдра в нашей статье, опубликованной в предыдущем номере «Природы» (рис.6, 11 и 14), переходят друг в друга при переброске различных систем общих для трех тетраэдров ребер. Там мы уже писали, что извлекаемые из политопа спирали реализуются в некоторых кристаллических структурах металлов и солей и, скорее всего, в металлических расплавах и стеклах [9], что и объясняет высокую плотность упаковки атомов в металлических стеклах, практически совпадающую с плотностью кристаллической упаковки. На рис.12 показана микро-

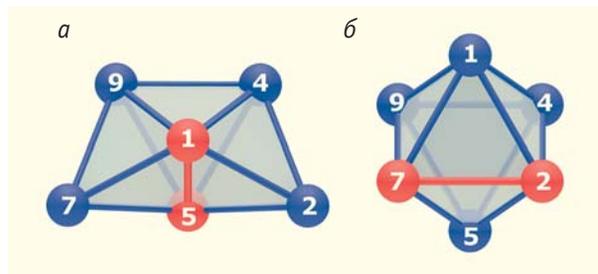


Рис.11. Замена общего для трех правильных тетраэдров (красного) ребра 1-5 в ромбе 1-2-5-7 (а) на ребро 7-2 порождает правильный октаэдр (б).

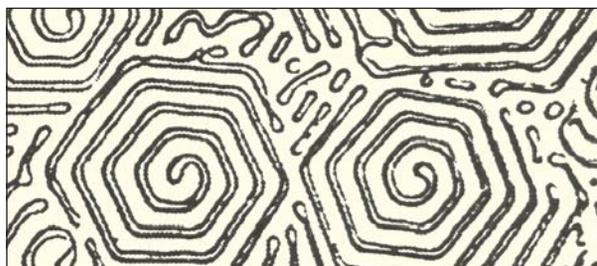


Рис.12. Спиральный рост пластинчатых кристаллов $MgZn_2$ из расплава $Zn + 3\%Mg$. Оптическая микроскопия [10].

фотография металлического сплава Mg-Zn, подтверждающая эту гипотезу: мы видим спиральный рост кристаллов интерметаллического соединения $MgZn_2$ при эвтектическом затвердевании [10, 11], т.е. при сопряженном росте сразу двух разных кристаллов из одного расплава. Такой рост можно объяснить, скорее всего, наследованием спиральной упаковки атомов в исходном расплаве, подобно хорошо известному спиральному росту монокристаллов на винтовой дислокации.

Границы кристаллографии расширились

Надо сказать, что в первой статье мы уже использовали систему Штайнера, но другую: в демонстрации вывода семивершинного кластера с помощью поля Галуа порядка 2 участвовало семивершинное разбиение тора на треугольники, т.е. разбиение семерки чисел на тройки. Оно реализует систему Штайнера $S(2, 3, 7)$, поскольку любые два числа из семерки входят только в одну тройку (ребро треугольника принадлежит только одному треугольнику), а каждое число по отдельности встречается в трех тройках (каждая вершина — трем).

Приведенные примеры показывают универсальность подхода к превращениям в рамках обобщенной кристаллографии, которую можно определить как структурное приложение алгебраической геометрии. Оказалось, что для выполнения всех рассмотренных превращений достаточно кластера с «некристаллографическим» числом вершин 11. Мы видим также, что одна и та же симметричная конструкция описывает строение металлов и их превращения и строение биополимеров (аль-

фа-спирали и некоторых видов ДНК). Появились работы по так называемому биомартенситу, когда изучаемые изменения некоторых биологических объектов представляются как мартенситные превращения [12]: полиморфные превращения в цилиндрических кристаллах белков моделируют жизненные функции примитивных биологических систем, в частности движение бактериофагов в жидкой среде. Интересно, что и здесь архитектура бактериофага описывается как 11-витковая спираль. Итак, расширяя симметричный базис кристаллографии до конструкций алгебраической геометрии, мы можем определенно утверждать: обобщенная кристаллография не только способна описать строение конденсированных фаз, но и содержит информацию о превращениях этих фаз. Аппарат комбинаторики, впервые использованный нами для анализа превращений в металлах, давно и широко применяется в криптографии и дешифровке текстов. Система Штайнера $S(4, 5, 11)$ — грамматика языка с алфавитом из 11 букв и словами по пять букв в каждом. Поэтому мы можем сказать в заключение, что полиморфные превращения в металлах — некий аналог перекодировки текста.

Здесь были показаны возможности симметричного (геометрического) подхода к решению сложных физических задач строения конденсированных фаз и превращений этих фаз. Это далеко не единственный пример решения физической задачи геометрическими методами: достаточно вспомнить нахождение центра тяжести произвольного треугольника как пересечения его медиан. Прочитируем математика Дэвида Гильберта: «Геометрия — предельный случай физики, когда масса равна нулю». ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 14-02-00079.

Литература

1. Холл М. Комбинаторика. М., 1970.
2. Talis A., Kraposhin V. Finite noncrystallographic groups, 11-vertex equiedged triangulated clusters, and polymorphic transformations in metals // Acta Cryst. 2014. V. A70. P.616—625.
3. Coxeter H.S.M. Regular polytopes. NY., 1973.
4. Sevov S.C., Corbett J.D. A remarkable hypoelectronic Indium cluster in K_8In_{11} // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4877—4880.
5. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз / Пер. с нем. В.Б.Баранова, М., 1964.
6. Lipscomb W.N. Framework rearrangement in boranes and carboranes // Science. 1966. V.153. №3734. P.373—378.
7. Kraposhin V.S., Pankova M.N., Talis A.L., Freiman Yu.A. An application of a polytope (4D-polyhedron) concept for the description of polymorphic transitions: iron martensite and solid oxygen // J. Phys. IY France. 2003. V.112. P.119—122.
8. Kraposhin V., Talis A., Jakovleva I. et al. Microtwinning as a common mechanism for the martensitic and pearlitic transformations // J. of Alloys and Compounds. 2013. V.577S. P.S30—S36.
9. Kraposhin V.S., Talis A.L., Samoylovitch M.I. Axial (helical) substructures determined by the root lattice E8 as generating clusters of the condensed phases // J. Non-Cryst.Sol. 2007. V.353. P.3279—3284.
10. Fullman R.L., Wood D.L. Origin of spiral eutectic structures // Acta Metallurgica. 1954. V.2. P.189—193.
11. Scheil E. Über die eutektische Kristallisation // Z. für Metallkunde. 1946. V.37. P.1—11.
12. Olson G. B., Hartman H. Martensite and life: displacive transformations as biological processes // J. de Physique. 1982. T. 43. Colloque C4. Suppl. au №12. P.C4-855—865.