

Л. А. Варданянц, чл.-корресп. АН Армянской ССР

## О роли комплексного двойникования в структурах кристаллов

(Представлено 17 VII 1952)

Принцип плотнейшей упаковки вещества, принятый в современной кристаллохимии, вполне состоятелен при исследовании „анатомии“ кристаллов, т. е. чисто геометрических особенностей их структуры. Вместе с тем он совершенно недостаточен для познания двух других сторон процесса кристаллизации, определяющих, во-первых, почему должна образоваться такая именно, а не какая-то иная структура, и, во-вторых, в каком порядке и как, т. е. посредством каких элементов и блоков, происходит упаковывание вещества и рост кристалла. Кроме того, идея о плотнейшей упаковке не вскрывает тех причин, в силу которых становление кристаллического состояния в нормальных условиях обязательно сопровождается понижением потенциальной энергии.

Известен ряд случаев, когда в нормальных условиях плотность вещества при его кристаллизации не только не увеличивается, но наоборот, даже уменьшается (лед, чугун, висмут). Следовательно, понижение потенциальной энергии при кристаллизации далеко не всегда сопровождается уплотнением упаковки, а из этого нужно сделать обратный вывод, что уплотнение упаковки отнюдь не является решающим фактором при становлении кристаллического состояния.

Тот же смысл имеет также и наличие полиморфных разностей у ряда веществ, которые могут существовать в кристаллическом состоянии в нескольких фазах, отличающихся друг от друга и плотностью упаковки вещества, и симметрией структуры кристалла. Примерами этого могут служить: а) ромбический андалузит и триклинный кианит, отличающиеся по плотности более чем на 10%, б) тригональный кальцит и ромбический арагонит с различием плотностей около 10%, в) кубический алмаз и тригональный графит, с отношением плотностей около 1,6 и др. Существование полиморфных разностей подтверждает, что становление кристаллического состояния вещества отнюдь не является функцией его перехода к состоянию наиплотнейшей упаковки.

Наконец, можно указать еще и то, что структуры некоторых минералов, например, полевых шпатов, как их толкуют в настоящее время, построены, повидимому, без соблюдения принципа наиплотнейшей упаковки (<sup>3</sup>).

Процесс упаковывания вещества при кристаллизации может представляться очень простым, когда в состав вещества входят атомы только двух элементов, как, например, в хлористом натрии. В таких случаях, еще можно толковать процесс кристаллизации как функцию наиплотнейшего упаковывания вещества.

Но у сложных веществ, содержащих атомы нескольких, а зачастую даже и многих элементов, притом в разных количественных соотношениях, процесс упаковывания (т. е. рост кристалла и становление его структуры) настолько усложняется, что становится совершенно неосмысливаемым, если исключить наличие того или иного фактора, регулирующего и, самое главное, упорядочивающего последовательность упаковывания отдельных атомов или их групп и обеспечивающего обязательное возникновение данной именно, а не какой-либо иной структуры.

Иначе говоря, главным в процессе кристаллизации должно быть упорядочение общего расположения элементов вещества по той или иной системе, т. е. в общем смысле возникновение закономерных соединений (сростков) каких-то блоков, образующихся, в свою очередь, из некоторого числа более простых первичных ячеек, химический состав коих пропорционален составу молекулы данного вещества. Принцип и система такого упорядочения могут меняться при изменении физико-химических условий, в связи с чем появляется та или иная полиморфная разность.

Принимая в качестве такого упорядочивающего фактора только принцип плотнейшей упаковки (который, как было показано выше, не может признаваться главным фактором становления кристаллического состояния), мы должны были бы признать одно из двух: либо, что последовательное упаковывание вещества при кристаллизации происходит анархично, в случайном порядке, либо же, что существует какая-то „сила“, осуществляющая командные функции. Первый из этих выводов приводит нас к парадоксу, так как, вопреки опыту, заставляет считать закономерность структур в кристаллах простой случайностью. Второй же вывод приводит неизбежно к фидеизму, так как регулирующие и командные функции при последовательной упаковке разных атомов и их групп нужно было бы (в связи с отрицанием решающей роли того или иного материального процесса) признавать проявлением „разумного начала“ в природе.

Так же и физико-химический тезис о том, что становление кристаллического состояния сопровождается в нормальных условиях понижением уровня потенциальной энергии, сам по себе не может дать удовлетворительного решения, так как тезис этот, повидимому, еще не получил в применении к процессу кристаллизации конкрет-

ного и общепризнанного материального выражения. Поэтому, оставаясь более или менее абстрактным, он не может служить в наших гипотезах в качестве фактора, упорядочивающего последовательность упаковывания вещества при его кристаллизации.

В противоположность этому, принцип комплексного двойникования дает нужное решение. Опыт детального исследования комплексных двойников плагиоклаза, который с полным правом можно распространить и на другие минералы, показывает, что комплексные двойниковые сростки (блок-кристаллы) возникают из более простых блоков в результате взаимодействия их энергетических полей, и что при этом обязательно происходит понижение потенциальной энергии<sup>(2)</sup>. Последнее вполне понятно, так как в комплексных двойниках составляющие их более простые блоки или монокристаллы (точнее говоря, их энергетические поля) должны находиться в устойчивом взаиморасположении, без чего возникновение комплексных двойников было бы, конечно, невозможным.

Согласно стадийной теории двойникования, становление кристаллического состояния есть функция диалектического взаимоотношения двух противоположных направлений в изменении состояния вещества: одно из них это, — обычное в физико-химическом понимании, стремление к большей свободе в структуре, необходимой для освобождения структуры от чрезмерных напряжений, а второе — стремление к понижению потенциальной энергии, составляющее энергетическую основу процесса кристаллизации. При этом первое требует понижения симметрии структуры, а второе — ее повышения. В результате вещество в его элементарных ячейках (монокристаллах) приобретает ту симметрию структуры, которая при данных физико-химических условиях обеспечивает необходимую степень свободы. В следующей же стадии, путем комплексного двойникования создается блок-структура с гораздо более высокой симметрией, и этим потенциальная энергия снижается до уровня, обязательного при тех же физико-химических условиях. Таким образом, обеспечивается в кристаллическом состоянии и свобода в структуре, и минимальный уровень потенциальной энергии. Примером такой двойственности может служить лейцит, при понижении температуры переходящей скачком от моно- к блокструктуре, которая имеет в целом ту же кубическую симметрию, но составляется уже из множества индивидов более низкой сингонии.

Совершенно такие же соотношения устанавливаются без труда и в структурах минералов и химических соединений. Лейтмотивом этих структур служит закономерное и многократное повторение некоторой первичной ячейки посредством простых элементов симметрии. В числе таковых главную роль играет двойная ось симметрии, которую здесь с полным правом можно считать обычной двойниковой осью. Очень существенно то, что сама первичная ячейка в таких структурах обладает обычно низкой симметрией, бывая иног-

да даже и асимметричной. В связи с этим она, сама по себе, еще не является эквивалентом кристаллической структуры, которая обладает более высокой симметрией и создается лишь в процессе закономерного и многократного повторения ячейки, т. е. является функцией ее комплексного двойникования. Такая роль элементов симметрии, создающих структуру кристалла повторением ячейки, признается в большей или меньшей степени и самими авторами структур.

Уже раньше мы пришли к выводу, что блок-образованием должна быть, повидимому, и та форма кристаллического состояния, которую называют монокристаллом <sup>(1)</sup>. Сейчас блоковый характер кристаллических структур можно считать уже более или менее признанным. Поэтому нужно пожелать, чтобы наши идеи о комплексном двойниковании и стадийная теория кристаллизации применялись при исследовании кристаллических структур открыто и в полном виде, а не стихийно, как это делается в настоящее время.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

#### Լ. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆՑ

##### Կոմպլեքսային կրկնաբյուրեղացման դերը բյուրեղների կառուցվածքում

Ամենախիտ տեղադրման սկզբունքը միանգամայն դրական է բյուրեղային կառուցվածքի դուռ երկրաչափական առանձնահատկությունները ուսումնասիրելու համար, սակայն բոլորովին անբավարար է բյուրեղների առաջացման պրոցեսի այլ երկու կողմերը հասկանալու համար. նախ՝ ինչով է հարկադրվում բյուրեղի այս և ոչ թե մի այլ կառուցվածքի հանդես գալը, և երկրորդ՝ ինչ շարքով և կարգով է տեղի ունենում նյութի տեղադրումը և բյուրեղի աճումը:

Այս թեգիսը ճշտվում է հետևյալ գրույթներով՝ 1) մի քանի նյութերի բյուրեղացումը ուղեկցվում է տեղադրման խտությունից պակասումով և ոչ թե նրա ավելացումով, 2) մի շարք նյութեր ունեն պոլիմորֆ տեսակներ, որոնք տարբերվում են ինչպես խտությամբ, նույնպես և բյուրեղի համաչափությամբ, 3) կան նյութեր, որոնց բյուրեղային կառուցվածքը ըստ երևույթին չի ենթարկվում ամենախիտ տեղադրման սկզբունքին:

Սրա հիման վրա հարկավոր է եզրակացնել, որ բյուրեղացման պրոցեսում ամենաէականը նյութի տեղադրման կարգի հանդես գալն է, և ոչ թե նրա խտության ավելացումը: Այդ կարգավորման ձևը նման է կոմպլեքսային կրկնակների ձևին, քանի որ բյուրեղային կառուցվածքը ստեղծվում է նրանով, որ սկզբնական բջիջը բազմապատիկ կերպով կրկնվում է համաչափական հասարակ տարրերի միջոցով: Ընդ որում բջիջը ունի ավելի ցածր համաչափություն (լինելով երբևէ, մինչև անգամ, անհամաչափ) և ինքն իրեն չի որոշում բյուրեղի ոչ ընդհանուր կառուցվածքը և ոչ նրա համաչափությունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А — Դ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

<sup>1</sup> Л. А. Варданянц. ДАН Арм. ССР, X, № 1, 1949. <sup>2</sup> Л. А. Варданянц. Триадовая теория двойниковых образований минералов. Изд. АН Арм. ССР, 1956. <sup>3</sup> В. С. Соболев. Введение в минералогию силикатов, 1949.