

## ЭТО ОНА – ДИССИММЕТРИЯ – ТВОРИТ ЯВЛЕНИЯ

© 2024 г. Н. М. Щагина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

E-mail: ninaschagina@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Статья посвящена работам в области диссимметрии кристаллов выдающегося ученого-кристаллографа нашей страны, основателя и первого директора Института кристаллографии АН СССР академика Алексея Васильевича Шубникова. На протяжении всей своей творческой жизни (около 57 лет) А. В. Шубников возвращался к этой теме, начиная с 1911 г. Он считал, как и другой выдающийся ученый, академик Владимир Иванович Вернадский, проблему диссимметрии очень важной, но малоизученной. Результаты этих исследований имеют большое значение и могут быть использованы в практических целях.

DOI: 10.31857/S0023476124010237 EDN: selcvo

*В науке правда всегда побеждает.*

*Макс Перути,  
основатель рентгеновской  
белковой кристаллографии*

Проблема морфологической диссимметрии кристаллов заинтересовала Алексея Васильевича Шубникова на протяжении практически всей его творческой жизни. Термин “диссимметрия” имеет широкое распространение в кристаллографической, химической и физической литературе. Впервые он был введен в науку, по мнению А.В. Шубникова, Луи Пастером, который под диссимметрией подразумевал свойство определенных фигур не совмещаться простым наложением со своим зеркальным изображением. Примером таких фигур может служить фигура руки человека: известно, что фигура правой руки не может быть совмещена простым наложением со своим зеркальным изображением, т.е. с фигурой левой руки. В настоящее время можно определить диссимметрию Пастера как отсутствие в фигуре элементов симметрии второго рода; им отвечают операции симметрии, эквивалентные нечетному числу отражений в плоскостях (простое отражение в одной плоскости, инверсия, зеркальные повороты, скользящее отражение).

Понятия диссимметрии у Пьера Кюри шире. Под диссимметрией он подразумевает просто совокупность всех элементов симметрии, отсутствующих в фигуре. Очень важно отметить следующее существенное различие между симметрией

(совокупностью присутствующих элементов симметрии) и диссимметрией (совокупностью отсутствующих элементов симметрии). По Пьеру Кюри, для предсказания новых явлений диссимметрия более существенна, чем симметрия. Поскольку число отсутствующих элементов симметрии всегда бесконечно велико, проще перечислять элементы симметрии (присутствующие), чем элементы диссимметрии (отсутствующие). Развивая свои основные положения, цитированные выше, Пьер Кюри приходит к следующему чрезвычайно важному выводу: “Когда несколько различных явлений природы накладываются друг на друга, образуя одну систему, диссимметрии их складываются. В результате остаются лишь те элементы симметрии, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно”.

Первая работа А.В. Шубникова в этой области выполнена им в 1911 г. Это была дипломная работа студента естественного отделения физико-математического факультета Московского университета. Тему предложил академик В.И. Вернадский. Работа была посвящена кристаллам бихромата калия: “О габитусе и росте кристаллов  $K_2Cr_2O_7$  в связи с их симметрией”. В этой работе А.В. Шубников показал, что кристаллы бихромата калия не обладают центром симметрии вопреки принятому в то время мнению. После блестящей защиты дипломной работы в том же году статья на эту тему была опубликована [1].

Следующая работа с подтверждением этой точки зрения была опубликована им в 1931 г. [2].

Алексей Васильевич опять возвращается к проблеме отсутствия центра симметрии у кристаллов  $K_2Cr_2O_7$ , когда он вплотную приступил к своему плану создания Института кристаллографии АН СССР. В 1937 г. была создана Лаборатория кристаллографии АН СССР под его руководством и нужно было определить научную программу будущего Института кристаллографии под эгидой АН СССР. И здесь на первый план выходит программное письмо академика Владимира Ивановича Вернадского (июль 1937 г.). В.И. Вернадский — один из первых значимых ученых нашей страны, который не только поддержал с самого начала идею создания Института кристаллографии, но и активно помогал А.В. Шубникову быстрее ее осуществить. В своем письме он обозначил на многие годы научные задачи кристаллографии, важнейшие для нашей страны в те годы. В этом письме наряду со многими другими есть такой настоятельный совет: “Вопрос о диссимметрии не должен отойти из кругозора кристаллографов. Работа Кюри должна быть доведена до конца. Всего наилучшего. Ваш В. Вернадский” [3]. Кстати, это письмо (обычная почтовая открытка), написанное мелким убористым почерком, обнаружено автором этой статьи в Архиве РАН. Оно не было ранее опубликовано, а также не вошло в 24-томник Трудов В.И. Вернадского, изданных в 2013 г. Далее в 1946 г. в Англии А.В. Шубников делает доклад на тему диссимметрии на одном из заседаний конференции, организованной Международным союзом кристаллографов.

*Но как могло случиться, что природа почти симметрична, а не абсолютно симметрична?*

*...боги сотворили свои законы только приближенно симметричными, чтобы мы не завидовали их совершенству.*

*Р. Фейнман*

В 1955 г. А.В. Шубников совместно со своей аспиранткой В.С. Подиско публикует обширную статью “О связи между морфологической и физической диссимметрией некоторых кристаллов” [4]. В этой статье он возвращается к вопросу диссимметрии бихромата калия, а также ряда следующих кристаллов:  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KBr$ ,  $LiF$  и др., в которых симметрия определяется морфологической диссимметрией, а не данными, вытекающими из результатов рентгеноструктурного анализа этих кристаллов. В этой работе содержатся также данные других исследователей, работавших в этой области ранее [5–7], которые подтверждают предположение Алексея Васильевича о диссимметричности указанных выше кристаллов. Часть текста этой работы следующая: “Вопрос о симметрии кристаллов

хлористого калия имеет более широкий интерес, чем это может показаться с первого взгляда. Критическое рассмотрение этого вопроса позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее тонким критерием диссимметрии кристаллов были и остаются морфологические особенности кристаллов.

2. Морфологическая полярность направлений в кристалле не обязательно одновременно должна быть и электронной полярностью.

3. Многие из морфологически диссимметричных, а физически не диссимметричных кристаллов встречаются только в одной энантиоморфной модификации. К таким кристаллам, в частности, относятся кристаллы бихромата калия. Если невозможность существования обеих модификаций в таких кристаллах подтвердится и последующими наблюдениями, то морфологическую диссимметрию этих кристаллов можно будет объяснить только собственной диссимметрией слагающих их ионов.

4. Оправдываемое опытом и наблюдениями разделение диссимметричных кристаллов на два подкласса (диссимметричных одновременно и морфологически и электрически и диссимметричных только морфологически) требует определенного расширения понятия симметрии кристаллов. Возможно, что это требование может быть удовлетворено учением об антисимметрии, разрабатываемым одним из авторов этой статьи.

5. Кристаллы бихромата калия, хлористого калия, хлористого аммония и другие подобные кристаллы, упоминаемые в настоящей работе, должны быть возвращены в кристаллографических справочниках на свои прежние места”. (То есть, по мнению Алексея Васильевича, эти кристаллы не имеют центра симметрии.)

В 1956 г. вышла статья Алексея Васильевича “О работах Пьера Кюри в области симметрии” [8]. А.В. Шубников подробно объясняет некоторые мысли и выводы Пьера Кюри о симметрии. Приведу только два из них: “Некоторые элементы симметрии могут сосуществовать с явлением, но они не являются обязательными. Обязательным является лишь отсутствие некоторых элементов симметрии. Это она — диссимметрия — творит явления”. И второе: “К неоспоримым отрицательным выводам относится, например, утверждение, что в кристаллах, обладающих центром симметрии, невозможны пьезоэлектрические явления. К неуверенным положительным выводам можно отнести обратное положение: пьезоэлектричество возможно только в кристаллах без центра симметрии, но оно не является обязательным”. Алексей Васильевич заканчивает эту очень интересную статью такими словами: “В заключение отметим, что идеи Пьера Кюри в области учения о симметрии нельзя

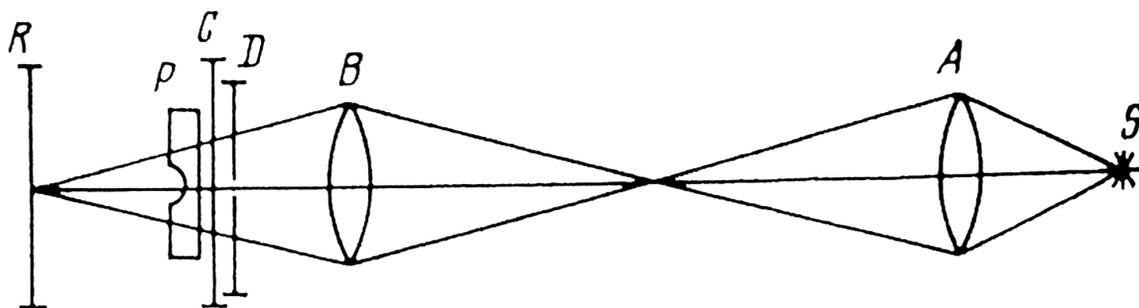


Рис. 1. Схема прибора для наблюдения фигур астеризма:  $S$  – источник света,  $A$  и  $B$  – собирательные линзы,  $D$  – диафрагма,  $C$  – стеклянная подставка, на которую помещается препарат  $P$  полированной поверхностью вниз,  $R$  – рамка с матовым стеклом.

считать до конца оформленными. Это сделают будущие поколения”.

В 1963 г. в Москве на Третьем Всесоюзном совещании по росту кристаллов А. В. Шубников вновь (в который раз!) возвращается к проблеме симметрии кристаллов бихромата калия [9, 10]. И опять тот же вывод – существуют кристаллы, которые не обладают центром симметрии по морфологическим данным, в то время как данные структурного анализа пока говорят об обратном.

В 1966 г. А.В. Шубников сделал еще одну попытку вернуться к проблеме гипоморфных кристаллов, а я, автор статьи, с 1962 г. работала в лаборатории поисковых исследований Института кристаллографии АН СССР, руководимой академиком А.В. Шубниковым, и являлась студенткой вечернего отделения Геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Алексей Васильевич составил план моего диплома. Название одной из глав будет звучать так: “Фигуры астеризма на кристаллах хлористого калия”. Для эксперимента с кристаллами  $KCl$  нужны образцы достаточно большого размера. Такие кристаллы были выращены во ВНИИ монокристаллов в Харькове. Там уже была разработана оригинальная методика получения кристаллов большого размера из расплава (конструктор аппаратуры и метода – доктор технических наук Валентин Иванович Горилецкий).

Эксперименты, позволившие наблюдать фигуры астеризма на гранях  $\{001\}$  кристалла хлористого калия, проводились следующим образом. Препараты для наблюдения представляли собой пластинки с высверленными углублениями в виде полусферы. Сверление проводилось с помощью абразивного порошка с дистиллированной водой. После его удаления лунка промывалась и в нее помещалось несколько миллилитров дистиллированной воды. Препарат в таком виде оставлялся на некоторое

время и считался готовым для наблюдения после того, как поверхность лунки покрывалась фигурами травления. Затем нижняя грань пластинки полировалась.

Прибор для наблюдения фигур астеризма (рис. 1) был сконструирован А.В. Шубниковым в 1939 г. и видоизменен впоследствии инженером В.Ф. Парвовым. Пластинка помещается за двумя линзами, через нее проходит сходящийся пучок света. Свет отклоняется вследствие преломления в гранях фигур травления, причем интенсивность тонкого пучка лучей, прошедшего через грань, суммируется с интенсивностями других лучей, прошедших через множество параллельных граней других фигур. В результате на экране или фотографической пластинке, поставленной в главной фокусной плоскости линзы, получится столько пятен, сколько сортов параллельных граней имеют фигуры травления. Благодаря тому, что грани фигур травления обыкновенно не бывают строго плоскими, пятна на экране чаще всего вытягиваются в “хвосты”, отвечающие определенным кристаллографическим зонам. На приготовленных описанным выше способом травленных пластинках кристаллов хлористого калия на грани  $\{001\}$  наблюдались фигуры астеризма, имевшие вид “свастики” с ветвями, всегда повернутыми влево (рис. 2а).

Для сравнения исследовались пластинки такой же ориентации кристаллов хлористого натрия. На гранях  $\{001\}$  этих кристаллов получались фигуры астеризма только в виде прямых крестов (рис. 2б).

Известно, что иногда правизна или левизна фигур травления может быть связана с оптической активностью травителя. В случае кристаллов хлористого калия при травлении их дистиллированной водой этот эффект маловероятен. Ни применяемая вода, ни растворенный в ней кристалл  $KCl$  не обнаруживали оптической активности с точностью до чувствительности современных поляриметров.

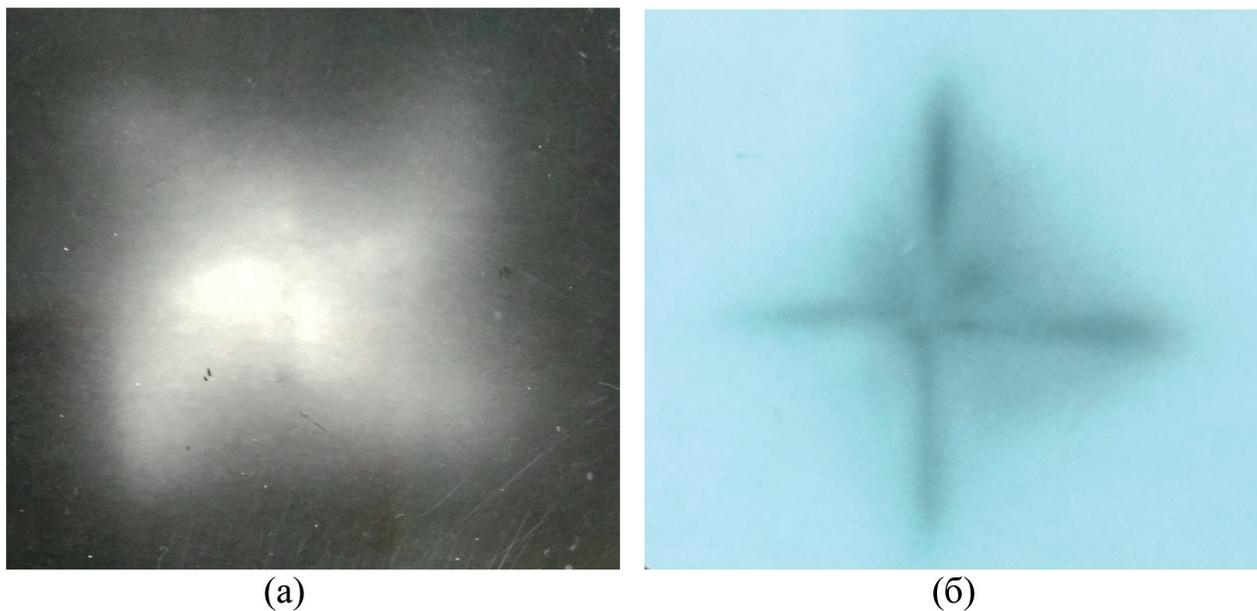


Рис. 2. Фигуры астеризма на гранях {001} кристаллов KCl (а) и NaCl (б).

Диплом мною был защищен весной 1966 г. Однако в то время наше наблюдение морфологической диссимметрии кристаллов хлористого калия все еще находилось в противоречии с рентгеноструктурными данными кристаллов, подтверждающими наличие в них центра симметрии.

Алексей Васильевич обращается с этой проблемой в лабораторию рентгеноструктурного анализа к академику Николаю Васильевичу Белову в 1967 г. К этому времени появилось более совершенное рентгеновское оборудование по сравнению с предыдущими годами, более точные методы расшифровки, обсчета полученных данных. Николай Васильевич согласился и поручил одному из своих аспирантов Эдуарду Кузьмину провести рентгеновское исследование структуры кристалла бихромата калия. В результате были подтверждены предыдущие рентгеновские данные по этому кристаллу – кристалл centrosymmetric [11].

Результатом теоретических работ в области различных аспектов симметрии стало созданное А.В. Шубниковым учение об антисимметрии и вывод точечных кристаллографических и предельных групп антисимметрии, а также пространственных групп антисимметрии, называемых теперь во всем мире шубниковскими. Первая книга А.В. Шубникова по теории симметрии была опубликована в 1940 г. [12]. Второе издание этой книги, написанное совместно с В.А. Копциком, в котором описаны в том числе пространственные группы антисимметрии, вышло в 1972 г. [13]. В 2004 г. данная книга переиздана с дополнениями С.В. Петухова и А.Л. Талиса [14].

Учение об антисимметрии справедливо считается одним из крупнейших достижений в области кристаллографической симметрии. Оно нашло многочисленные применения не только в кристаллографии (структурный анализ, описание двойников), но и в других областях физики (например, магнитные группы симметрии).

А.В. Шубников – зачинатель отечественной промышленности синтетических кристаллов сегнетовой соли, кварца. Также им были созданы кафедры кристаллографии в МГУ и других учебных заведениях страны.

Однако вернемся в 1966 г. В Москве проходит VII Генеральная ассамблея и Международный конгресс и симпозиум Международного союза кристаллографов (МСК). Более тысячи ученых со всего мира приехали в Москву. У Алексея Васильевича появилась редчайшая возможность выступить перед огромной научной аудиторией. Он выбрал тему доклада “Антисимметрия”. Издательством “Наука” была выпущена брошюра с текстом доклада тиражом 1000 экземпляров. Начинается доклад с описания классической симметрии. Первый подзаголовок – “Диссимметрия”.

Кроме того, Алексей Васильевич обратился к участникам конгресса с такими словами: “...В свое время крупнейший кристаллограф Евраф Степанович Федоров принимал кристаллографию за основу наук о неорганической природе. В настоящее время мы видим, как наша наука проникает и в ряд наук о живой природе”. Письмо датировано 19.07.1966 г. И это уже давно наши реалии!

Отметим, что инициированный Алексеем Васильевичем интерес к проблеме структурных особенностей у кристаллов с признаками диссимметрии у “структуршиков” со временем не пропал. В 1985 г. опубликована статья, посвященная прецизионному исследованию распределения электронной плотности в кристаллах KCl и LiF методом  $\lambda$ -дифрактометрии. При этом в кристалле KCl было обнаружено “расширение” иона калия и “сжатие” иона хлора по сравнению с формой свободных ионов и отклонение от сферичности в распределении валентных электронов [15]. Тогда же, в 1987 г., по предложению профессора Валентина Ивановича Симонова в журнале “Кристаллография” была напечатана работа “О фигурах астеризма на кристаллах KCl” [16], а в 1987 г. в кандидатской работе Тамазяна [17] снова осуществлена на новом уровне попытка уточнения атомной структуры кристаллов бихромата калия.

В 1963 г. опубликована небольшая статья А.В. Шубникова “Какая информация содержится в правильной системе точек” [18]. В статье А.В. Шубников критикует часто встречающееся утверждение, что необходимая и достаточная математическая информация о пространственной группе симметрии всегда может быть получена из свойств ее общей правильной системы точек и убедительно показывает, что пространственная группа может быть описана лишь правильной системой асимметричных (диссимметричных) фигур. А.В. Шубников обратил внимание на тот факт, что для некоторых пространственных групп все правильные системы точек (объектов со сферической симметрией) имеют симметрию более высокую, чем “породившая” их группа. Из этого, в частности, следует, что число симметрично-неэквивалентных правильных систем объектов со сферической симметрией (правильных систем точек) меньше, чем число взаимно-неизоморфных федоровских групп в пространстве данной размерности. В частности, в двумерном пространстве таких правильных систем 13, в трехмерном – 177 [19].

Наконец приходит понимание, что в мире кристаллов часто встречается ситуация, когда отдельные фрагменты атомной структуры имеют симметрию более высокую, чем симметрия кристалла в целом, и атомную структуру ряда неорганических кристаллов можно представить как усложнение классических плотнейших упаковок. При этом наиболее часто используются термины “симметрия”, “асимметрия” и “диссимметрия”. В ходе исследований ученые следуют методологии, которая была разработана выдающимися представителями российской и советской кристаллографической научной школы. В среде кристаллографов в настоящее время, однако, чаще используется не термин “диссимметрия”, а другой

термин – “псевдосимметрия”. Под псевдосимметрией понимается наличие в структуре атомного фрагмента, симметрия которого описывается некоторой надгруппой пространственной группы симметрии в целом. При этом обычно о псевдосимметрии говорят в случае, если высокосимметричный фрагмент атомной структуры оказывает влияние на дифракционные или какие-либо другие физические свойства кристалла [19].

Видим, что идеи А.В. Шубникова о важности “диссимметрии, творящей явления” не только живы, но и получили развитие в трудах следующего поколения ученых кристаллографов. Идеи симметрии, диссимметрии и теоретико-групповые методы описания объектов и явлений природы в настоящее время широко применяются не только в физике твердого тела и других смежных дисциплинах, но и в биологии [20, 21] и даже в вопросах об эволюции мира [22].

Анализируя жизненный путь Алексея Васильевича Шубникова, так и хочется предположить, что он появился на Земле с готовой, ему уже известной, программой действий. Научное наследие академика А.В. Шубникова неисчерпаемо. Оно нуждается в тщательном изучении. Его изящные и в то же время практичные идеи до сих пор поражают своей оригинальностью.

В заключение можно привести одно из высказываний великого ученого Альберта Эйнштейна: “Только те, кто предпринимает абсурдные попытки, могут достичь невозможного”. И это – о Шубникове Алексее Васильевиче.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schubnikov A.V.* // Z. Krist. 1911. В. 50. № 1. S. 19.
2. *Schubnikov A.V.* // Z. Krist. 1931. В. 76. № 4–5. S. 469.
3. *Щагина Н.М.* // Природа. 2014. № 1. С. 43.
4. *Подиско В.С., Шубников А.В.* // Труды института кристаллографии АН СССР. 1955. Вып. 11. С. 212.
5. *Brauns R.* // Neues Jahrb. Mineral. В. 1889. В. 1. № 2. S. 113.
6. *Sprockhof M.* // Neues Jahrb. Mineral. В. 1904. В. 18. S. 117.
7. *Shubnikov A.V.* // Z. Krist. 1929. В. 69. S. 516.
8. *Шубников А.В.* // Успехи физ. наук. 1956. Т. 49. Вып. 4. С. 591.
9. *Шубников А.В.* Проблема диссимметрии материальных объектов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 56 с.
10. *Шубников А.В.* // Диссимметрия. В кн.: Вопросы минералогии и петрографии. М., Л., 1963. С. 158.
11. *Кузьмин Э.А.* Дисс. “Расшифровка функции Патерсона по сильным (кратным) пикам кристаллической структуры  $K_2Ce_2O_9$ ,  $Na_2ZnGeO_4$

- и  $\text{La}(\text{Sm})_4\text{O}_7$ ” канд. физ.-мат. наук. Горький—Москва, 1968. 106 с.
12. Шубников А.В. Симметрия. Законы симметрии и их применение в науке, технике и прикладном искусстве. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 176 с.
  13. Шубников А.В., Коцик В.А. Симметрия в науке и искусстве. 2-е изд. М.: Наука, 1972. 350 с.
  14. Шубников А.В., Коцик В.А. Симметрия в науке и искусстве. 3-е изд. М. — Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004. 560 с.
  15. Schmidt M.S., Colella R., Yoder-Short D.R. // Acta Cryst. A. 1985. V. 41. P. 171.
  16. Шагина Н.М. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 3. С. 798.
  17. Тамазян Р.А. Дисс. “Рентгеноструктурное исследование Na, Ca, Ba, TR силикатов при наличии в образцах микродвойникования” канд. физ.-мат. наук. Москва, 1987. 186 с.
  18. Шубников А.В. // Кристаллография. 1963. Т. 6. С. 943.
  19. Чупрунов Е.В. Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2015. 658 с.
  20. Урманцев Ю.М. Симметрия природы и природа симметрии. М.: Изд-во Ком Книга, 2007. 229 с.
  21. Гелашвили Д.Б., Чупрунов Е.В., Сомов Н.В. и др. Псевдосимметрия в живой природе. Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2016. 363 с.
  22. Урусов В.С. Симметрия-диссимметрия в эволюции мира. От рождения вселенной до развития жизни на Земле. М.: КД Либроком, 2013. 260 с.