КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2022, том 67, № 2, с. 209–215

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

УДК 548.736

К 130-летию публикации работы Е.С. Федорова о 230 группах кристаллографической симметрии и 130-летию академика Н.В. Белова

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПАХ (ТРАФАРЕТАХ) – СЛЕДСТВИЕ КРИСТАЛЛОДИНАМИКИ

© 2022 г. С. В. Борисов[1,*], Н. В. Первухина[1], С. А. Магарилл[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

**E-mail: borisov@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2020 г.
После доработки 14.02.2021 г.
Принята к публикации 25.02.2021 г.

Результаты кристаллографического анализа популярных структурных типов стали основанием для предложенной модели возникновения трансляционной симметрии как комплекса стоячих плоских упругих волн, создающих трехмерные решетки узлов их пересечений. При учете дополнительного симметричного упорядочения атомов в объеме элементарной ячейки предложены критерии стабильности кристаллических структур, характеризующие сокращение степеней свободы атомов. Сопоставлены характеристики ряда высокосимметричных структур кубической и гексагональной симметрии. Универсальный для материальных частиц процесс создания стабильных состояний путем образования симметричных пространственных конфигураций предложено именовать кристаллодинамикой.

DOI: 10.31857/S0023476122020035

ВВЕДЕНИЕ

В 2021 г. исполнилось 130 лет официальной публикации основополагающего труда Е.С. Федорова о 230 группах кристаллографической симметрии [1]. В отличие от работающего в этой области исследований математика А.М. Шенфлиса Федоров рассматривал геометрическое пространство не абстрактно, а как заполненное материей – атомами, о которых в те годы не было ясного представления.

Успехи физики и рентгеноструктурного анализа дали сотни тысяч кристаллических структур и потребовали обобщения этих знаний. Среди значимых работ здесь нельзя не упомянуть работы Уэллса [2], а также, например, труды по классификации минералов Г. Штрунца [3], А.С. Поваренных [4], Костова [5] и других. Эти и многие другие работы, касающиеся более частных случаев, показывали, что существует тенденция, заставляющая структуры с разным атомным составом объединяться в группы с близкой атомной конфигурацией – в структурные типы (или в некие пространственные трафареты [6]). Понятно, что каждый трафарет – это энергетически устойчивая конфигурация данных атомов, поэтому процесс кристаллизации следует рассматривать не только как достижение определенной симметрии, но и как достижение состояния с минимальной внутренней энергией. Почти три десятка лет назад были заложены основы кристаллографического анализа структур [7], в настоящее время можно уже говорить о кристаллодинамике, которая рассматривает повышение стабильности за счет упорядочения позиций материальных частиц (в отличие от термодинамики, где декларируется рост энтропии, а у кристаллических структур энтропия предполагается равной нулю). Ниже будут представлены примеры кристаллических структур, принадлежащих распространенным структурным типам [2], и сравнительные оценки относительной стабильности предложенной модели образования кристаллического состояния [7].

МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим кристаллизующееся вещество как неоднородную по массе среду с некоторым сред-

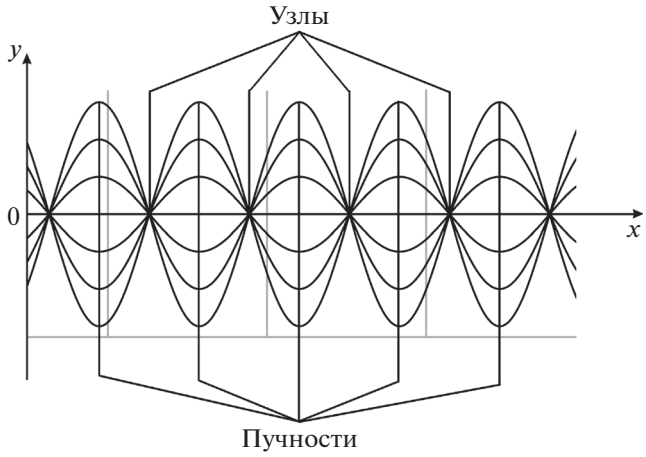

Рис. 1. Одномерная модель колебания струны: узлы с нулевой амплитудой и пучности с максимальной.

ним модулем упругости, создаваемым межатомными взаимодействиями. Все материальные частицы (атомы) участвуют как в собственных тепловых колебаниях, так и в совместных с другими движениях разного типа. В процессе потери энергии эти движения переходят в наиболее экономные по энергии стоячие волны – линейные гармонические колебания. Напомним, что стоячие волны – это сумма двух одинаковых по амплитуде и частоте колебаний, распространяющихся в противоположных направлениях. Они имеют в пространстве трех измерений плоскости с нулевой амплитудой – плоскости узлов, разделенных расстоянием в половину длины стоячей волны, и плоскости с максимальной амплитудой – посередине между плоскостями узлов [8]. Одномерная модель (колебания струны) показана на рис. 1.

Каждая стоячая волна, упорядочивая позиции атомов и сдвигая наиболее тяжелые к плоскостям узлов с минимальной кинетической энергией, создает трансляционное упорядочение в направлении, перпендикулярном фронту волны. Теряя энергию (теплоту кристаллизации), атомы в разных сочетаниях – в зависимости от массы, размера, координации с соседями – образуют стоячие волны разных направлений и частот (наиболее энергоемким будет отвечать половина длины волны, близкой к кратчайшим межатомным расстояниям, поскольку им будет соответствовать максимальная заселенность атомами). Любые три волны дадут трехмерную сетку узлов – пересечений узловых плоскостей, т.е. трансляционную решетку. Известно, что стоячие волны не рассеивают энергию. Такое объяснение возникновения трансляционной симметрии – главной симметрии кристалла – пока не имеет альтернативы. Кстати, в курсах кристаллографии механизм возникновения трансляционной симметрии обычно не обсуждается.

Каждый конкретный атом, участвуя в разных стоячих волнах, не может быть во всех узловых плоскостях, но будет вблизи точек их пересечений, т.е. создавать псевдотрансляционное упорядочение. Процесс идет до стадии, когда возникают такие стоячие волны, половины длин которых станут истинными трансляциями для всех атомов, а предыдущие упорядочения – это подрешетки истинной трансляционной решетки. В этом процессе множество конфигураций атомов, присутствующих в кристаллизующемся веществе, сводится к повторяющейся конфигурации атомов в объеме элементарной ячейки. Иначе говоря, степени свободы всех атомов сводятся к числу степеней свободы атомов одной элементарной ячейки. Дополнительное ограничение степеней свободы атомов в объеме элементарной ячейки осуществляют элементы точечной симметрии, скользящие плоскости, винтовые оси. Так, плоскость зеркального отражения лишает лежащие в ней атомы одной из трех степеней свободы, поворотная ось – двух степеней, центр симметрии – трех. Это выполняется и для плоскостей скольжения, и для винтовых осей.

КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СИММЕТРИЕЙ

Стабильность материала – способность сохранять структуру при изменении температуры, давлении в широких пределах – существенным образом зависит от характера химических связей между атомами. Однако, если иметь дело с близкими по составу веществами или с фазами одного и того же вещества, то можно предложить критерии, обусловленные только симметрией кристаллической структуры. Исходя из общих соображений и анализа конкретных структур, остановимся на фундаментальном объеме V^*, представляющем независимую часть объема элементарной ячейки, достаточного для описания всей структуры: $V^* = V_0/M$. Здесь M – порядок пространственной группы симметрии (совокупность операций симметрии в элементарной ячейке, или максимальная кратность позиции в ней). Чем меньше V^*, тем стабильнее структура, поскольку в ней минимум степеней свободы атомов.

За второй критерий было принято отношение числа степеней свободы базисных атомов структуры n_s – это те их координаты, которые могут меняться в рамках данной симметрии (все не зафиксированные симметрией координаты x, y, z базисных атомов структуры) к числу атомов в примитивной ячейке n_p: $S = n_s/n_p$. Чем меньше S, тем стабильнее структура, так как меньше степеней свободы у атомов в объеме V^*.

Самых минимальных значений V^* следует ожидать в кубических группах симметрии, где ве-

личина M доходит до 192 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ и ее подгруппы). В гексагональных структурах максимальное значение $M = 24$ ($P6/mmm$ и ее подгруппы). Критерий S также минимален в этих группах. В частности, для структур многих металлов, известных как весьма стабильные материалы, он равен нулю (медь, железо, алюминий, их сплавы и другие).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ – МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМОВ В СТРУКТУРАХ

Метод основан на том, что взаимное упорядочение разных сочетаний атомов структуры в узловых плоскостях одних и тех же стоячих линейных волн (это фактически кристаллографические плоскости (hkl)) можно контролировать по известным программам расчета структурных амплитуд F_{hkl}. Если относительно большая величина расчетной амплитуды F_{hkl}, полученная для одного сорта атомов, существенно возрастает при добавлении в расчет другого сорта, это означает, что данная плоскость (hkl) упорядочивает одновременно оба сорта атомов. Когда таких плоскостей несколько, то комбинируя их по три, фиксируем совместные подрешетки атомов в данной структуре. Как правило, катионы и анионы в неорганических структурах упорядочены по разным плоскостям (hkl). Но доказано и упорядочение, например, крупных катионов Cs^+, Tl^+ и других вместе с близкими по объему анионами O^{2-}, S^{2-} [9]. Здесь причина совместного упорядочения не только в достижении более плотной упаковки, но и в более симметричной их совместной подрешетке. Расчеты подрешеток осуществляются по специальной программе [10].

КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ V^* И S В ИССЛЕДОВАННЫХ СТРУКТУРАХ

Покажем характеристики стабильности структур популярных структурных типов кубической и гексагональной симметрии и тенденцию сокращения степеней свободы атомов. Детали исследований приводятся в оригинальных работах этого цикла.

Начнем со структуры алмаза, демонстрирующей преимущество симметрии перед плотностью упаковки: из восьми тетраэдрических и четырех октаэдрических пустот ячейки в ней заняты атомами только четыре тетраэдрические (рис. 2а). Алмаз имеет одно из минимальных значений V^*: всего 0.24 Å^3 достаточно, чтобы образовать 192 операциями симметрии его элементарную ячейку. Базисный атом углерода зафиксирован в начале координат, а все атомы – в узлах пересечений многих семейств кристаллографических плоскостей, в том числе наиболее заполненных атомами плоскостей {220} [11].

Вещества с более сложным атомным составом, например шпинель $MgAl_2O_4$, осуществляют стремление к максимальной симметрии путем усложнения строения. Элементарная ячейка шпинели как бы удваивает параметр ячейки алмаза, и существуют два варианта размещения атомов в восьми октантах (подъячейках) (рис. 2б, 2в). Все катионы зафиксированы элементами симметрии, а значит, лишены степеней свободы, анионы кислорода находятся на тройных осях (базисный атом с координатами xxx с одной степенью свободы). В структурном типе поллуцита $CsAlSi_2O6$ ($Ia\bar{3}d$) 1/8 часть элементарной ячейки показана на рис. 2г. Тяжелый катион Cs зафиксирован симметрией, катион Al на тройной оси имеет одну степень свободы, атомы кислорода находятся в общем положении (три степени свободы, на рисунке не показаны) [6].

У представителя структурного типа эльпасолита Rb_2NaAlF_6 ($Fm\bar{3}m$) только анион F имеет одну степень свободы (перемещение по координатной оси), как это можно видеть на рис. 2д, где показана 1/8 часть элементарной ячейки. Примером более сложной по организации может служить структура кольцевого тетрафосфата $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ ($I\bar{4}3d$), 1/8 часть ячейки которой показана в несколько идеализированном виде на рис. 2е. Только катион Al зафиксирован на тройной оси, атом фосфора – в общей позиции, но близко к позиции 1/8 1/8 1/8 [12]. Завершим список распространенных кубических структурных типов структурой граната $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$, катионный каркас которого полностью зафиксирован симметрией, и только атомы кислорода имеют три степени свободы в 1/96 части элементарной ячейки (рис. 1ж). В табл. 1 приведены критерии V^* и S для представителей кубических структур.

Популярные структурные типы гексагональной симметрии (пр. гр. $P6/mmm$ и ее подгруппы с $M = 24$) начнем рассматривать с класса политипов [2]. В них чередуются слои анионов, в которые включен крупный катион, и слои катионов, где многочисленный средний катион упорядочен с крупным. От стехиометрии крупных и средних катионов зависит параметр c гексагональной структуры при почти одинаковых параметрах a (рис. 3а). По типу структур ферритов $SrAl_{12}O_{19}$ и $BaFe_{18}O_{27}$ [13] устроена и структура BaV_6O_{11} [14]. Соотношение количеств средних и крупных катионов в них 1 : 6, 1 : 12, 1 : 18, и в связи с этими соотношениями меняется параметр c структур (рис. 3б, 3в, 3г).

Соединения с более сложным атомным составом кристаллизуются с элементарными ячейками большего объема (табл. 2). Критерии V^* и S у гек-

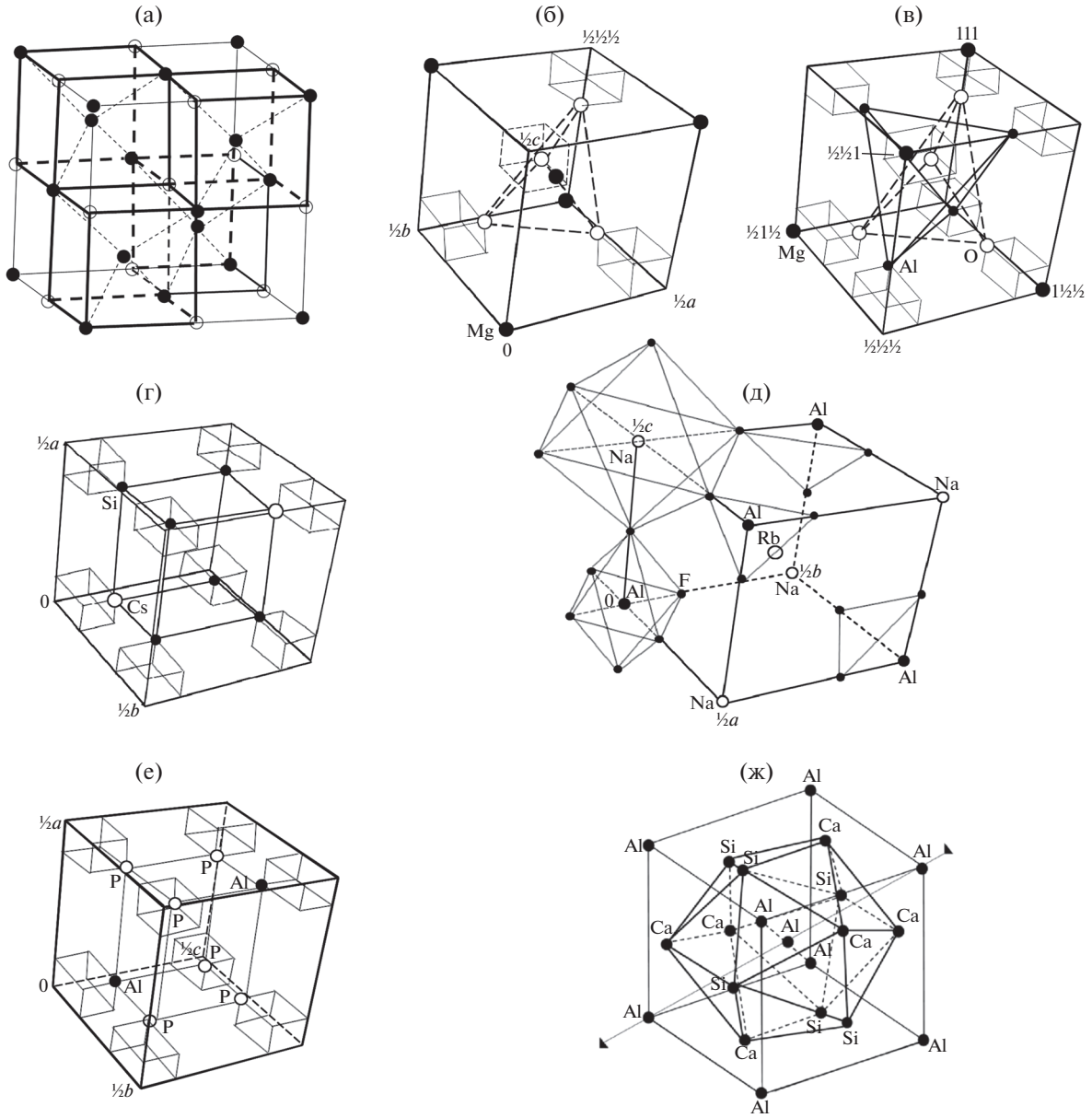

Рис. 2. Элементарная ячейка алмаза (а): черные кружки – атомы углерода, пустые – вакантные позиции в *I*-ячейке с параметром 1/2*a*. Шпинель $MgAl_2O_4$: б – размещение атомов в одном из четырех октантов ячейки структуры, анионы кислорода по закону алмаза центрируют все октанты этой подъячейки, катионы Mg в четырех вершинах и центре; в – размещение атомов в четырех остальных октантах ячейки структуры, центрированы все восемь октантов алмазной подъячейки: четыре – атомами Al, четыре – атомами O (Al – малый черный кружок). $CsAlSi_2O_6$ (г): идеализированная схема расположения атомов по ключевым позициям в 1/8 части ячейки кристаллической структуры поллуцита, катион Cs зафиксирован, (Si,Al) смещен из аналогичной позиции по оси 3. Rb_2NaAlF_6 (д): 1/8 часть элементарной ячейки; в начале координат фрагмент цепочки AlF_6- и NaF_6-октаэдров, грани AlF_6-октаэдров выделены у других вершин; (Rb и Al – большие пустые и черные кружки). $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ (е): 1/8 часть элементарной ячейки с идеализированным расположением катионов (Al,V) и P, отвечающим максимальной симметрии. Гранат $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$ (ж): размещение катионов в октанте кубической элементарной ячейки структуры: икосаэдрическая конфигурация 12 катионов Ca и Si, вписанная в куб катионов Al, центрированный также Al. Показана тройная ось в структуре.

сагональных структур заметно больше по величине, и логично искать причины, исключающие возможность кристаллизации их в кубической симметрии. Одной из причин, вероятно, будет образование в кристаллизующейся фазе стабильных атомных группировок с локальной симметрией, не свойственной кубической. Так, в структуре BaV_6O_{11} есть фрагмент – два VO_6-октаэдра с общей гранью и, следовательно, с укороченным расстоянием V–V и возможным взаимодействием

Таблица 1. Параметры кубических структур

Параметр	Алмаз C [9]	Шпинель $MgAl_2O_4$ [9]	Поллуцит $CsAlSi_2O_6$ [6]	Эльпасолит Rb_2NaAlF_6 [10]	Тетрафосфат $(Al,V)_4(P_4O_{12})_3$ [10]	Гранат $Al_2Ca_3(SiO_4)_3$ [9]
Пр. гр.	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Ia\bar{3}d$	$Fm\bar{3}m$	$I\bar{4}3d$	$Ia\bar{3}d$
Z	8	8	4	4	4	8
a, Å	3.567	8.075	13.664	8.3087	13. 7477	11.850
M	192	192	96	192	48	96
V_0, Å^3	45.5	526.5	2551.4	573.59	2598.31	1664
V^*, Å^3	0.24	2.75	26.6	3	54.3	17.3
S	0/2 = 0	1/14 = 0.017	4/80 = 05	1/10 = 0.1	13/104 = 0.126	3/80 = 0.038

металл–металл. Общая грань VO_6-октаэдров стимулирует возникновение зеркальной плоскости симметрии, с ней совпадающей, а в целом этот фрагмент – зародыш с локальной симметрией $6_3/m$. В кубических структурах такого сочетания элементов симметрии быть не может.

Аналогичные ситуации имеют место и в других представленных выше структурах. Полагая кубическую симметрию более стабильной, чем гексагональная, отметим интересные факты о гексагональных структурах. Теоретически гексагональную структуру можно получить, сжимая или растягивая кубическую вдоль одной из четырех тройных осей. В действительности в структурах типа турмалина, корунда, в тех же политипах катионы и анионы упорядочены именно так деформированными кубическими подрешетками [11, 13, 14].

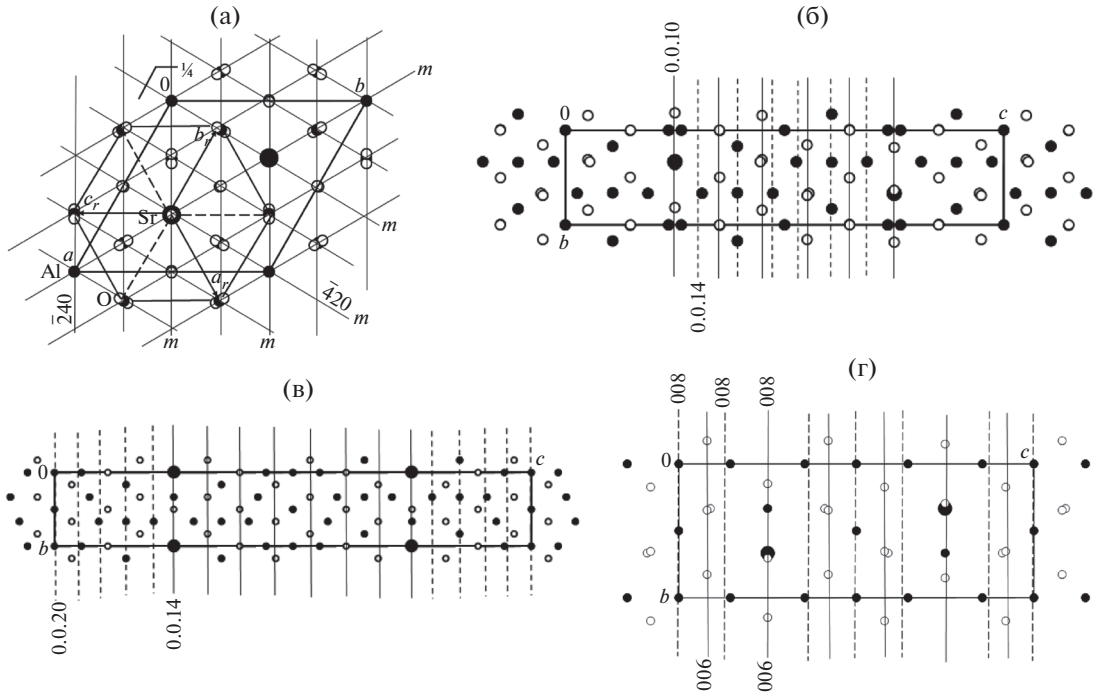

Рис. 3. Проекция на плоскость: а – *xy* гексагональных структур с крупными (большие кружки) (Ba, Sr) и средними (малые закрашенные кружки) катионами (Al, V, Fe), анионы – пустые малые кружки; б – *yz* $SrAl_{12}O1_9$ и сечения плоскостями (0010) в случае подрешетки (Sr + O) (сплошные линии) и (0014) в случае подрешетки (Al + Sr) (штриховые); в – *yz* $BaFe_{18}O_{27}$ и сечения плоскостями (0014) подрешетки (Ba + O) (сплошные линии) и плоскостями Fe-подрешетки (0020) (штриховые линии); г – *yz* BaV_6O_{11}, частично показаны плоскости (006) с упорядочением (Ba + O) (сплошные линии) и (008) с упорядочением (Ba + V) (пунктирные линии).

Таблица 2. Параметры гексагональных структур

Параметр	$SrAl_{12}O_{19}$ [11]	$BaFe_{18}O_{27}$ [11]	Пудреттит $KNa_2B_3Si_{12}O_{30}$ [6]	BaV_6O_{11} [12]	Крашенинниковит $KNa_2CaMg(SiO_4)_3F$ [9]
Пр. гр.	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$	$P6/mcc$	$P6_3/mmc$	$P6_3/mcm$
Z	2	2	2	2	6
a, c, Å	5.5766, 22.143	5.88, 32.845	10.253, 13.503	5.797, 13.301	16.6682, 6.9007
M	24	24	24	24	24
V_0, Å^3	595.35	983.46	1229.31	374.9	1660
V^*, Å^3	24.8	41.0	51.3	15.9	69.2
S	12/64 = 0.188	16/92 = 0.173	11/96 = 0.115	5/36 = 0.139	17/126 = 0.135

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллическую структуру определяет компромисс сил локальных межатомных взаимодействий (включая локальную электростатику) и сил дальнодействующих, упругих, создающих упорядочение – трансляционную и иную симметрию. В современном описании кристаллических структур господствует первая сторона, называемая кристаллохимией, хотя это фактически стереохимия. Вторую сторону логично назвать кристаллодинамикой, и именно она определяет особенности кристаллического состояния вещества. Известны многочисленные примеры, когда вещества с самыми разнообразными атомными составами кристаллизуются в одинаковые по типу структуры – трафареты. Чтобы попасть в наиболее стабильный трафарет, у шпинели, например, более крупный Mg оказывается в тетраэдрическом кислородном окружении, а более мелкий Al – в октаэдрическом.

В настоящей работе рассмотрены только наиболее симметричные трафареты кристаллических структур, где роль симметрии, сокращающей информацию о структуре (т.е. объем информационной ячейки V^*), очевидна. Но эта тенденция к повышению стабильности за счет возможностей симметризации (сокращение степеней свободы материальных объектов структуры) присутствует повсеместно, даже если при этом образуются дефекты [9, 11].

В качестве общих принципов организации кристаллических структур до сих пор используют правила Л. Полинга (1929 г.), учитывающие электростатические взаимодействия между атомами и общие соображения о минимализации фрагментов структур. Собственно, к кристаллическому состоянию относится только пятое правило Полинга, требующее, чтобы количество различающихся структурных группировок в кристалле было минимальным. Фактически, представленные критерии V^* и S констатируют степень выполнения этого правила. Результаты кристаллографического анализа структур показывают, что процесс кардинального упорядочения конфигурации атомов операциями симметрии, и в первую очередь симметрии трансляционной, имеет принципиальное значение. Сформулированный выше с позиции статистической физики [15] механизм образования этой симметрии открывает возможность количественных расчетов энергии кристаллических структур с привлечением математического аппарата для упругих колебаний в конденсированных средах [8]. Таким видится продолжение начатых Е.С. Федоровым исследований царства кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров Е.С.* Симметрия правильных систем фигур. 1891. Зап. СПб минер. Общества. Ч. 28.
2. *Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry (fifth edition). Oxford: Clarendon Press, 1986.
3. *Strunz H., Nickel E.* Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2002. 870 p.
4. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 547 с.
5. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
6. *Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 540. https://doi.org/10.31857/S0023476120040062
7. *Борисов С.В.* // Журн. структур. химии. 1992. Т. 33. № 6. С. 123.

8. *Дьелесан Э., Руайе Д.* Упругие волны в твердых телах. М.: Наука, 1982. 424 с.

9. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 393. https://doi.org/10.1070/RCR4479

10. *Gromilov S.A., Bykova E.A., Borisov S.V.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 6. P. 947.

11. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 8. P. 1191. https://doi.org/10.1134/S0022476619080018

12. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // J. Struct. Chem. 2020. V. 61. № 10. P. 1669. https://doi.org/10.26902/JSC_id61842

13. *Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V.* // Crystallography Reports. 2019. V. 64. № 4. P. 535. https://doi.org/10.1134/S0023476119040064

14. *Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 1. P. 86. https://doi.org/10.26902/JSC_id61842

15. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.