

УДК 546:544(09)

**Р.Є.Гладишевський, С.В.Волков****ВНЕСОК В.І.ВЕРНАДСЬКОГО В КРИСТАЛОХІМІЮ**

Видатний природознавець і мислитель, основоположник геохімії, біогеохімії, радіогеології та інших наук, а головне, вчень про біосферу і ноосферу, академік В.І.Вернадський, чие 150-річчя з дня народження ми відзначаємо сьогодні, був ще й організатором багатьох академічних установ Росії, СРСР, України, у тому числі в 1918 році і Академії наук України. Того ж року він організував і очолив Хімічну лабораторію як самостійну наукову установу в складі фізико-математичного відділення української Академії наук. У 1929 році на базі Лабораторії було засновано Інститут хімії, який у 1945 році перейменованій в Інститут загальної та неорганічної хімії АН УРСР, а з 1993 року носить ім'я свого фундатора.

До часу організації української Академії наук і її Хімічної лабораторії академік В.І.Вернадський вже був відомим вченим світового рівня. І цього успіху і положення він досяг, обравши на початку свого життєвого шляху — серед багатьох наукових напрямів, які входили в коло його інтересів, — мінералогію і кристалографію. Більш того, В.І.Вернадський теоретично обґрунтував саме кристалохімію як новий науковий напрям: "... кристалохімія — область атомної теорії будови речовини в твердому стані, тісно пов'язана з великими успіхами теоретичних ідей у сучасній фізиці" [1].

Однак повернемося до початку творчої діяльності Володимира Івановича.

В.І.Вернадський ще молодим вченим одержав прекрасну академічну наукову освіту. Студентом слухав лекції Д.І.Менделєєва і В.В.Докучаєва на природничому відділенні фізико-математичного факультету Петербурзького університету. У 1885 році він написав твір "Про фізичні властивості ізоморфних сумішей" і згодом — магістерську дисертацію "Про групу силіманіту і роль глинозему в силікатах", де вперше

використав термін "ізоморфне заміщення". Значення цієї термінології та явища ізоморфізму в період розвитку науки, коли існування атомів ще піддавали сумніву, а про будову твердої речовини не існувало вірогідних експериментальних даних, ми можемо по-справжньому оцінити тільки тепер. Для здобуття посади приват-доцента Московського університету в 1891 році він прочитав та опублікував лекцію "Про поліморфізм як загальну властивість матерії", у якій доводив, що поліморфізм, тобто існування декількох кристалічних модифікацій однієї речовини, є не випадковістю, а закономірною властивістю твердого тіла. У цій роботі він вперше розглянув явище, нині широко відоме як метастабільний стан. У 1893 році В.І.Вернадський почав читати лекції з кристалографії і мінералогії на фізико-математичному факультеті Московського університету. Докторська дисертація В.І. Вернадського "Явища ковзання кристалічної речовини", опублікована в 1897 році, формально присвячена деформаціям зсуву в кристалах, але насправді була, на той час, видатною роботою із загальної кристалографії та кристалофізики. Саме тоді він задумав серію статей під загальною назвою "Етюди з фізичної кристалографії", які в 1909 році були об'єднані в "Лекції з фізичної кристалографії". За сучасними уявленнями лекції стосуються розділів кристалохімії та фізико-хімічного аналізу. Сам автор називав цей науковий розділ хімічною кристалографією. Особливу увагу приділено кристалічній і поверхневій енергії, явищам кристалізації, поліморфізму. Можна сміливо стверджувати, що це були перші кристалохімічні лекції. Зокрема, в них розглянуто поліморфізм амоній нітрату  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  з його чотирма модифікаціями оксидів титану і силіцію  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SiO}_2$ . У цей час опубліковані його важливі праці "Про пусті проміжки в ізоморфних сумішах" та "Про ізо-

мерію в групі алюмо- і ферисилікатів”, які характеризуються вже виключно кристалохімічною методологією. У подальшій роботі В.І. Вернадський розширював кристалохімічні поняття та аналізував розвиток цієї науки з огляду на історичну перспективу.

Роботи В.І.Вернадського про симетрію та кристалічний простір є методологічними і дослідницькими [2]. Слід зауважити, що математичні основи кристалографії і кристалохімії на початку ХХ сторіччя були не такими, як сьогодні. Зокрема, тензорний аналіз для опису фізичних властивостей кристалів як анізотропного середовища ще практично не використовували. Але розуміння В.І.Вернадським взаємозв'язку симетрії і властивостей кристалу простежувалося в його лекціях з кристалографії у розділах “Закон еліпсоїда і його симетрія” та “Порівняння симетрії еліпсоїда з симетрією кристалічних класів”. У сучасних кристалографії і кристалохімії це розглядається як використання тензорів другого рангу для опису фізичних властивостей кристалів, зокрема еліпсоїдів теплових коливань атомів, деформацій, напруг, магнітної сприйнятливості та деяких інших властивостей. Безумовно, параметри цих еліпсоїдів залежать від симетрії, що і зазначив В.І.Вернадський. У частині лекцій “Декілька зауважень про характер фізичних явищ, які виражаються законом еліпсоїда” подано вказівки щодо опису фізичних властивостей анізотропних матеріалів з урахуванням їхньої симетрії. Ці методичні матеріали використовують опосередковано в лабораторних дослідженнях і в наш час — при описі характеристик текстури полікристалічних речовин за допомогою законів еліпсоїда [3]. Цікаво, що більш наочними виявились міркування саме В.І.Вернадського, ніж при застосуванні тензорного аналізу.

Проте головним “симетрійним” уподобанням В.І.Вернадського в теорії твердого тіла була теорія просторових груп, розроблена Є.С. Федоровим і А.Шенфлісом, а також поняття “кристалічного простору”. В роботі “Про стани фізичного простору” він вводить важливе поняття стану простору, який проявляється в матеріальному середовищі. Так, В.І.Вернадський пише: “В дійсності в глибоких побудовах Федорова і Шенфліса ми маємо геометрично виражені структури простору, в яких тільки і може існувати атомний прояв будови матерії. Це є єдиним геометрично

можливим вираженням атомної будови речовини”. І далі: “... при з'ясуванні більш складних процесів є цілком можливим (і плідним) користуватися при співвідношенні між хімічним складом і речовиною для вираження спостережених правильностей (як показали роботи М.С.Курнакова і його школи, М.І.Степанова та ін.) багатовимірним простором. Тим не менше при цьому ми не виходимо з евклідової геометрії”. Сучасні наукові уявлення повністю підтвердили висновки В.І.Вернадського. Зображення фазових рівноваг у багатокomпонентних системах, що потребують наочного застосування проєкцій багатовимірного простору, а також математичний опис атомної будови речовини в особливих випадках порушення регулярної структури кристалічної речовини вимагають поняття багатовимірного простору. Це стосується хімічних сполук з так званою модульованою структурою та сполук з композитною модульованою структурою, опис яких здійснюється з використанням евклідового фізичного простору з чотирма і більше вимірами. Поняття кристалічного простору сьогодні розширені: співвідношення між хімічним складом і структурними характеристиками в композитних структурах визначаються граничним переходом від чотиривимірного простору в реальний тривимірний простір. Поняття кристалічного простору з п'ятьма та шістьма вимірами застосовують для опису квазікристалів — особливого стану і структури твердої речовини.

Важливим є й інше поняття, введене В.І.Вернадським у кристалографію та кристалохімію, — “псевдосиметрія”. Він відзначав, що така будова кристалічних речовин можлива у випадку, коли локальна висока симетрія кристалічної структури притаманна більшій частині просторової ґратки структури речовини, але в загальному вся структура характеризується нижчою симетрією. Вчений переконливо довів, що явище псевдосиметрії пов'язане з мінімумом енергії системи. Це було важливим методологічним передбаченням не тільки для хімії твердого тіла, але і для фізики. Тепер ми знаємо, що ефект порушення симетрії є одним із основних фізичних інструментів теоретичної фізики, а щодо фізики твердого тіла, то варто згадати ефект Яна-Теллера [4].

Істотними є також інші узагальнення, зроблені В.І.Вернадським щодо будови реальних кристалів. На межі ХІХ і ХХ століть було зібра-

но достатньо експериментального матеріалу про двійникування кристалів, проте фізико-хімічні та геометричні характеристики цього явища ще чекали свого узагальненого опису. В розділах лекцій з фізичної кристалографії, які були присвячені процесам кристалізації, В.І.Вернадський пише про закони двійникових зростків, а також дає класифікацію двійників, яка для макроскопічної теорії двійникування і дотепер залишилась актуальною. Зокрема виділені двійники зрощування та проростання, кристалічні агрегати і полісинтетичні двійники. Ця класифікація, яку В.І.Вернадський обґрунтовує термодинамічними міркуваннями, знайшла своє підтвердження в мікроскопічній теорії, пов'язаній з порушеннями ідеальної атомної структури. Відомим є його твердження, що симетрія повного двійника завжди є вищою, ніж симетрія його доменів. Незнайомий з поняттям атомної структури, в 1909 році В.І.Вернадський наводить приклади появи в двійниках центру симетрії від нецентросиметричних доменів, а також площин симетрії в результаті зрощування безплощинних доменів.

Серед усіх проявів кристалічного і фізичного просторів найбільше зацікавлення В.І.Вернадського викликало явище енантіоморфізму. Він враховував 219 просторових груп, тоді як 11 просторових груп, які повторювали відповідні інші, не включав у систематику, а різницю між правими і лівими енантіоморфними структурами сполук вважав різницею у властивостях простору їхнього існування. У контексті кристалохімії його міркування повністю відповідали сучасним — структури молекул і кристалів ідентичні за хімічним складом, але не однакові за хімічними і фізичними властивостями, зумовленими симетрією.

У праці “Про пусті проміжки в ізоморфних сумішах” В.І.Вернадський пропонує енергетичну теорію твердих розчинів. Він уперше пояснив явище розпаду твердого розчину на окремі фази, розглянув фазові рівноваги за участю твердих розчинів. У роботі “Парагенезис хімічних елементів у земній корі” (1909 рік) вперше сформульовано важливе кристалохімічне поняття “ізоморфні ряди”. Показано, що утворення твердих розчинів і їхня протяжність залежать від багатьох фізико-хімічних чинників. Зокрема, В.І.Вернадський розмістив елементи з однаковою валентністю і подібними хімічними властивостями в ізоморфні ряди, хоча вони іноді не спів-

падають з розташуванням у групах у Періодичній системі елементів. Він запропонував розділення ізоморфних рядів на хімічні і природні. Природні ряди [Si, Ti, Mn, Zr, Sn] і [Al, Fe, Cr, Mn, Ti, V] добре відтворюють кристалохімічні характеристики мінералів, а хімічні, наприклад [V, P, As, Sb, Bi, N], є подібними, з точки зору кристалохімії, хімічними сполуками. Всього В.І.Вернадський представив 18 ізоморфних рядів. У наш час передбачення В.І.Вернадського повністю підтвердилися. Багато мінералів і хімічних сполук, одержаних в лабораторії, є ізоструктурними або їхні структури належать до серій гомологічних структур. Він не обмежився виведенням ізоморфних рядів і розглянув гетеровалентне заміщення. На основі розуміння процесів утворення і розпаду твердих розчинів В.І.Вернадський зробив багато відкриттів у галузях геохімії і мінералогії, зблизив вчення про живу та неживу природу. У 1918 році він повідомив міжнародне товариство про наявність нікелю та кобальту в живих організмах, а також з'ясував роль живих організмів у кругообігу речовин планети та космічного пилу.

Співпраця В.І.Вернадського з іншими вченими України привела до укорінення кристалографічних міркувань в освітянських закладах і в Академії наук та дала суттєвий поштовх розвитку кристалохімії в Україні. На сьогодні кристалохімічні дослідження неорганічних речовин отримали найбільший розвиток у Львівському національному університеті ім. І.Франка, в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського та НТК “Інститут монокристалів” НАН України.

Розвиток кристалохімії в світі, пов'язаний з відкриттям дифракційних методів вивчення кристалічної структури речовини у 1912 році, змінив наукову думку і напрямки досліджень з хімії твердого тіла. У середині ХХ сторіччя з бурхливим розвиненням приладобудування та електроніки сталася своєрідна наукова революція в експериментальному визначенні структури речовини. Починаючи з 50-х років поняття, що були введені в світову науку В.І.Вернадським, одержали своє підтвердження на основі вивчення атомної структури речовини. Для прикладу зазначимо, що ідеї В.І.Вернадського є фундаментом кристалохімії інтерметалічних сполук. У працях засновників Львівської кристалохімічної школи

Є.І.Гладишевського та П.І.Крип'якевича були розвинуті поняття ізоморфізму в твердих розчинах на основі інтерметалічних сполук [5]. Зокрема, розширено поняття ізоморфних рядів, для яких отримані такі кількісні характеристики: співвідношення атомних радіусів та об'ємів структурних одиниць, а також хімічний і геометричний вплив фрагментів, характерних для різних структурних типів. Утворення твердих розчинів на основі однієї сполуки може відбуватися одночасно за різними схемами: заміщення чи віднімання частини атомів, заповнення атомами порожнин або утворення дефектів. Усе це веде до зміни фізико-хімічних властивостей речовини, що є одним із основних інструментів сучасного матеріалознавства. Розпад твердих розчинів знайшов своє відображення в деталізованій картині діаграм фазових рівноваг. Явище псевдосиметрії було розвинене та доповнене поняттям внутрішньої деформації, яка часто супроводжується невеликими змінами загальної симетрії. При цьому може змінюватись просторова група симетрії структури, але її сингонія залишається тією ж самою. У випадку зміни сингонії, якщо загаль-

ний тип структури з точки зору набору її координаційних многогранників є аналогічним, спостерігаємо явище псевдосиметрії.

Тільки сьогодні, володіючи великим багажем здобутих теоретичних знань і сучасними експериментальними методиками, ми можемо оцінити вагомий науковий доробок Володимира Івановича Вернадського, його геніальні ідеї та далекоглядність.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Некоторые соображения о химической изученности алюмосиликатов / Избранные труды. -Т. 4. -С 229—231.
2. Вернадский В.И. Кристаллография. Избранные труды / Под ред. В.С.Урусова. -М.: Наука, 1988.
3. Печарский В.К., Аксельруд Л.Г., Завалий П.Ю. О методе учета влияния преимущественной ориентации (текстуры) в порошковом образце при исследовании структуры вещества // Кристаллография. -1987. -32. -С. 874—877.
4. Shriver D.F., Atkins P.W. Inorganic Chemistry. W.H. -New York: Freeman and Co., 2010.
4. Гладышевский Е.И., Черкашин Е.Е. Твердые растворы на основе металлических соединений // Журн. неорганич. химии. -1956. -№ 1. -С. 1394—1401.

Львівський національний університет ім. І.Франка  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 04.03.2013