



Из опыта преподавания. XII. Зарождение кристалла и принцип равного ближайшего окружения

Ю. Л. Войтеховский

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена
Российское минералогическое общество, Санкт-Петербург
vojtehovskij@herzen.spb.ru

Статья посвящена поиску лаконичного ответа на вопрос: как возникает зародыш кристалла? Хотя простой и одновременно полный ответ невозможен, сделана попытка прояснить проблему в трех аспектах: согласно какому принципу частицы объединяются в зародыш, какой зародыш имеет шанс стать кристаллом, с какой атомной конфигурации он узнается. Для моделирования малых полиэдрических кластеров предложен принцип равного ближайшего окружения. Показано, что такие кластеры с нечетным числом атомов невыгодны. Малые полиэдрические кластеры должны расти, присоединяя пары атомов. Ранее это было известно для фуллеренов из-за специфики их геометрии. Тема важна ввиду охвата кристаллографией и минералогией новых квази- и некристаллических структур.

Ключевые слова: кристаллография, минералогия, зародыш, кристалл, симметрия, полиэдрический кластер, принцип равного ближайшего окружения.

From teaching experience. XII. The origin of the crystal and the principle of equal immediate environment

Yu. L. Voytekhovsky

A. I. Herzen Russian State Pedagogical University
Russian Mineralogical Society, Saint Petersburg

The article is devoted to the search for a concise answer to the question: how does the nucleus of a crystal arise? Although a simple and complete answer is impossible at the same time, an attempt has been made to clarify the problem in three aspects: according to which principle particles are combined into a nucleus, which nucleus have a chance to become crystal, and from which atomic configuration it can be recognized. To model the small polyhedral clusters, the principle of equal immediate environment is proposed. It is shown that such clusters with an odd number of atoms are impossible. Small polyhedral clusters should grow by attaching pairs of atoms. Previously, this was known for fullerenes because of their specific geometry. The topic is important because of the coverage of various quasi- and non-crystalline structures by crystallography and mineralogy.

Keywords: crystallography, mineralogy, nucleus, crystal, symmetry, polyhedral cluster, principle of equal immediate environment.

Введение

Иногда студенты задают неудобные вопросы. Проблема преподавателя состоит в том, что ответ должен быть убедительным и лаконичным. Длинный не пройдет: долго объясняете — знать, неясно мыслите. Что вообще означает — «объяснить»? Этимологически — сделать ясным, по сути — свести сложное к простому, непонятное — к уже понятному. Но кого-то убеждают расчеты, другого — геометрические образы. Да и сам преподаватель имеет предпочтения. Здесь есть педагогическая проблема. Вот вопрос студента-геолога на излете 2-го курса: «Согласно какому наглядному принципу рождается кристалл, если коротко? У Ч. Банна я ответа не нашел». Вопрос обескураживает. Книга (Банн, 1970), рекомендованная мной, — хороший ориентир. Значит, некогда популярная, она уже не обладает нужной строгостью. Укажем во избежание недоумений, что фундаментальное объяснение зарождению, росту и превращениям кристаллов может дать

только термодинамика (Темкин и др., 1980) в альянсе с кристаллохимией (Филатов, Пауфлер, 2019). Система (расплав, раствор) всякий раз замыкает химические связи в узиле кристаллической решетки ради минимизации свободной энергии. Далее речь пойдет о наглядном образе, иллюстрирующем физический принцип при образовании зародышей.

Принцип равного ближайшего окружения

Поискем образ в геометрии. При этом будем иметь в виду, что в себе самой она движения не содержит. В сценарий рождения кристалла его приходится вводить как смену атомных конфигураций, выражающих на каждом шаге некую целесообразность. Но в чем она? Суть кристалла — в трансляционной упорядоченности, точнее — в суперпозиции правильных систем точек, по которым распределены кристаллохимически эквивалентные атомы. Более строго — точеч-

Для цитирования: Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. XII. Зарождение кристалла и принцип равного ближайшего окружения // Вестник геонаук. 2023. 6(342). С. 48–51. DOI: 10.19110/geov.2023.6.6

For citation: Voytekhovsky Yu. L. From teaching experience. XII. The origin of the crystal and the principle of equal immediate environment. Vestnik of Geosciences, 2023, 6(342), pp. 48–51, doi: 10.19110/geov.2023.6.6



ная (r, R)-система Делоне будет кристаллом, если она орбита некоторого конечного множества по пространственной группе G. Система Делоне называется правильной, если она G-орбита одной точки. В этом случае все точки равно окружены другими (Галиулин, 1984).

Для дальнейшего кажется разумным принцип равного ближайшего окружения. Но как он реализуется в конечной структуре? Пусть куб с ребром n сложен единичными кубиками. Их число N распределено по позициям: $N = n^3 = (n - 2)^3 + 6(n - 2)^2 + 12(n - 2) + 8$, где первое слагаемое — число центральных, второе — центральных граничных, третье — центральных реберных, последнее — вершинных кубиков. С n быстрее всего растет число центральных, но даже для n = 10 их всего 512, т. е. чуть больше половины. «Почти все» (95 %) кубики станут центральными при n = 118, когда в кубе их будет N = 1 643 032, т. е. более 1.64 миллиона. Принцип, принимаемый в целом, проявляет себя далеко не сра-

зу. Тем более интересно, что для совсем малых кластеров он дает нетривиальные результаты.

Рост малых кластеров из сферических частиц смоделирован в работе (Дубов и др., 1995). Для полиэдрических форм ее превосходят лишь компьютерные каталоги выпуклых 4- ... 12- и простых (3-валентных) 13- ... 16-эдров (Войтеховский, Степенщиков, 2008а, 2008b). Дуальным переходом из них получаются полиакроны (поливершинники). Рисунок 1 показывает сложность моделирования — быстро нарастающее разнообразие кластеров. Выявление трендов упрощается, если учесть принцип равного ближайшего окружения. В идеале ему удовлетворяют лишь платоновы и архимедовы полиэдры, призмы и антипризмы. (Нас не интересует квазидвумерный случай, для которого годятся кольца и зигзаги — тренд вверх справа на рис. 1.) Это условие принимают и другие авторы (Aslanov, Markov, 1989; Aslanov, 1991).

Перечислим подходящие конфигурации малых кластеров: мономер (N = 1), димер (2), треугольник (3),

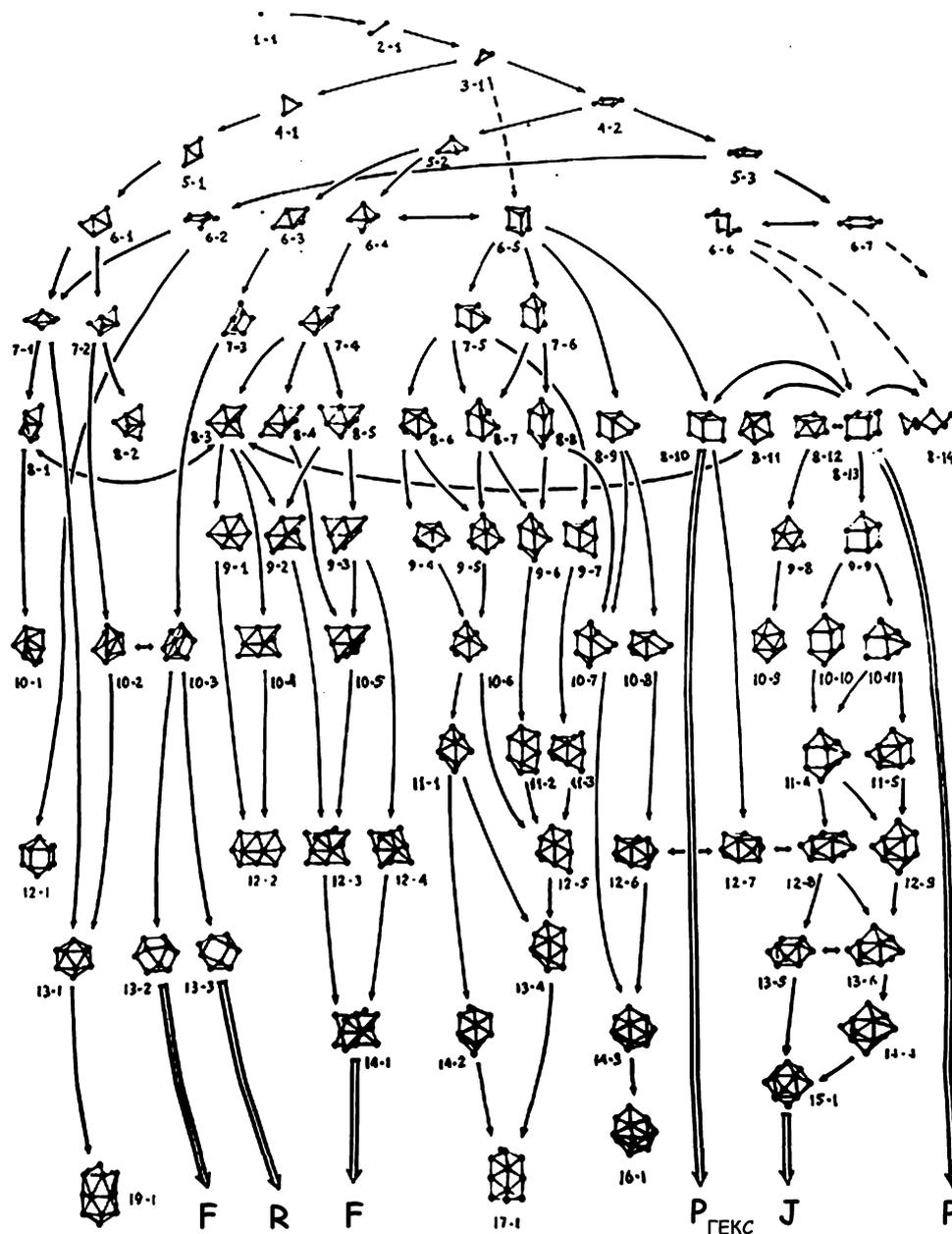


Рис. 1. Схема формирования кластеров с ростом N (Дубов и др., 1995, рис. 1.7)

Fig. 1. Scheme of cluster formation with increasing N (Dubov et al., 1995, Fig. 1.7)

тетраэдр (4), октаэдр и 3-гональная призма (6), куб и 4-гональная антипризма (8), 5-гональные призма и антипризма (10), усеченный тетраэдр, архимедов кубооктаэдр и икосаэдр (12). Они отсутствуют для нечетных $N = 5, 7, 9, 11$. Для $N = 5$ есть всего два полиэдрических кластера — 3-гональная бипирамида и 4-гональная пирамида (5-1 и 5-2 на рис. 1). В статье (Войтеховский, 2022) для сравнения выпуклых полиэдров дополнительно к точечной группе симметрии (т. г. с.) и порядку группы автоморфизмов (п. г. а.) предложено использовать статистические энтропии разнобразия вершин N_v и ребер N_e . Для 3-гональной бипирамиды (т. г. с. $L_{i6}3L_23P = L_33L_24P = L_33L_23PP = D_{3h} = \bar{6}m2$, п. г. а. 12, $N_v = 41.8\%$ от \max^{**} , $N_e = 29\%$ от \max) и 4-гональной пирамиды ($L_44P = L_42P2P' = C_{4v} = 4mm$, п. г. а. 8, $N_v = 31.1\%$ от \max , $N_e = 33.34\%$ от \max) они показывают двойственную ситуацию. У 3-гональной бипирамиды выше п. г. а. и ниже N_e , у 4-гональной пирамиды ниже N_v . Что выгоднее? Легко представить, как 5-атомный кластер колеблется, выбирая между ними. По сути, он находится с некоторыми вероятностями сразу в двух состояниях.

Возникает догадка: 5-атомный кластер присоединяет еще 1 атом и принимает самую симметричную (из кристаллографических) 8-эдрическую конфигурацию ($3L_44L_36L_29PC = O_h = m\bar{3}m$, $N_v = N_e = 0$). Иначе говоря, он переходит из 4-эдрической ($N = 4$) сразу в 8-эдрическую ($N = 6$). Так же преодолеваются конфигурации с $N = 7, 9, 11$. И в этих случаях выбор идет между кластерами в виде бипирамид и пирамид: $N = 7$ — 5-гональная бипирамида ($\bar{10}m2$, п. г. а. 20) и 6-гональная пирамида ($6mm$, п. г. а. 12), $N = 9$ — 7-гональная бипирамида ($\bar{14}m2$, п. г. а. 28) и 8-гональная пирамида ($8mm$, п. г. а. 16), $N = 11$ — 9-гональная бипирамида ($\bar{18}m2$, п. г. а. 36) и 10-гональная пирамида ($10mm$, п. г. а. 20). Для $N = 7$ (34 кластера) и $N = 9$ (2606 кластеров) все N_v и N_e даны в статье (Войтеховский, 2022).

Возможно, уже здесь, в зародыше, отчасти содержится ответ на вопрос, почему кристалл прирастает не только отдельными атомами, но и группами. Эта гипотеза Д. Баларева^{***} активно обсуждалась (Юшкин, 1971; Юшкин, Баларев, 1993; Асхабов, 2022). Высокая симметрия как критерий отбора и перескоки невозможных атомных конфигураций известны для фуллеренов C_n . У них n может быть только четным из-за особенностей геометрии (Kroto, 1987). Их рост возможен лишь присоединением пар атомов. При этом стабильные формы требуют высоких т. г. с. (C_{60} , C_{80} : $\bar{5}3m$; C_{70} : $\bar{10}m2\dots$). Как показано выше, малые полиэдрические кластеры с нечетным числом атомов противоречат принципу равного ближайшего окружения. Но здесь мы должны остановить чисто геометрическое рассуждение, т. к. для больших кластеров следует учитывать виды атомов и особенности химических связей.

* Здесь и далее для удобства т. г. с. даны в обозначениях разных научных школ.

** Здесь и далее энтропии берутся не в абсолютных значениях, а в % от максимума, т. е. в одной шкале.

*** В личном архиве Д. П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе, нами обнаружено фото Д. Баларева. Возможно, это оно использовано Н. П. Юшкиным на обложке книги (рис. 2).

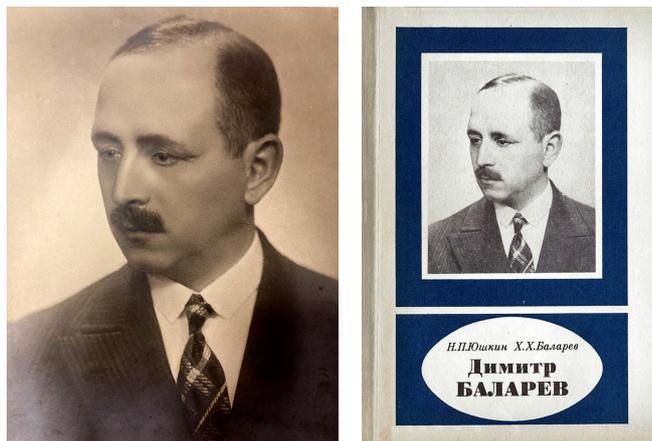


Рис. 2. Баларев Д., 1935 (архив Д. П. Григорьева) и обложка книги (Юшкин, Баларев, 1993)

Fig. 2. Balarev D., 1935 (D. P. Grigoriev's archive) and the cover of the book (Yushkin, Balarev, 1993)

Протозародыш

Сферическая частица может быть с касанием окружена 12 такими же. А вот задача 13-го шара решалась несколько столетий, в том числе И. Кеплером и И. Ньютоном. Ряд доказательств приводит Ф. Тот (1958). Переход к кластеру из 13 частиц означает важный рубеж — он и все последующие могут быть допированы атомами, проскользнувшими внутрь оболочки. Появляются внутренние и наружные атомы. И это прекращает действие принципа равного ближайшего окружения в прежней форме.

На рис. 3 (слева) показана частица А, окруженная шестью такими же, задающими слой плотной шаровой упаковки. Добавление частиц снизу и сверху (по 3) в позициях В и/или С (рис. 3, справа) порождает множество периодических кристаллических, неперiodических (ортогонально слоям) квазикристаллических и некристаллических структур. Возможность последних обеспечена тем, что 12 частиц первой координационной сферы могут довольно свободно скользить по поверхности частицы А (что и породило задачу 13-го шара), нарушая в растущем кластере кристаллографический порядок. Так, синтезированы оболочечные икосаэдрические кластеры Pd_N с $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923\dots$, в каждой оболочке $10n^2 + 2$ частиц, n — порядковый номер оболочки (Дубов и др., 1995).

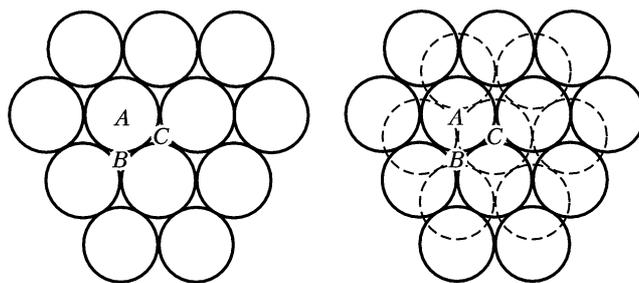


Рис. 3. Окружение шара А шестью другими и перспективы роста кластера

Fig. 3. Surrounding ball A with six others and the growth prospects of the cluster



В каком кластере может быть опознан будущий кристалл? Это вопрос, на который нет простого ответа. Если иметь в виду узнавание с помощью методов рентгеновской дифракции, то в кластере с несколькими сотнями или тысячами атомов, образующих плоские сетки. Если речь идет о кластере, в котором различим принцип, дающий шанс стать кристаллом, то с 13 атомами. В нем уже узнаваем фрагмент плотной шаровой упаковки.

Заключение

Как же возникает протозародыш кристалла, если «коротко и наглядно»? Он возникает в результате отбора самых симметричных полиэдрических атомных кластеров, устроенных по принципу равного ближайшего окружения; их рост состоит в присоединении пар атомов ради преодоления нечетных конфигураций. Фрагмент плотной шаровой упаковки, дающей шанс стать кристаллом, узнаваем в 13-атомном кластере.

Здесь судьбы кластеров расходятся. Принцип равного ближайшего окружения заработает снова для внутренних атомов больших кластеров, выбравших путь кристаллического роста. Это их структуры определяют внешние формы согласно принципу: т. г. с. есть фактор-группа пространственной г. с. по подгруппе трансляций. До того он не работает, структуры и внешние формы флуктуирующих зародышей еще не определены и между собой не связаны.

Автор благодарит рецензентов за весьма профессиональные рекомендации.

Литература / References

- Асхабов А. М. Проблема строительных единиц при росте кристаллов и становление неклассических концепций кристаллообразования // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 20–24. doi: 10.19110/geov.2022.11.3.
- Askhabov A. M. *Problema stroitelnykh edinit pri roste kristallov i stanovleniye neklassicheskikh kontseptsiy kristallobrazovaniya* (Problem of building units in crystal growth and genesis of non-classical concepts of crystal formation). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 11, pp. 20–24.
- Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. М.: Мир, 1970. 312 с.
- Bunn Ch. *Krystally. Ikh rol v prirode i nauke* (Crystals. Their role in nature and in science). Moscow: Mir, 1970, 312 p.
- Войтеховский Ю. Л. Из опыта преподавания. IX. Энтропия выпуклого полиэдра // Вестник геонаук. 2022. № 1. С. 44–53. doi:10.19110/geov.2022.1.4.
- Voytekhovskiy Yu. L. *Iz opyta prepodavaniya. IX. Entropiya vypuklogo poliedra* (From teaching experience. IX. Entropy of a convex polyhedron). Vestnik of Geosciences, 2022, No. 1, pp. 44–53.
- Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV: Выпуклые полиэдры. Т. I: 4- ... 12-эдры. Апатиты: КНИЦ РАН, 2008а. 833 с.
- Voytekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Kombinatornaya kristallomorfologiya. Kniga IV: Vypuklye poliedry. Tom I: 4- ... 12-edry* (Combinatorial crystal morphology. Book IV: Convex polyhedra. Vol. I: 4- to 12-hedra). Apatity: Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS, 2008a, 833 p.
- Войтеховский Ю. Л., Степенищikov Д. Г. Комбинаторная кристалломорфология. Кн. IV: Выпуклые полиэдры. Т. II: Простые 13- ... 16-эдры. Апатиты: КНИЦ РАН, 2008b. 828 с.
- Voytekhovskiy Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Kombinatornaya kristallomorfologiya. Kniga IV: Vypuklye poliedry. Tom II: Prostye 13- ... 16-edry* (Combinatorial crystal morphology. Book IV: Convex polyhedra. Vol. II: Simple 13- to 16-hedra). Apatity: Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS, 2008b, 828 p.
- Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 135 с.
- Galiulin R. V. *Kristallograficheskaya geometriya* (Crystallographic geometry). Moscow: Nauka, 1984, 135 p.
- Дубов П. Л., Корольков Д. В., Петрановский В. П. Кластеры и матрично-изолированные кластерные сверхструктуры. СПб.: СПбГУ, 1995. 192 с.
- Dubov P. L., Korolkov D. V., Petranovskiy V. P. *Klastery i matrichno-izolirovannye klasternye sverkhstruktury* (Clusters and matrix-isolated cluster superstructures). Saint Petersburg: State University Press, 1995, 192 p.
- Темкин Д. Е., Чернов А. А., Гиваргизов Е. И. и др. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
- Temkin D. E., Chernov A. A., Givargizov E. I. et al. *Sovremennaya kristallografiya. Tom 3. Obrazovaniye kristallov* (Modern crystallography. Vol. 3. Crystal formation). Moscow: Nauka, 1980, 408 p.
- Том Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве. М.: Физматлит, 1958. 364 с.
- Toth L. F. *Raspolozheniya na ploskosti, na sfere i v prostanstve* (Locations on the plane, on the sphere and in space). Moscow: Fizmatlit, 1958, 364 p.
- Филатов С. К., Пауфлер П. Систематика полиморфных превращений кристаллов, обобщенная на основе критериев Бюргера // Зап. ПМО. 2019. № 5. С. 1–23.
- Filatov S. K., Paufler P. *Sistematika polimorfnykh prevrascheniy kristallov, obobshchennaya na osnove kriteriev Burgera* (The systematics of crystal polymorphic transformations, generalized on the basis of Buerger's criteria). Proc. Rus. Mineral. Soc., 2019, No. 5, pp. 1–23.
- Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар: ИГ Коми фил. АН СССР, 1971. 52 с.
- Yushkin N. P. *Teoriya mikroblochnogo rosta kristallov v prirodnykh geterogennykh rastvorakh* (Theory of microblock growth of crystals in natural heterogeneous solutions). Syktyvkar: Geol. Inst. Komi Branch Acad. Sci. USSR, 1971, 52 p.
- Юшкин Н. П., Баларев Х. Х. Димитр Баларев. 1885–1964. М.: Наука, 1993. 115 с.
- Yushkin N. P., Balarev H. H. *Dimitr Balarev. 1885–1964* (Dimitr Balarev. 1885–1964). Moscow: Nauka, 1993, 115 p.
- Асланов Л. А. Crystal-chemical model of atomic interactions. 5. Quasicrystal structures // Acta Cryst. 1991. A47. P. 63–70.
- Aslanov L. A., Markov V. T. Crystal-chemical model of atomic interactions. 3. Convex polyhedra with regular faces // Acta Cryst. 1989. A45. P. 661–671.
- Крото Х. В. The stability of the fullerenes C_n with $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 // Nature. 1987. No. 329. P. 529–531.