

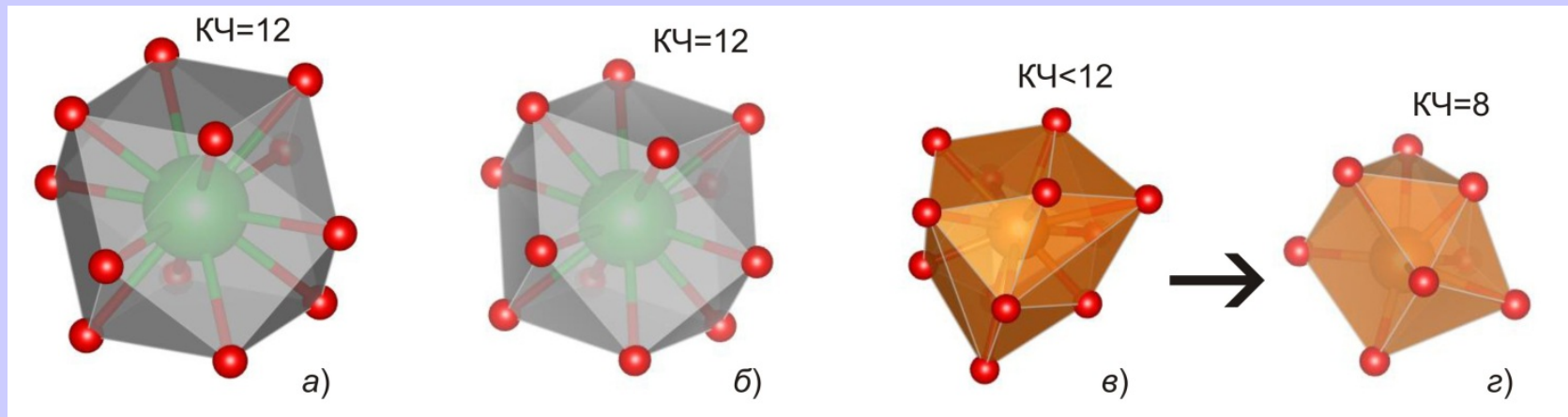
Лекция О-2

ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»

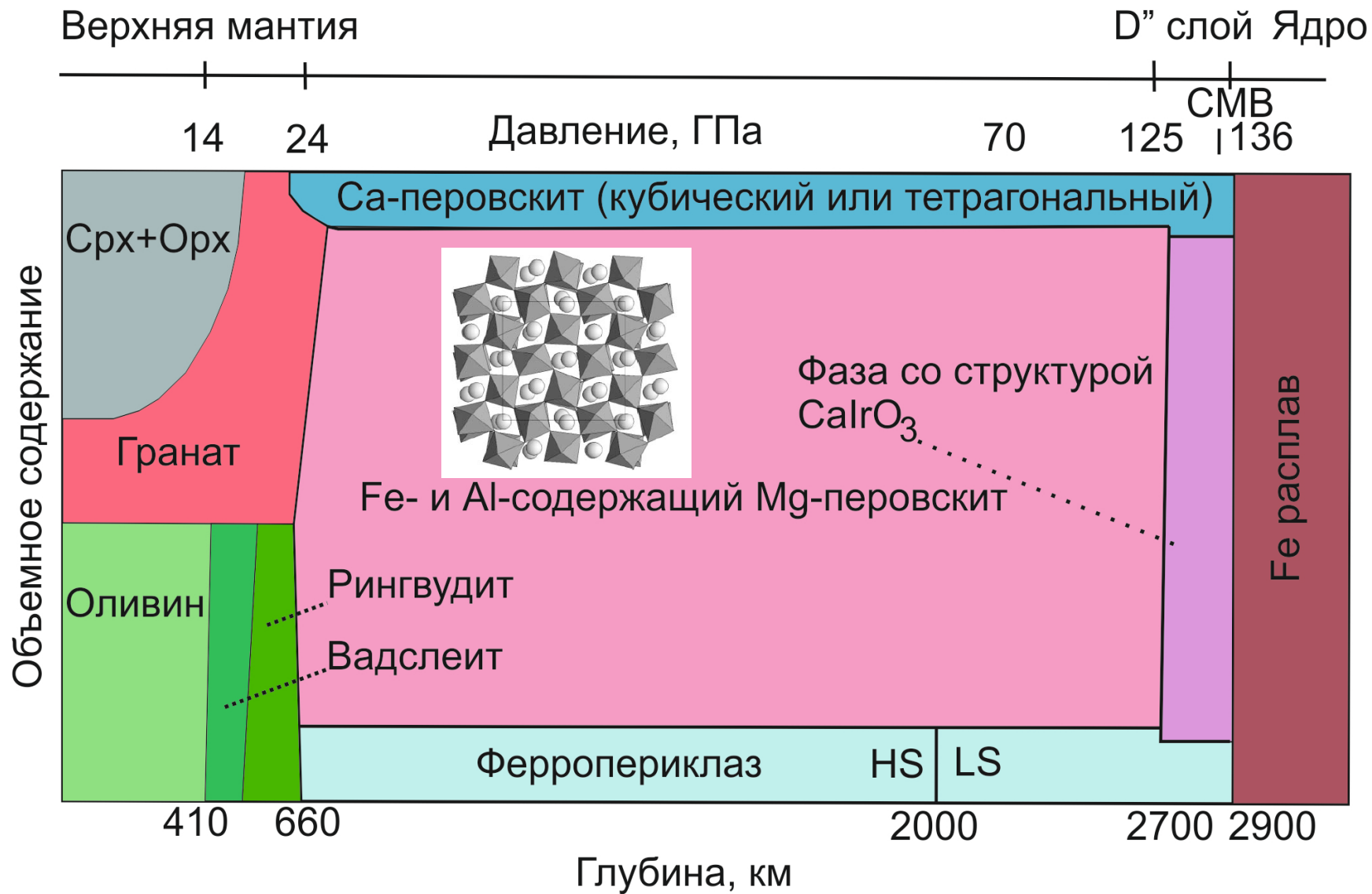


Различные степени подобия между структурами «А» и «В»

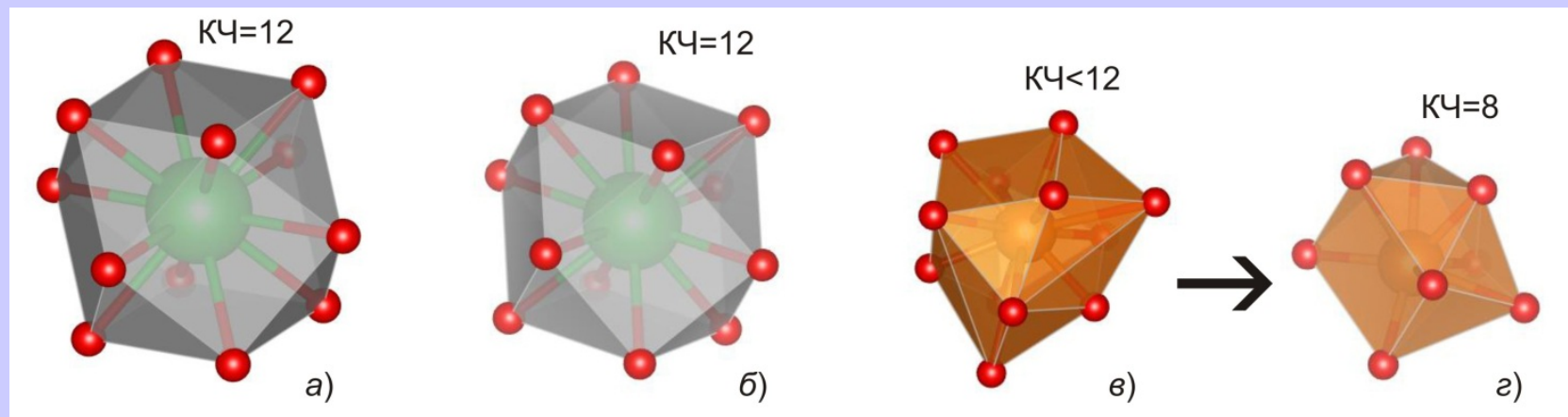
ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



Крупные координационных полиэдры в соединениях структурных типов **перовскита** и **GdFeO₃**: а) неискаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в **BaTiO₃** (пр. гр. *Pm3m*), б) искаженный кубоктаэдр BaO₁₂ в BaTiO₃ (пр. гр. *P4mm*), в) 12 ближайших соседей Mg в **бриджманите MgSiO₃**, г) 8-вершинный полиэдр вокруг Mg в бриджманите MgSiO₃.



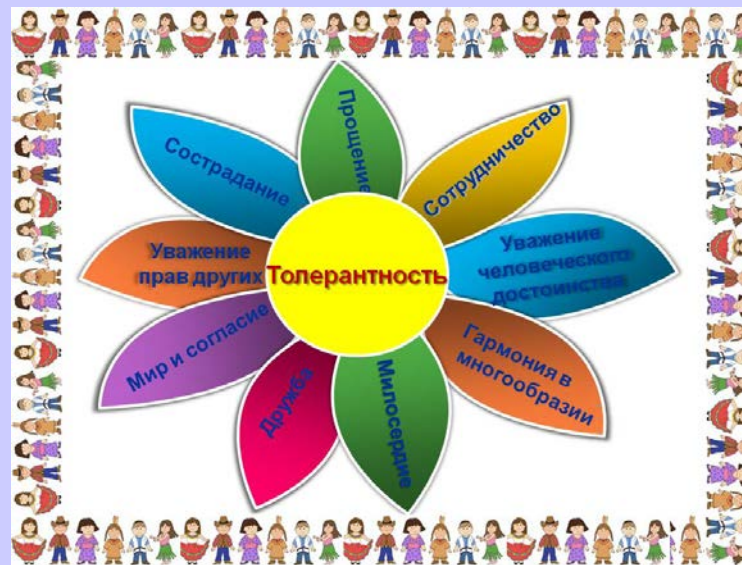
ЕЩЕ РАЗ О ПОНЯТИИ «СТРУКТУРНЫЙ ТИП»



Два независимых теоретических подхода (метод валентности связи и метод пересекающихся сфер указывают на то, что четыре атома кислорода на расстояниях 2.85–3.11 Å от атома Mg не могут входить в его первую координационную сферу. Это означает, что

MgSiO₃-бриджманит не относится к структурному типу перовскита. Этот родственный перовскитовому и производный от него структурный тип был выделен в под названием «**структурный тип GdFeO₃**». К этому типу относится достаточно большое число кристаллических структур химических соединений из разных классов, в том числе **CaGeO₃, LuFeO₃, SeCuO₃, TeCoO₃**

Фактор толерантности



(не в ЭТОМ смысле, а в нашем)

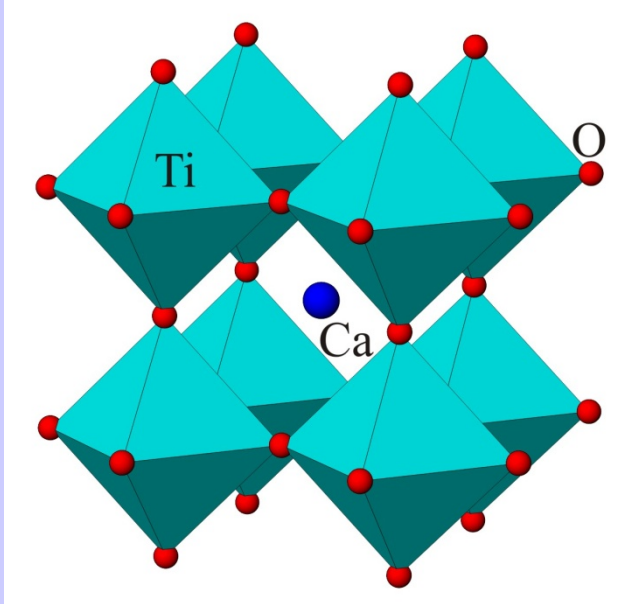
Правила - *работают* для простых бинарных соединений.

Если кристалл состоит из КП разного сорта - ставится задача определить критерии наилучшего (в смысле плотности упаковки) сочетания их друг с другом.

Пример решения такой задачи привел Гольдшмидт (в 1927 году) для кристаллов типа ABX_3 со структурой перовскита

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



- Структура имеет кубическую или псевдокубическую ячейку

- Ионы А расположены в ее вершинах, В - в центре, а Х - в центре граней; $KЧ(A) = 12$ (кубооктаэдр), $KЧ(B)=6$ (октаэдр), $KЧ(X)=6(4A+2B)$

- Для куба, А - Х в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В- Х, т. е

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

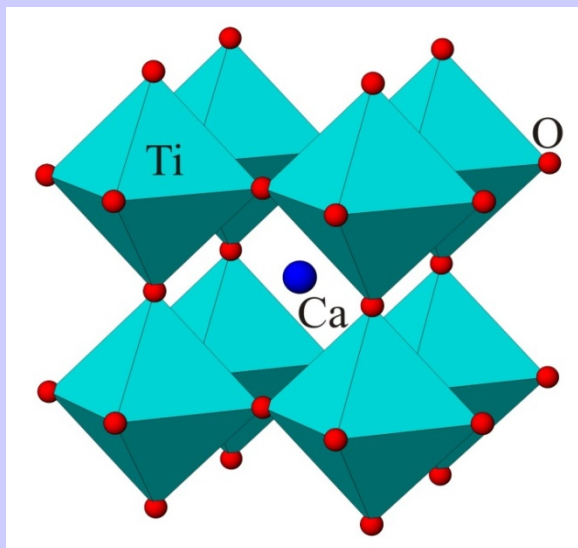
- Поскольку большинство перовскитов некубические, то в общем виде

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

- где t - *фактор толерантности* (приспособляемости), учитывающий искажение структуры.

Фактор толерантности.

Перовскит CaTiO_3



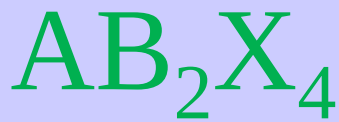
- Если использовать стандартные ионные радиусы для КЧ = 6, то t для реальных структур находится в пределах 0,8-1,0
- Для истинно кубического представителя перовскитов *таусонита* SrTiO_3 t находится как раз в середине этого интервала (0,9)
- Если учесть, что расстояние А-Х в кубооктаэдре примерно на 6% больше, чем сумма стандартных радиусов, то фактор t приблизится к 1 для строго кубических перовскитов (SrTiO_3 , KNiF_3 , LaAlO_3 , NaTaO_3 и др.).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Рассмотрим смену структурных типов в ряду *ильменит* → *перовскит* → *кальцит* → *арагонит* → RbNO_3 по мере увеличения фактора толерантности t .

Фактор толерантности.

Минерал	t	Структурный тип; КЧ
MgTiO₃, гейкилит	0,75	ильменит 6:6:4
FeTiO₃, ильменит	0,77	
MnTiO₃, пирофанит	0,77	
YTiO₃	0,83	GdFeO ₃ 8:6:4,5
SmFeO₃	0,86	
SrZrO₃	0,89	
MgTiO₃, бриджманит	0,90	
CaGeO₃	0,92	
LaMnO₃	0,95	
CaZrO₃	0,94	перовскит 12:6:6
CaTiO₃, перовскит	0,98	
SrTiO₃, таусонит	1,00	
BaTiO₃	1,05	
MgCO₃, магнезит	1,16	кальцит 6:3:3
MnCO₃, родохрозит	1,20	
CaCO₃, кальцит	1,30	
CaCO₃, арагонит	1,39	арагонит 9:3:4
SrCO₃, стронцианит	1,45	
BaCO₃, витерит	1,54	
RbNO₃	1,65	RbNO ₃ 12:3:5
CsNO₃	1,75	

Фактор толерантности.

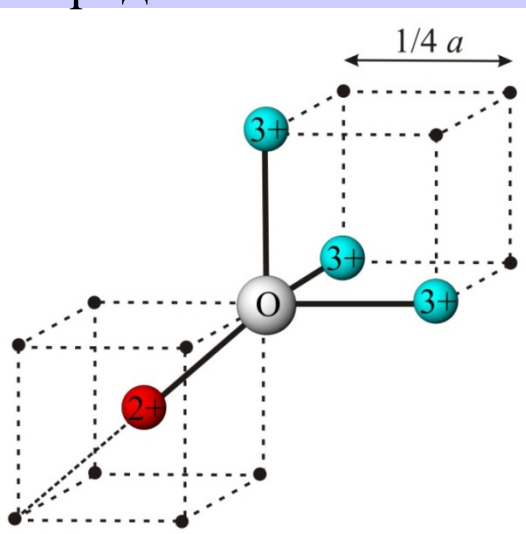
- Заметим, что на границах между различными структурными типами находятся диморфные вещества, например CaCO_3 и KNO_3 со структурами кальцита и арагонита.
- Структура арагонита с более высокими КЧ одновременно и более плотная, поэтому она стабилизируется при повышенных давлениях
- Морфотропные ряды, подобные указанным в табл., указывают на возможность направленной перестройки структуры как при изменении состава (изодиморфизм), так и при изменении термодинамических условий (полиморфизм).
- Когда фактор толерантности t выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3 .
- Так, давно известно, что **Sr постоянно присутствует в арагоните** в гораздо больших количествах, чем в кальците, стабилизируя эту модификацию, подобно повышению давления.



Фактор толерантности для AB_2X_4

Среди соединений со стехиометрии AB_2X_4 с огромным отрывом лидирует СТ **шпинели**, который является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 4700 структурных расшифровок по состоянию на 2023 год). В этом кубическом (либо псевдокубическом) структурном типе катионы В заселяют по особому «шпинелевому» закону половину октаэдров, а катионы А одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки из атомов кислорода.

Как видно, задействованы и тетраэдрические пустоты и октаэдрические, что позволяет задействовать катионы различного заряда и валентности.



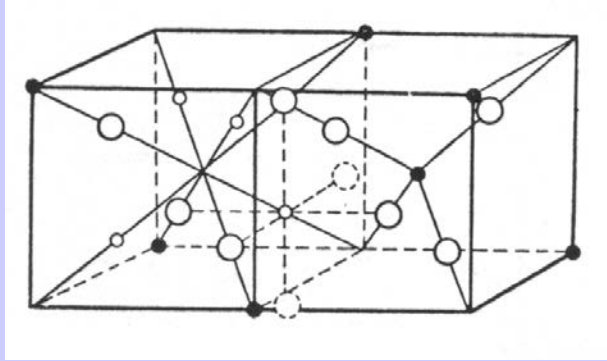
Ближайшее окружение ионов кислорода в структуре нормальной шпинели:

A – тетраэдрический катион,

B - октаэдрический катионы

Фактор толерантности для AB_2X_4

Шпинель AB_2X_4



- Начнем с кубического структурного типа нормальной шпинели, в которой катионы В заселяют половину октаэдров, а катионы А четверть тетраэдров плотнейшей кубической упаковки из атомов кислорода.
- В идеальной структуре шпинели расстояние В-Х равно $(1/4) a$, а расстояние А-Х $= (1/8) a \sqrt{3}$. Поэтому

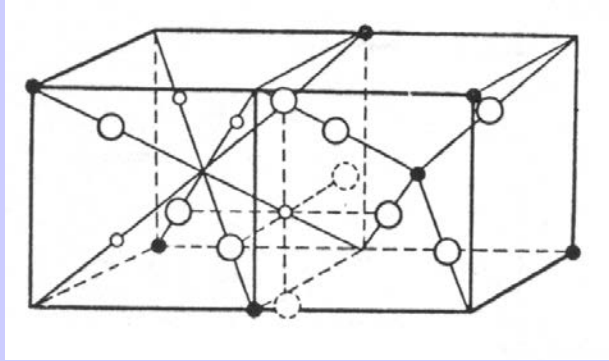
$$r_T + r_X = 0,87(r_O + r_X)$$

- Из-за изменения кислородного параметра и в структуре шпинели возможны отклонения от идеального значения 0,87, которые можно учесть с помощью фактора толерантности t :

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

Фактор толерантности.

Шпинель AB_2X_4



- Для стабильных шпинелей (как нормальных, так и обращенных) t обычно находится в интервале 1,0-1,2

- Это, во-первых, означает что катионы А и В в шпинелях должны быть весьма близки по размерам ($\approx$)

$$r_T + r_X = 0,87t(r_O + r_X)$$

- Во-вторых, обуславливает возможность их неупорядоченного распределения по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям

- Действительно, для кислородных шпинелей характерны катионы с радиусами 0,6-0,9 Å (Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}), и многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям (например, $MgFe_2O_4$ или $MnFe_2O_4$).

Фактор толерантности.

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей Полинга в его современной трактовке. Примечательно, что для рассматриваемого **СТ шпинели** **сумма валентных усилий от катионов, сходящихся на ионе кислорода (чуть позже сегодня поподробнее)**, будет в точности равна его валентности при любой степени обращенности δ

Таким образом, СТ шпинели в силу своей исключительно удобной и относительно простой топологии, допустимости входить большому числу химически различных элементов во все структурные полиэдры, возможностью даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разнообразной степенью δ , а также строгому соблюдению баланса валентных усилий при любом значении δ оказался максимально выгодным с точки зрения реализуемых в материаловедении и природе простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений.

То есть:



СТ Шпинели – кристаллохимическая
помойка

Более изящное сравнение

Шпинель — кристаллохимическое «Рагу по Ирландски»

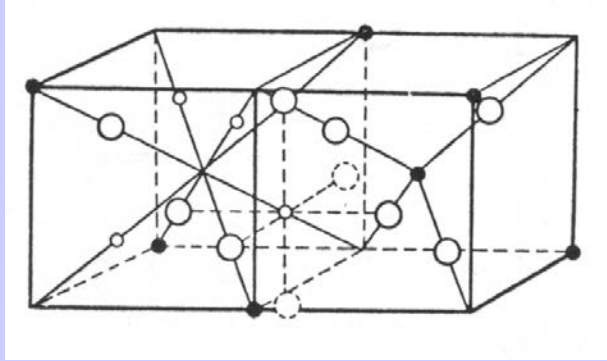
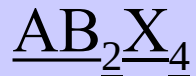


Джордж сказал, что нелепо класть в ирландское рагу только четыре картошки, и мы вымыли еще штук пять-шесть и бросили их в котел неочищенными. Мы также положили туда кочан капусты и фунтов пять гороху. Джордж смешал все это и сказал, что остается еще много места. Тогда мы перерыли обе наши корзины, выбрали оттуда все объедки и бросили их в котел. У нас оставалось полпирога со свининой и кусок холодной вареной грудинки, а Джордж нашел еще полбанки консервированной лососины. Все это тоже пошло в рагу.

Джордж сказал, что в этом главное достоинство ирландского рагу: сразу избавляешься от всего лишнего. Я выудил пару разбитых яиц, и мы присоединили их к прочему. Джордж сказал, что соус станет от них гуще. Я уже забыл, что мы еще туда положили, но знаю, что ничто не пропало даром.

Под конец Монморенси, который проявлял большой интерес ко всей этой процедуре, вдруг куда-то ушел с серьезным и задумчивым видом. Через несколько минут он возвратился, неся в зубах дохлую водяную крысу. Очевидно, он намеревался предложить ее как свой вклад в общую трапезу.

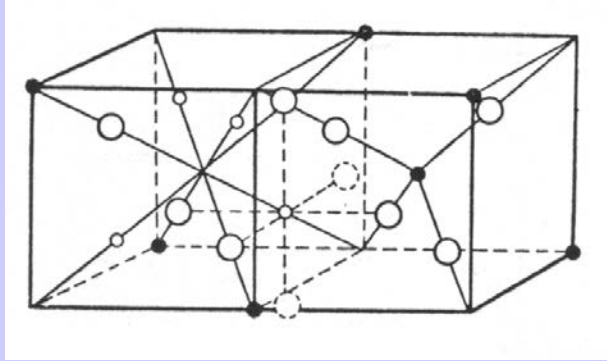
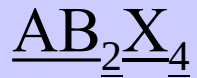
Фактор толерантности.



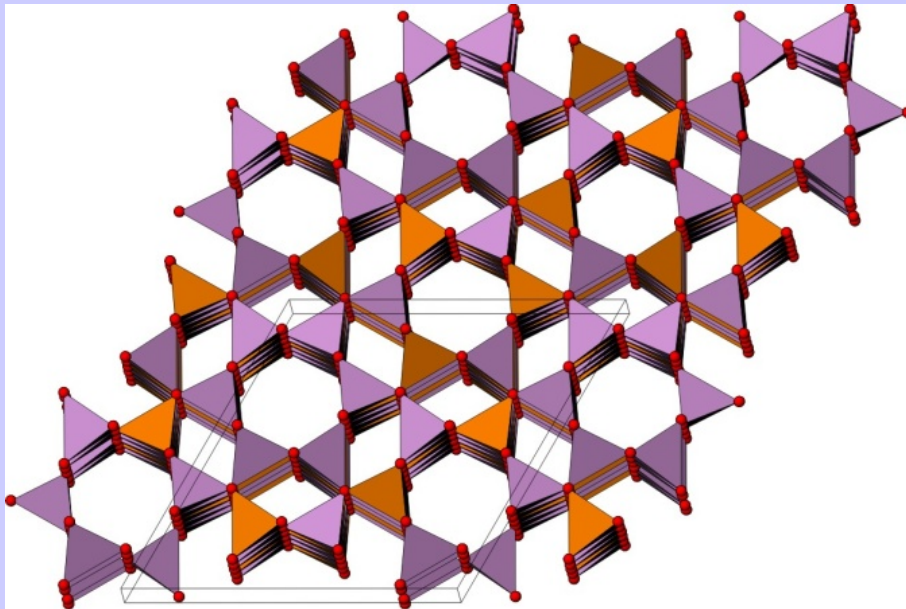
- Если фактор t становится меньше 1, что можно достигнуть либо увеличением r_o (Вариант 1)
- либо уменьшением r_t (Вариант 2)
- То структурный тип шпинели сменяется структурным типом **оливина Mg_2SiO_4** .

- В нем кристаллизуются многие ортосиликаты и ортогерманаты, для которых ($r_t <$) из-за относительно малых размеров А (Si, Ge)
- Критическим значением $t=0,97$ характеризуется **диморфный Mg_2GeO_4** , который при повышении температуры переходит из структуры оливина в структуру шпинели
- Вариант 2 реализуется и при другом распределении валентностей в **хризоберилле $BeAl_2O_4$** со структурой оливина (юв. разн. – **александрит**) . Здесь в качестве более мелкого катиона выступает Be^{2+} , занимающий тетраэдрические позиции, тогда как более крупный и высокозаряженный Al^{3+} находится в октаэдрах.

Фактор толерантности.

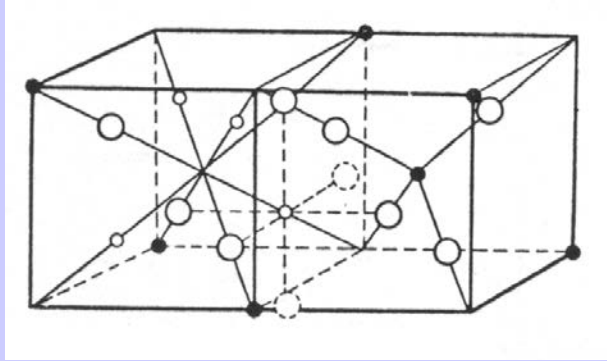
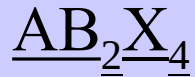


- Наоборот, при $t > 1,2$, что достигается, если $r_a \geq r_b$, соединения типа AB_2O_4 приобретают структуру **фенакита** Be_2SiO_4 , в которой оба катиона имеют почти равные размеры и находятся в тетраэдрических позициях



Кристаллическая структура фенакита Be_2SiO_4 . Тетраэдры BeO_4 и SiO_4 показаны разным цветом

Фактор толерантности.

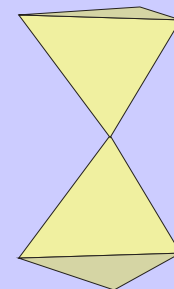
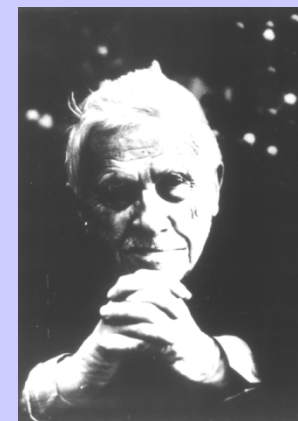


- По существу, на той же гольдшмидтовской идее соразмерности структурных элементов основано деление кристаллохимии силикатов на два раздела (две главы, по Н. В. Белову).

- В первую («брэгговскую») главу попадают кристаллические структуры силикатов, которые представляют собой плотнейшую упаковку (большой частью кубическую) из атомов O, OH, F и в которых октаэдрические пустоты заселены катионами Mg, Al, Fe^{II}, Fe^{III}, Ti, а тетраэдрические - атомами Si и Al

Фактор толерантности.

- Ребра октаэдров с этими относительно мелкими ($r < 1 \text{ \AA}$) катионами длиной 2,7-2,9 $\text{\AA}$ хорошо приспособляются к ребрам соседних (Si, Al) - тетраэдров длиной 2,55-2,75 $\text{\AA}$.
- «**Вторая глава**» кристаллохимии силикатов, создание которой связано с именем **Н. В. Белова**, описывает кристаллические постройки с крупными катионами, главным образом Na, Ca, TR ($r > 1 \text{ \AA}$).
- В том случае, когда они находятся в кислородных октаэдрах, ребра последних равны 3,7-3,8 $\text{\AA}$ и ребро одиночного SiO_4 -тетраэдра несоизмеримо с ними. Поэтому основной кремнекислородной «строительной единицей» во «второй главе» становится **диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$** - два связанных «мостиком» тетраэдра
- Сумма высот двух тетраэдров близка к 4 $\text{\AA}$ - соизмерима с ребром $(\text{Ca, Na, TR})\text{O}_6$ -октаэдра.

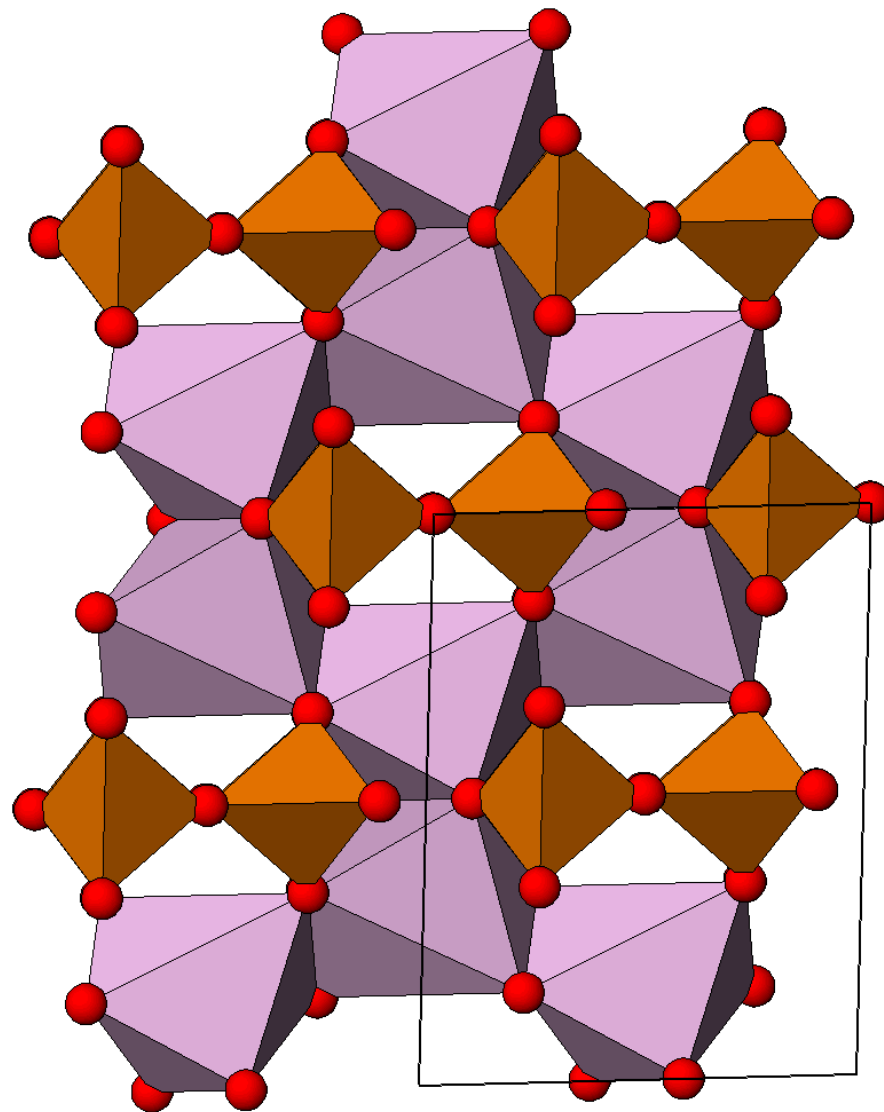
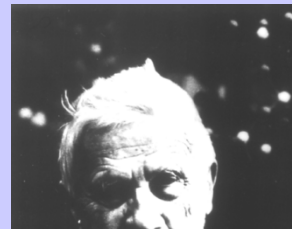


Тортвейтит

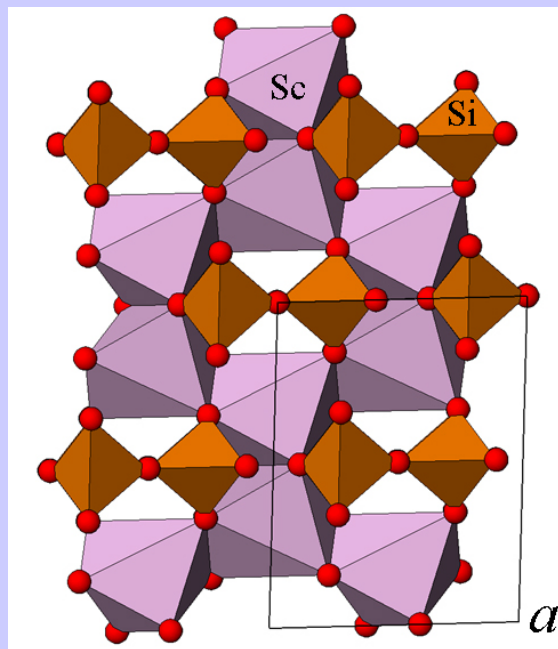


катионы Sc^{3+} (некрупные)
оказались в октаэдрической
координации

Ребра Sc-октаэдра
несоизмеримы с ребрами Si-
O-тетраэдров. Это приводит
к конденсации $[\text{SiO}_4]$ -
тетраэдров с образованием
диортогрупп - **ошибка!**

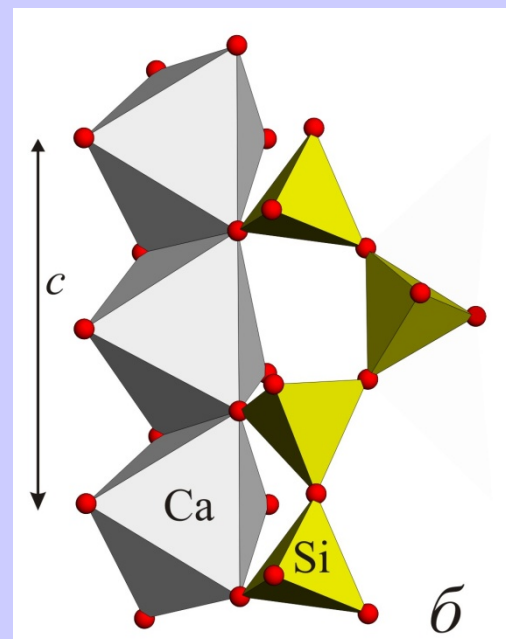


Тортвейтит



Сочленение
шестиленных колец из
октаэдров с помощью
диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ в
структуре тортвейтита

Волластонит



Чередование диортогрупп
 Si_2O_7 с тетраэдром SiO_4 в
структуре волластонита как
результат приспособления
цепи к Ca-октаэдру

Фактор толерантности

- Близкие значения фактора толерантности допускают существование в одном структурном типе различных химических веществ одного стехиометрического типа. Например, известны:

- **перовскиты**: KIO_3 , CaTiO_3 , LaAlO_3 , KNiF_3 ;

- **шпинели** MgAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_3S_4 , $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$,

- нитраты (LiNO_3), карбонаты (MgCO_3), бораты (ScBO_3) со **структурой кальцита** и т. д.

- Это дало основание В. М. Гольдшмидту ввести представление *о кристаллохимических аналогах*, или

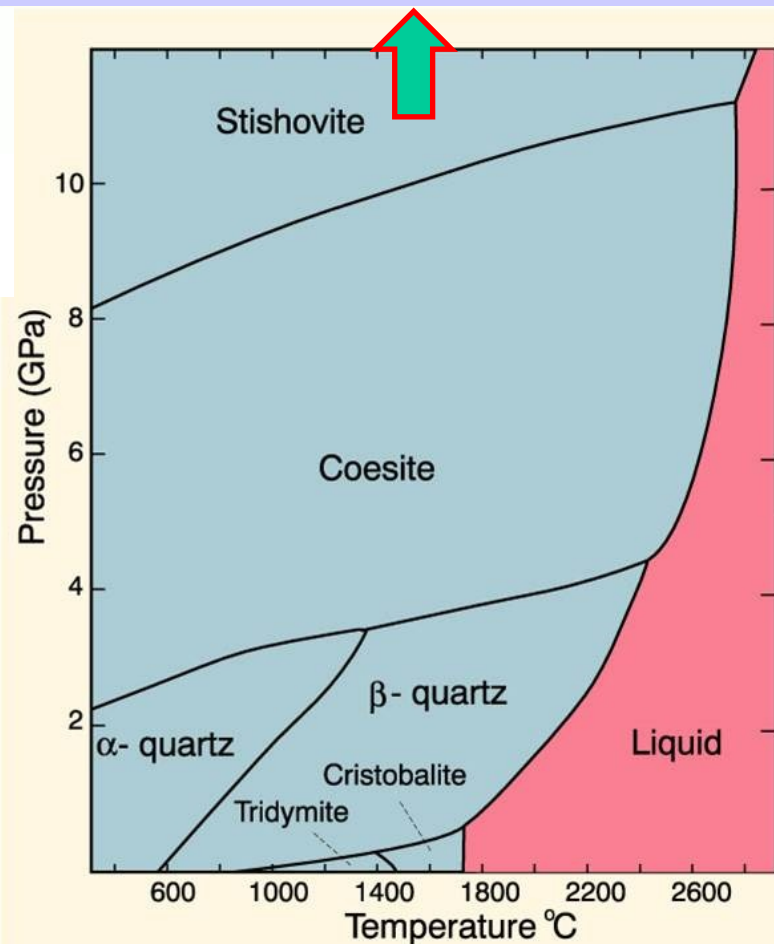
Модельных структурах

Модельные структуры Гольдшмидта

- Хорошо известными кристаллохимическими аналогами силикатов являются германаты и фторбериллаты.
- В структуре **оливина** кристаллизуются Mg_2SiO_4 , Ca_2GeO_4 и Na_2BeF_4
- Значение модельных структур состоит в том, что **с ними** часто **гораздо легче экспериментировать**, чем с моделируемыми объектами.
- Фторбериллаты - более легкоплавки и растворимы, чем силикаты.
- Германаты - легко моделируют структуры силикатов, устойчивых при высоких давлениях.
- (Диморфизм **GeO_2** (структуры **кварца** и **рутила**) и **Mg_2GeO_4** (структуры **оливина** и **шпинели**), - прототипы переходов кварца SiO_2 в **стишовит** и оливина $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ в **силикатную шпинель (рингвудит)** при высоких давлениях.

Модельные структуры Гольдшмидта

Высокобарные модификации германатов моделируют кристаллические структуры силикатов еще более экстремальных давлений. Так хорошо известно, что поле устойчивости *стишовита* (СТ рутила) ограничено диапазоном давлений 8-50 ГПа.





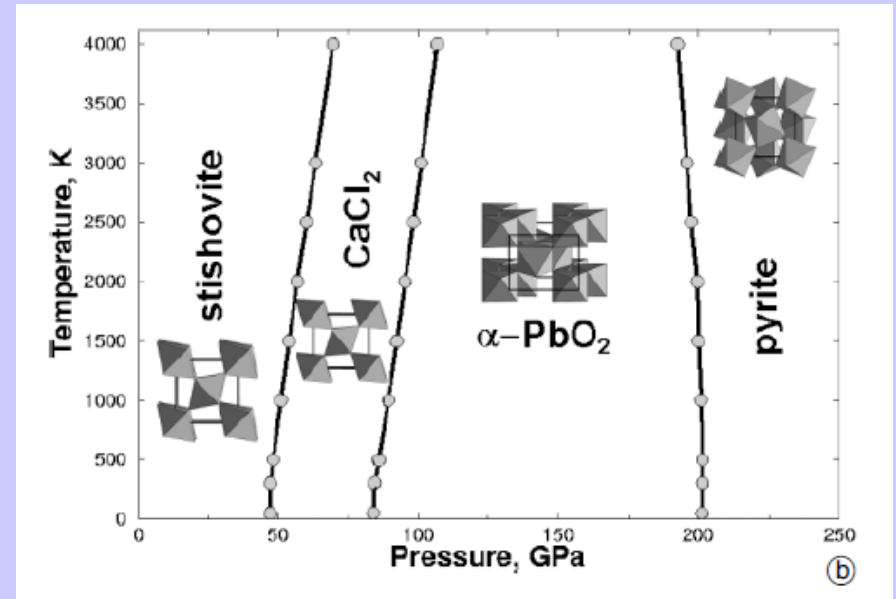
*А что, глубже больше ничего
интересного и вкусного не будет?*



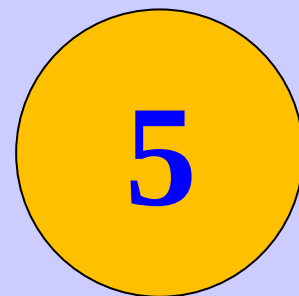
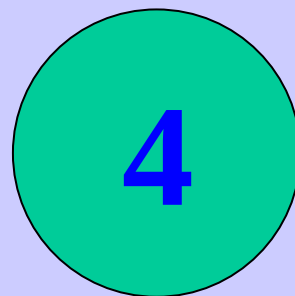
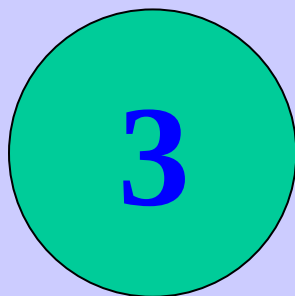
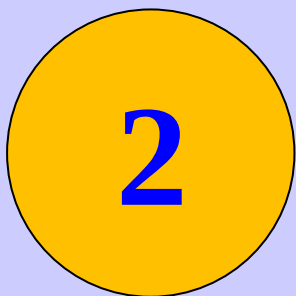
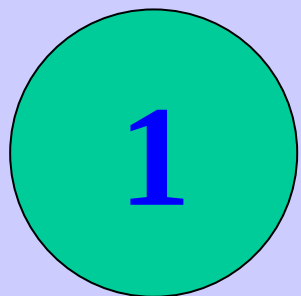
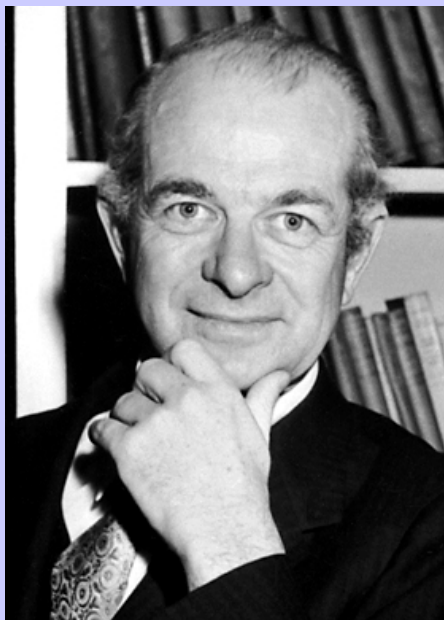
Модельные структуры Гольдшмидта

При повышении давления осуществляется дисторсионный переход в ромбическую структуру типа CaCl_2 . Еще глубже ≈ 2300 км (90 ГПа) происходит трансформация в структурный тип $\alpha\text{-PbO}_2$ (SiO_2 -зейфертит).

Более того, теоретические расчеты показывают, что при сверхвысоком давлении в 210 ГПа появляется фаза с «пиритоподобной» структурой, содержащая молекулярные гантели O-O.



Подтверждением возникновения такой фазы является обнаруженные экспериментально аналогичные переходы при меньших давлениях в «пиритоподобную структуру» в «модельных» GeO_2 (90 ГПа) [Ono et al, 2003], SnO_2 (21 ГПа), RuO_2 (12 ГПа), PbO_2 (7 ГПа) [Haines et al, 1996].



Пятое правило Полинга и споры вокруг него.

Сложность Информация Энтропия

Формула Шеннона


$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

*I – количество информации,
N – количество возможных событий
p_i – вероятности отдельных событий*

Клод Эвуд Шеннон,
1916 – 2001 гг.
Американский математик
и инженер

Company Logo

5-ое правило Полинга

Пятое правило Полинга, которое также называют «правилом экономичности» или правилом *парсимонии* формулируется следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму.

То есть это правило утверждает, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее структурных фрагментов разумно ограничено минимально возможным при данных условиях количеством.

При кристаллизации химического соединения оно выберет наиболее подходящий для данного стехиометрического соотношения СТ, причем, по возможности максимально простой.

5-ое правило Полинга

В сборнике, посвященному современной трактовке этого правила [Hawthorne F.C. Landmark papers: Structure topology. Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 2006. 301 p.] было сделано следующее уточнение: ***«число топохимически различных окружений в структуре стремится быть малым».***

Это значит, что любой химический элемент в структуре стремится занять минимальное число кристаллохимически неэквивалентных позиций и окружить себя (по возможности) одинаковой или близкой первой координационной сферой.

5-ое правило Полинга

Согласно сформулированного В.М. Гольдшмидтом «*основного закона кристаллохимии*» **структура кристалла определяется количественным соотношением его структурных единиц, отношением их размеров (для ионных кристаллов) и их поляризационными свойствами (электронными характеристиками в современном понимании).**

Тем не менее, несмотря на уникальность этих отношения для каждой химической формулы число реализуемых СТ является крайне небольшой величиной относительно числа известных на сегодняшний день химических неорганических соединений.

Таким образом, правило экономичности является проявлением общего закона мироздания об ограничении многообразия применительно к кристаллическому строению вещества.

Важнейшие СТ неорганических соединений и простых веществ

Ранг	Обозначение (Pearson, 2023)	Число записей (Pearson, 2023)	Обозначение (ICSD, 2023)	Число записей (ICSD, 2013)	Число записей (ICSD, 2023)
1	MgAl2O4, cF56, 227	10960	Spinel#MgAl2O4	3438	4722
2	GdFeO3, oP20, 62	9749	«Perovskite»#GdFeO3	2628	4274
3	CaTiO3, cP5, 221	7888	Perovskite#CaTiO3	1676	2444
4	NaCl, cF8, 225	7762	NaCl	3555	3896
5	CaF2, cF12, 225	5194	Fluorite#CaF2	946	1113
6	MgCu2 cF24, 227	4142	Laves(cub)#MgCu2	2262	2606
7	CeAl2Ga2, tI10, 139	3791	ThCr2Si2#CeGa2Al2#BaAl4	2140	2477
8	LaAlO3, hR30, 167	3401	Perovskite#LaAlO3	NdAlO3, 1043	1561
9	Ca2Nb2O7, cF88, 227	3305	Pyrochlore-α#Ca2Nb2O7	NaCa(Nb2O6)F, 733	1026
10	Cu, cF4, 225	2980	fcc(ccp)#Cu#γ-Mn	1194	1387

Pearson

База данных неорганических соединений PCD (Pearson's Crystal Data) - это результат сотрудничества между Material Phases Data System (MPDS), Витцнау, Швейцария Japan Science and Technology Corporation (JST), Токио, Япония и ASM International, Materials Park, Огайо, США.

Версия базы выпуска 2022/23 имеет общее количество записей 379736, для примерно 210000 различных химических формул, представляющих 44219 прототипов.

ICSD

База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) является одной из крупнейших в мире коллекцией достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. Эта база была создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ (Германия).

Обновления базы проводятся дважды в год, когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников с обязательной верификацией. Заметим, что самые старые записи относятся еще к структурным расшифровкам отца и сына Бреггов 1913 года.

На весну 2023 года база содержала 281626 структурных карточек неорганических соединений, отнесенных к 10640 структурным типам.

5-ое правило Полинга

Однако указанное требование является лишь общей тенденцией и имеет огромное число исключений, вызванное тем, что формирование кристалла представляет собой сложный многопараметрический физико-химический процесс. Например, к исключениям из этого правила можно отнести:

- целых четыре неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов одной и той же группы элементов в амфиболах,
- кислородные октаэдры и тетраэдры вокруг Al в силлиманите и слюдах,
- октаэдрические и тетраэдрические позиции трехвалентного железа в магнетите и синтетическом иттриевом ферригранате $Y_3Fe_2^{[6]}Fe^{[4]}O_{12}$.

Этот список исключений при желании можно продолжать до бесконечности.

5-ое правило Полинга

Правило парсимонии имеет непосредственное отношение к понятию «сложности» кристаллической структуры. Сам Полинг ограничился качественным подходом к этому понятию, однако в конце XX и начале XXI века появились попытки выразить кристаллохимическую сложность структуры в виде некоторых количественных величин. Так, в 1983 году Баур с соавторами ввели понятие кристаллографического индекса парсимонии I_c :

$$I_c = (c - e)/c$$

где c — число независимых позиций, а e — число различных химических элементов в кристаллической структуре. Например, для ромбических **андалузита** и **силлиманита** $I_c = 1,33$, тогда как для триклинного **кианита** с той же химической формулой Al_2SiO_5 но с большим числом неэквивалентных позиций атомов I_c вырастает до 4,33. Однако, как было верно подмечено впоследствии, использование формулы Баура оказалось, в целом, неудачным.

5-ое правило Полинга

В совершенно разных (в том числе и по сложности) галите (NaCl), рутиле (TiO_2) и кубической модификации титаната бария (BaTiO_3) атомы различных элементов занимают по одной позиции Уайкоффа; следовательно, $c = e$ и $I_c = 0$ для всех трех структур, что, очевидно, не соответствует реальности.

$$I_c = (c - e)/c$$

5-ое правило Полинга

Следующий шаг был сделан в работах **С.В. Кривовичева**, который применил достаточно популярную в наши дни теорию информационного подхода Шеннона к кристаллическим структурам.

Формула Шеннона



Клод Элвуд Шеннон,
1916 – 2001 гг.
Американский математик
и инженер

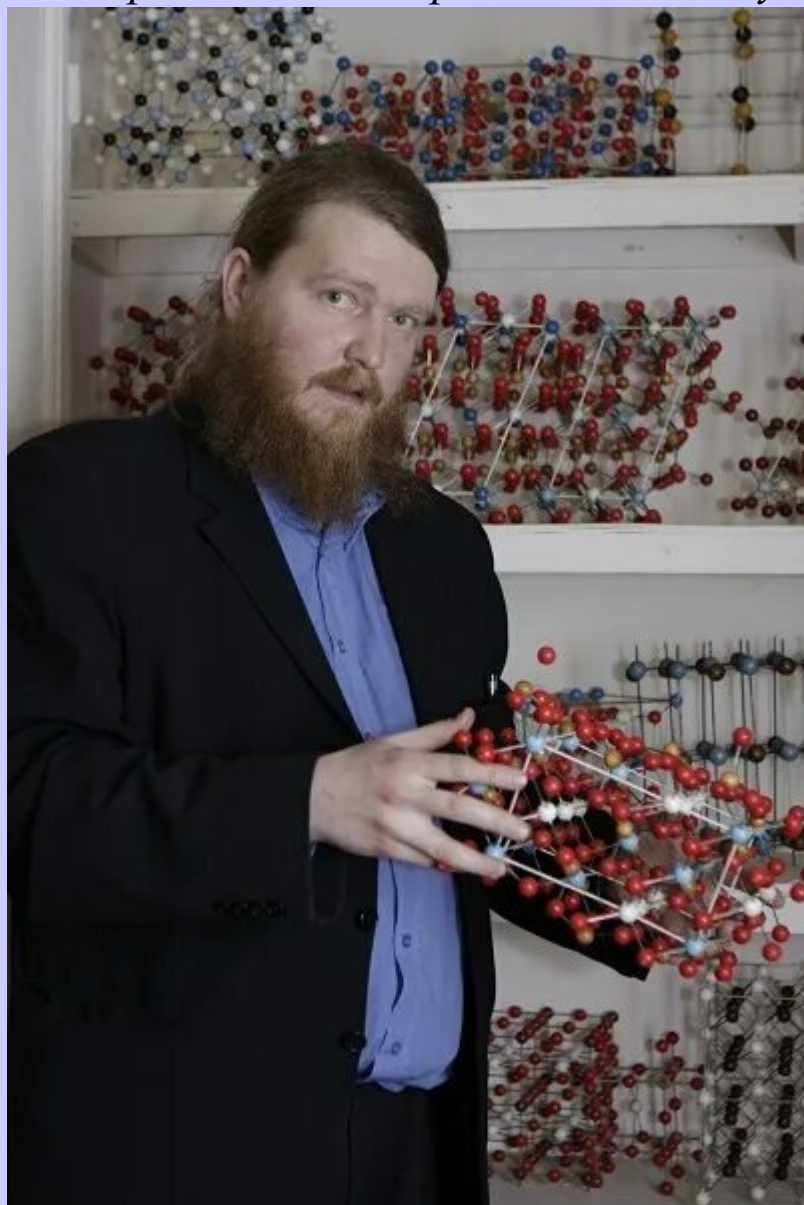
$$I = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

*I – количество информации,
N – количество возможных событий
 p_i – вероятности отдельных событий*

С.В. Кривовичев

академик РАН,

доктор геолого-минералогических наук



- расшифровал структуры более 150 минералов из месторождений России и зарубежных стран;
- соавтор открытия более 90 новых минеральных видов;
- разработал теорию анионоцентрированных структур в минералах;
- ***разработал теорию структурной и химической сложности минералов;***
- получил и исследовал более 400 новых минералоподобных соединений урана и свинца;
- исследовал преобразования полевошпатовых структур при высоких давлениях
- разработал кристаллохимическую систематику высокобарических силикатов.



Вадим Сергеевич Урусов возглавлял кафедру кристаллографии и кристаллохимии на протяжении 32 лет. Это выдающийся учёный в области теоретической кристаллохимии, структурной минералогии, геохимии твёрдого тела, истории и методологии кристаллографии и кристаллохимии. В.С. Урусов является основателем нового научного направления — энергетической кристаллохимии, изучающей взаимосвязь структуры

и свойств кристаллов с энергией межатомных взаимодействий. Под его влиянием в Московском университете получили мощное развитие работы по теоретическому моделированию структуры и свойств минералов. Обладая ярким талантом, научной интуицией, принципиальностью и широчайшим кругозором, охватывающим не только науку, но и историю, литературу и искусство, Вадим Сергеевич запомнился коллегам и ученикам как благожелательный, искромётный и глубоко оригинальный мыслитель, чья личность по праву занимает особое место в плеяде крупнейших учёных России.

Основные научные достижения и вклад в науку

- Основал энергетическую кристаллохимию — дисциплину, изучающую связь структуры и свойств кристаллов с энергией межатомных взаимодействий.

25 СЕНТЯБРЯ

415 ауд. 10:00-17:30

ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

Вступительное слово чл.-корр. РАН,
декана Геологического факультета **Н.Н. Еремина**

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ



25 сентября 2026, Москва, МГУ

Всероссийская конференция, посвященная 90-летию со дня рождения академика РАН Урусова Вадима Сергеевича, заведующего кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ (1983 – 2015)

Кристаллохимия минералов и их аналогов:
энергетические аспекты и структурное разнообразие

ПРОГРАММА

10.10 – 10.30	Кривовичев Сергей Владимирович академик РАН, д.г.-м.н., профессор, генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН “Симметрия кристаллических структур минералов и неорганических соединений в трудах В.С. Урусова”
10.30 – 10.50	Козарко Лия Николаевна академик РАН, д.г.-м.н., зав. лаб. геохимии и рудоносности щелочного магматизма ГЕОХИ РАН “Эволюция состава природного лопарита в процессе формирования суперрудного редкоземельного Ловозерского месторождения Кольского полуострова”
10.50 – 11.10	Антипов Евгений Викторович академик РАН, д.х.н., профессор, зав. каф. электрохимии, химический факультет МГУ “Настоящее и будущее металл-ионных аккумуляторов”
11.10 – 11.30	Кофе-брейк
11.30 – 11.50	Асхабов Асхаб Магомедович академик РАН, д.г.-м.н., Институт геологии Коми научного центра УрО РАН “Концепция неклассического кристаллообразования”
11.50 – 12.10	Юдинцев Сергей Владимирович чл.-корр. РАН, д.г.-м.н., зав. лаб. радиогеологии и радиогеоэкологии ИГЕМ РАН “Минералоподобные матрицы ВАО: роль В.С. Урусова в их изучении”
12.10 – 12.30	Чупрунов Евгений Владимирович д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель ННГУ “Применение элементов теории плотнейших упаковок к описанию структуры высокосимметричных молекулярных кристаллов”

железа в лунном грунте. Установлено, что этот эффект связан с наносостоянием частиц железа, образовавшихся под воздействием солнечного ветра. Это открытие (№119) стало одним из первых в мире свидетельств уникальных свойств наноразмерных материалов.

- Обнаружил и исследовал эффект улавливания микропримеси дефектами кристаллической структуры, объясняющий аномально высокое содержание примесей в области микроконцентраций.
- Стал одним из пионеров в мире в области компьютерного моделирования структуры и свойств кристаллов путём минимизации энергии.
- Создал и возглавил ведущую научную школу по теоретическому и экспериментальному моделированию кристаллических структур минералов и их твёрдых растворов.
- фактически создал и обосновал новый раздел знаний — «геохимию твёрдого тела», объединяющий кристаллохимические и энергетические подходы для решения геохимических задач.

Организационный вклад и подготовка кадров:

- Более 30 лет заведовал кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ, модернизировал её научную и приборную базу.
- Подготовил более 30 кандидатов и докторов наук.
- Автор фундаментальных учебников («Теоретическая кристаллохимия», «Кристаллохимия. Краткий курс») и монографий.

14.00 – 14.20	Бубнова Римма Сергеевна, Кржижановская Мария Георгиевна, Филатов Станислав Константинович д.х.н., г. н. сотр. Филиала «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова “Кристаллохимическая систематика и термическое расширение неорганических соединений”
14.20 – 14.40	Оганов Артем Ромаевич профессор РАН, д.ф.-м.н., заслуженный профессор, Сколковский институт науки и технологий “Предсказание кристаллических структур 2.0: новое средство для исследований и преподавания химии и кристаллохимии”
14.40 – 15.00	Блатов Владислав Анатольевич д.х.н., профессор, зав. каф. общей и неорганической химии химико-технологического факультета СамГТУ “Компьютерный кристаллохимический анализ: методы и электронные ресурсы”
15.00 – 15.20	Кофе-брейк
15.20 – 16.00	Макарова Ирина Павловна д.ф.-м.н., в.н.с. лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН “Влияние изменения водородных связей на физические свойства кристаллов”
16.00 – 16.20	Шапова Юлия Владимировна, Вотяков Сергей Леонидович к.ф.-м.н., в.н.с. Лаборатории физических и химических методов исследования Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН “Кристаллохимия и динамика решетки радиационно разупорядоченных минералов-геохронометров”
16.20 – 16.40	Спивак Анна Валерьевна д.г.-м.н., зав. лаб. мантии ИЭМ РАН “Ga, Ge-аналоги минералов, значимых в науках о Земле”
16.45 – 17.15	Постерная сессия (холл 4-ого этажа, около 415 ауд.)

Премия имени академика Урусова В.С.

[О конкурсе](#)
О конкурсе

[Новости конкурса](#)

[Лауреаты](#)

[Об академике В.С.Урусове](#)

20 октября 2016 года на заседании Ученого совета геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова утверждено Положение о премии имени академика В.С.Урусова. Премия учреждена в память об академике В.С.Урусове (1936-2015), ученого в области геохимии твердого тела, заведующего кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова (1983-2015), лауреата Государственной премии РФ в области науки и техники.

Цель премии

Стимулирование талантливых и перспективных студентов геологического факультета, обучающихся по специальности «Геохимия», которые достигли успехов в своих научных исследованиях.

Для кого

Правом на подачу заявки для участия в конкурсе обладают студенты 3-4 курсов и магистранты 1-го и 2-ого года обучения геологического факультета, если они:

- а) обучаются на геологическом факультете МГУ по специальности «Геохимия» (геохимическое отделение);
- б) имеют не менее одной научной публикации в реферируемых научных журналах из списка ВАК и WOS (SCOPUS) и не менее одного устного выступления на научной конференции (тезисы доклада);
- в) зарегистрированы в интеллектуальной системе тематического исследования научно-технической информации (ИСТИНА МГУ) и имеют в ней ненулевой персональный рейтинг по формуле для научных сотрудников факультета.

Что нужно для участия в конкурсе:

На конкурс участники представляют следующие документы:

- а) личное [заявление](#) о желании принять участие в конкурсе и [анкету](#);
- б) письменно-представление кафедры с краткой характеристикой научной деятельности претендента, подписанное заведующим кафедрой (в свободной форме);
- в) рекомендацию научного руководителя с подробной характеристикой научной деятельности претендента, подписанную научным руководителем (в свободной форме);
- г) копии научных трудов (публикации, тезисы докладов) с указанием степени личного вклада претендента;
- д) снимок экрана главной страницы своего профиля в Интеллектуальной системе тематического исследования научно-технической информации МГУ имени М.В.Ломоносова (ИСТИНА), с цифровым рейтингом номинанта и распечатку результатов факультета;
- е) по желанию претендентом могут быть предоставлены дополнительные материалы (рекомендательные письма, отзывы, дипломы и т.д.).

Документы направляются одним pdf-файлом на адрес электронной почты организационного комитета конкурса: grant_urusova@geol.msu.ru. Бумажные версии документов предоставляются в комнату 435 Главного здания МГУ имени М.В. Ломоносова.

Срок представления документов с 01 ноября по 19 декабря

Урусов В.С.
Зав. кафедрой
кристаллографии и
кристаллохимии
1983-2015 гг.



Лауреат 1-ой премии 2025 года - Лахманова Лидия Алексеевна - магистрант 2 года обучения кафедры петрологии и вулканологии. С 2022 года работает в лаборатории метеоритики и космохимии ГЕОХИ РАН. Научные интересы связаны с метеоритикой, лунной петрологией, изучением вещественного состава лунных метеоритов и образцов лунных миссий. Лахманова Л.А. является автором статьи в журнале «Геохимия», имеет 2 статьи в сборниках, 12 тезисов и 12 докладов, в том числе на международных конференциях. За достижения в научной, учебной и общественной деятельности неоднократно получала повышенную стипендию. В 2025 году Лидия приняла участие в международной научной летней школе FUSEP 2025 (г. Хэфэй, Китай). На протяжении 2022-2025 г. являлась преподавателем Геологической Школы при МГУ.



Премия Урусова. Лауреаты. cryst.geol.msu.ru/urusov/winners/

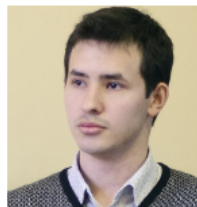
Лауреат 2016 года - Марченко Екатерина Игоревна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кри

Лауреат 2-ой премии 2017 года - Баранов Александр



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 1 года кафедр

Лауреат 1-ой премии 2017 года - Филимонова Ольга Никитовна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры петрологии

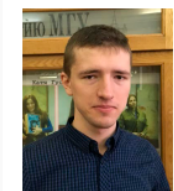
Лауреат 2-ой премии 2018 года - Искрина Анастасия Витальевна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры петрологии

Лауреат 1-ой премии 2018 года - Кузьмин Николай Николаевич



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристалл

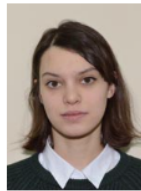
Лауреат 2-ой премии 2019 года - Кочеткова Екатерина



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристи

Лауреат 1-ой премии 2019 года - Бенделиани Александра



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры петролог

Лауреат 2-ой премии 2020 года - Реутова Ольга Валерьевна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристаллографии и кристаллохимии

Лауреат 1-ой премии 2020 года - Трофимов Николай Дмитриевич



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры геохимии

Лауреат 2-ой премии 2021 года - Овсянников Георгий



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры минер

Лауреат 2-ой премии 2021 года - Салаватова Джами



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры геохим

Лауреат 1-ой премии 2021 года - Крикунова Полина Вадимовна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристаллографии и кристаллохимии

Лауреат 2-ой премии 2022 года - Михайлова Полина Сергеевна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристаллографии и

Лауреат 1-ой премии 2022 года - Ковалев Валентин Николаевич



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры кристаллогр

Лауреат 2-ой премии 2023 года - Бучинский Владимир Витальевич



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 1 года кафедры кристаллографии и кристаллохимии

Лауреат 1-ой премии 2023 года - Рубцова Екатерина Антоновна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры геохимии

Лауреат 1-ой премии 2024 года - Григорьева Варвара Максимовна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры петрологии и вулканологии

Лауреат 1-ой премии 2025 года - Лахманова Лидия Алексеевна



[ПРОФИЛЬ В ИСТИНЕ МГУ](#)

Магистрант 2 года кафедры петрологии и вулканологии

Зарезервировано
для ваших фото

5-ое правило Полинга

Согласно Кривовичеву количество информации, приходящейся на один атом I_G , может быть рассчитано следующим образом:

$$I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i$$

где k – число различных позиций в структуре, занятых атомами,

v – общее число атомов в ячейке,

p_i – рассчитывается как кратность i -позиции, деленная на v

5-ое правило Полинга

Соединение	Формула	Позиции	ν	k	p_i	I_G , <i>бит на атом</i>	$I_{G,total}$, <i>бит на структуру</i>
Галит	NaCl	Na 4 <i>a</i> Cl 4 <i>b</i>	8	2	0.500 0.500	1,000	2,000
Рутил	TiO ₂	Ti 2 <i>a</i> O 4 <i>f</i>	6	2	0,333 0,667	0,918	5,510
титанат бария	BaTiO ₃	Ba 1 <i>a</i> Ti 1 <i>b</i> O 3 <i>c</i>	5	3	0,200 0,200 0,600	1,371	6,855
перовскит	CaTiO ₃	Ca 4 <i>c</i> Ti 4 <i>b</i> O1 4 <i>c</i> O2 8 <i>d</i>	20	4	0,2 0,2 0,2 0,4	1,922	38,439
паулингит	K ₆ Ca ₁₆ (Al ₃₈ Si ₁₃₀ O ₃₃₆)(H ₂ O) ₁₁₃		1278	54		5,295	6766,998

5-ое правило Полинга

К этой таблице необходимо сделать ряд комментариев.

1) предложенный подход значительно более объективно количественно отражает имеющее место усложнение кристаллических структур по сравнению с формулой Баура. Действительно, интуитивно-понятное усложнение структуры BaTiO_3 (три атомные позиции, три различных КМ) относительно рутила (две атомные позиции, разные КЧ и КМ для Ti и O, всего один позиционный параметр x_O) и тем более галита (одинаковые КМ и КЧ, структура безпараметрическая) передается в этом ряду в отличие от формулы Баура на количественном уровне абсолютно правильно.

5-ое правило Полинга

2) Во-вторых, отметим огромный диапазон (несколько порядков) значений $I_{G,total}$ даже для минералов: от первых единиц для простых структур до 6766 в случае **паулингита**.

5-ое правило Полинга

В работе [Krivovichev S.V., 2013] на основании систематического анализа базы данных ICSD были получены значения $I_{G,total}$ для 3949 кристаллических структур минералов. Средняя величина $I_{G,total}$ составила 228 бит на структуру, а средняя величина I_G – 3,23 бит на атом. В результате проведенного автором этой работы анализа было предложено разделить все кристаллические структуры минералов на следующие условные группы:

весьма простые $I_{G,total} < 20$ бит на ячейку,
простые ($20 < I_{G,total} < 100$),
средней сложности ($100 < I_{G,total} < 500$),
сложные ($500 < I_{G,total} < 1000$)
очень сложные ($I_{G,total} > 1000$)

Примеры структур минералов различной сложности

Категория	$I_{G,total}$ (на ячейку)	Число минералов	Примеры
Весьма простые	0-20	600	алмаз, самородная медь, галит, галенит, уранинит, флюорит, кварц, корунд, рингвудит, кальцит, доломит, циркон, гётит, лепидокрокит.
Простые	20-100	1100	алунит, ярозит, нефелин, форстерит, фаялит, каолинит, диопсид, ортоклаз, альбит, анортит.
Средней сложности	100-500	1800	энстатит, эпидот, лейцит, апатит, натролит, тальк, пироп,grossуляр, берилл, ставролит, актинолит, коэсит, турмалин, борацит.
Сложные	500-1000	300	эвдиалит, сапфирин,
Очень сложные	>1000	100	<i>паулингит</i> , везувианит, антигорит.

5-ое правило Полинга

3) В третьих, отметим, что этот индекс может сильно варьировать от одной структуры к другой даже в рамках одного СТ. Как видно из таблицы структуры титаната бария и собственно ромбического «перовскита» отличаются по величине $I_{G,total}$ более чем в семь(!) раз, несмотря на очевидную топологическую идентичность. Поэтому утверждать, что предложенный способ расчета сложности структуры является абсолютно объективным и единственно правильным нельзя.

Скорее он указывает именно на число структурных параметров, которые необходимо знать для полной метрической характеристики конкретного химического соединения.

5-ое правило Полинга

4) Информационным подходом не стоит увлекаться.



«... заменить концепцию энтропии на более подходящую концепцию информации, или лучше - на утраченную информацию (missing information MI)». С точки зрения сторонников «...использование термина энтропия является извращением (corruption) содержательной концепции информации, хотя понятие энтропии сейчас широко используется в областях, далеких от термодинамики, от коммуникации до экономики, от социологии до психологии и т.п. Как следствие, энтропия (утраченная информация) должна быть безразмерной величиной, а единицы энергии передаются температуре... Включение энергии и температуры в оригинальное определение энтропии является исторической случайностью, реликтом пре-атомистической эры термодинамики».

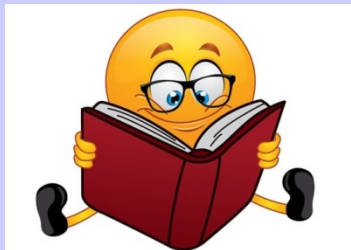
5-ое правило Полинга

4) Информационным подходом не стоит увлекаться.



«Все аргументы о тождественности между энтропией и информацией, или мерой незнания, несостоятельны. Из них следовало бы, что второе начало термодинамики порождено нашим незнанием».

Информационный подход применительно к анализу кристаллических структур стоит использовать с определенной долей аккуратности и не вкладывать в него по-возможности до сих пор достаточно спорного физического смысла.



*Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: от рождения Вселенной до развития жизни на Земле
Урусов В.С. УРСС Москва, ISBN 978-5-397-03663-4, 260 с. 2013*

5-ое правило Полинга

Очевидно, что верно подмеченная еще Л. Полингом в своем пятом правиле тенденция кристаллических структур к максимально возможной простоте определяется несколькими основными принципами. Наиболее важным среди них являются *принцип минимальной диссимметризации*.

Он управляет эволюционным поведением многих объектов и систем и заключается в тенденции системы или объекта сохранить максимально высокую симметрию и обеспечить тем самым минимальные потери энтропии.