

Посвящается памяти Н.В. Белова

ЛАБОРАТОРИЯ Н.В. БЕЛОВА – ШКОЛА КВАЛИФИЦИРОВАННЫХ СПЕЦИАЛИСТОВ

© 2011 г. В. И. Симонов

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: simonov@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 31.05.2011 г.

Юбилей Николая Васильевича Белова – серьезное основание вспомнить труды этого выдающегося представителя нашей и мировой плеяды кристаллографов. Его школу прошли не только специалисты по структурной кристаллографии. Поражает число аспирантов, которые под руководством Н.В. Белова стали кандидатами, а позднее часть из них и докторами наук. Многие из его учеников организовали и возглавили новые лаборатории нашего и других институтов. Все мы помним предложенные Н.В. Беловым оригинальные методы определения атомной структуры кристаллов в периоды до и после появления ЭВМ. Созданные им новые направления в исследовании минералов, решении структурных проблем кристаллохимии, физики кристаллов и материаловедения живут в сообществе кристаллографов и развиваются сегодня не только учениками школы Николая Васильевича Белова.

КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ЛАБОРАТОРИИ

В качестве самостоятельного подразделения будущий Институт кристаллографии появился как Кристаллографическая лаборатория в составе Отделения геолого-географических наук АН СССР. 16 ноября 1943 г. Лаборатория переведена в Отделение физико-математических наук АН СССР с одновременным присвоением ей статуса Института. Институт Кристаллографии АН СССР был организован в составе четырех лабораторий. Одной из этих лабораторий была Лаборатория структуры и морфологии кристаллов, ее организатором и руководителем до последнего дня своей жизни был Николай Васильевич Белов.

Любопытно взглянуть на перечень сотрудников Лаборатории 1945 г. Половина из них стали организаторами и руководителями новых лабораторий Института:

Белов Н.В. – д.ф.-м.н., зав. лабораторией,

Беляев Л.М. – к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник,

Бутузов В.П. – к.ф.-м.н., ст. научный сотрудник,

Леммлейн Г.Г. – д.г.-м.н., ст. научный сотрудник,

Мещерякова Е.П. – старший лаборант,

Пинскер З.Г. – профессор, д.х.н., ст. научный сотрудник,

Татарина Л.Н. – младший научный сотрудник,

Флинт Е.Е. – профессор, к.г.-м.н., ст. научный сотрудник,

Цинзерлинг Е.В. – к.г.-м.н., ст. научный сотрудник.

Лаборатория развивалась, меняла названия, из ее состава выделялись новые научные подразделения Института. В 1947 г. она получила название Лаборатории структуры кристаллов, а в ее составе был создан кабинет электронографии (руководитель З.Г. Пинскер) и одновременно была образована самостоятельная Лаборатория морфологии и роста кристаллов (руководитель Г.Г. Леммлейн). В 1950 г. при Лаборатории создается кабинет гониометрии (руководитель Е.Е. Флинт) и кабинет оптических текстур (руководитель Г.И. Дистлер). В 1952 г. из Лаборатории выделяется группа сотрудников, которые образуют самостоятельную Лабораторию оптических монокристаллов (руководитель Л.М. Беляев), а кабинет электронографии преобразуется в Лабораторию электронографии (руководитель З.Г. Пинскер). В 1960 г. Лаборатория была переименована в Лабораторию рентгеноструктурного анализа (РСА), и одновременно из ее состава выделилась группа сотрудников, образовав самостоятельную Лабораторию оптических текстур (руководитель Г.И. Дистлер). В 1962 г. в самостоятельное подразделение выделяется Сектор нейтронографии (руководитель И.И. Ямзин). В 1964 г. в составе Лаборатории образована группа дифрактометрии (руководитель Д.М. Хейкер). В 1968 г. Лаборатория РСА дала



Рис. 1. Состав Лаборатории РСА в 1990 г. Стоят слева направо: Е.С. Куклина, Н.Г. Фурманова, Р.К. Расцветаева, И.П. Макарова, Н.Б. Болотина, Л.Ф. Малахова, М.С. Новикова, А.Г. Вигдорчик, О.Ю. Рехлова, И.В. Алексеева, Н.И. Сорокина, Т.А. Шибанова, Ю.А. Малиновский, Н.Е. Новикова, Б.А. Максимов, Т.С. Абрамова; сидят: В.Е. Анисимов, М.Г. Дулин, В.И. Симонов, Р.А. Тамазян, С.Ф. Радаев, М.И. Сирота, И.А. Верин.

жизнь Сектору автоматизации структурных исследований, который в 1981 г. преобразован в лабораторию прецизионных структурных исследований (руководитель В.И. Симонов). В 1973 г. становится самостоятельным Вычислительный центр Института (руководитель В.А. Мельников).

После ухода из жизни Н.В. Белова в 1982 г. Лаборатория прецизионных структурных исследований и Сектор нейтрографии влились в Лабораторию РСА (рис. 1), которую возглавил В.И. Симонов. Одновременно в самостоятельные подразделения оформлены Сектор рентгеновской дифрактометрии (руководитель Д.М. Хейкер) и Кабинет по истории и методологии кристаллографии (руководитель Р.В. Галиулин). В 1999 г. из состава Лаборатории выделились в самостоятельные подразделения сектор нейтрографии (руководитель В.Л. Носик) и сектор твердых электролитов (руководитель А.К. Иванов-Шиц). С 2003 по 2007 гг. Лабораторией РСА руко-

водил М.Х. Рабаданов, в настоящее время он ректор Дагестанского государственного университета. Его заменил и некоторое время возглавлял Лабораторию В.Л. Аксенов. 1-го ноября 2010 г. все сотрудники Лаборатории были переведены в Лабораторию рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения, а Лаборатория РСА перестала существовать.

Лаборатория Н.В. Белова уделяла пристальное внимание развитию методов структурного анализа кристаллов по рентгеновским дифракционным данным. В качестве объектов исследования Н.В. Белов избрал минералы. Вклад Н.В. Белова и его сотрудников в структурные исследования и кристаллохимию природных силикатов с крупными катионами вошел в фундамент структурной минералогии, а сам Николай Васильевич стал одним из признанных основателей этого нового раздела науки. Постепенно перечень объектов исследования расширялся за счет синтетических кристаллических материалов с представляющи-

ми интерес для техники и высоких технологий физическими свойствами. Это пиро-, пьезо- и сегнетоэлектрики, материалы для квантовой электроники, оптические материалы с нелинейными характеристиками, суперионные проводники и высокотемпературные сверхпроводники, а также новые кристаллы, физические свойства которых только исследуются. Не чуждалась Лаборатория исследований структур органических биологически активных соединений.

Центральная проблематика Лаборатории — установление закономерных связей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллов. Решение этой проблемы важно для нескольких научных дисциплин. Для теории твердого тела понимание связей структура — свойства абсолютно необходимо при переходе от феноменологии к микроскопической теории свойств и явлений, происходящих в кристаллах при внешних воздействиях. Практическое материаловедение нуждается в таких знаниях для перехода от затратного метода проб и ошибок к целенаправленному синтезу новых кристаллических материалов и модификации путем изоморфных замещений известных и применяемых в технике кристаллов. Кроме физики твердого тела и материаловедения структурными методами решаются задачи минералогии, химии и молекулярной биологии. Далее приводятся некоторые из полученных в лаборатории результатов исследования семейств кристаллических материалов с перспективными для науки и техники свойствами.

Выполненные в Лаборатории исследования стали возможными благодаря тесному творческому сотрудничеству с коллегами других научных специальностей. Приведенные результаты получены совместными усилиями с теми, кто выращивает кристаллы и исследует их свойства. Это коллеги из МГУ им. М.В. Ломоносова, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Донецкого ГУ, ИФТТ РАН, ИПХФ РАН, ИОФ РАН, ИФП РАН, ИОХ РАН и, разумеется, лабораторий из Института кристаллографии. Плодотворными были совместные работы со специалистами Факультета физических наук Университета г. Хельсинки (Финляндия). Имеются совместные исследования с сотрудниками Института низких температур и структурных исследований (Вроцлав, Польша); Института физики (Прага, Чехия); Института кристаллографии (Лозанна, Швейцария); Лаборатории Резерфорда-Эплтона (Чилтон, Великобритания); Института органической химии АНР (Бухарест, Румыния); Института физики Университета (Новый Сад, Югославия); Института кристаллографии и прикладной минералогии (Мюнхен, Германия); Бургундского университета (Дижон, Франция); Института прикладной физики АН Молдовы и др. Лаборатория РСА

Института кристаллографии РАН всегда была открыта для сотрудничества.

Традиционно в Лаборатории шла подготовка молодых специалистов высшей квалификации через аспирантуру и соискательство. В Лаборатории подготовлено более 150 кандидатов физико-математических, химических и геолого-минералогических наук. Около 10% из них впоследствии стали докторами наук. В Институте прошли курс аспирантуры и защитили кандидатские диссертации граждане Китайской Народной Республики и Южной Кореи.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ

На ранних этапах до появления ЭВМ эффективно разрабатывались “ручные” методы определения структуры по дифракционным данным. Это были графики Н.В. Белова для вычисления структурных амплитуд, метод сопоставления И.М. Румановой в прямых методах, геометрическая интерпретация Н.И. Головастикова соотношений Захариасена, анализ кратных пиков В.В. Илюхина и др. Появление и доступность ЭВМ дало существенное развитие новым методам исследования.

В Лаборатории создана и успешно используется до настоящего времени оригинальная методика автоматического уточнения фаз структурных амплитуд. Эта методика была разработана и созданы программы, реализующие ее на ЭВМ при самом активном участии Б.М. Щедрина. Пусть у нас есть весьма грубое приближение распределения электронной плотности в кристалле. Оно может быть получено из функции межатомных векторов или прямыми методами. Пики такого распределения частично отвечают атомам структуры, частично являются ложными, а часть отвечающих атомам структуры пиков отсутствует. На грубом распределении локализуются и располагаются в порядке убывания высот N наиболее сильных пиков, где N — число атомов в структуре без учета наиболее легких водородов. Далее по высотам и координатам этих пиков вычисляются структурные амплитуды. В качестве кривой атомного рассеяния берется кривая наиболее тяжелого атома, умноженная на отношение высот рассматриваемого и наиболее сильного пиков. Полученные таким образом фазы приписываются экспериментальным модулям структурных амплитуд и по ним строится следующее приближение электронной плотности в кристалле. На нем снова локализуются пики и процедура повторяется циклически без вывода из ЭВМ и анализа исследователем промежуточных данных. Из ЭВМ после каждого цикла выдается только численное значение фактора расходимости между экспериментальными и вычисленными модулями структурных амплитуд. Уточнение заканчива-

ется, когда этот фактор расходимости перестает уменьшаться. Например, при исследовании синтетического стереоизомера антибиотика энниатина В $[-(\text{MeVal}-\text{HyIv})_3-]$ (валовая химическая формула молекулы этого гексадепептида $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_9$) структура была установлена в автоматическом режиме, хотя, как выяснилось после ее уточнения, на исходном синтезе среди сильнейших пиков 44% – ложные. Для решения задачи потребовалось 15 циклов уточнения фаз.

В методе наименьших квадратов всегда вызывает затруднение уточнение сильно коррелирующих параметров. В структурном анализе существенно коррелируют заселенность атомом своей позиции и параметры теплового движения этого атома. Часто к указанным параметрам присоединяются коэффициент экстинкции и шкальный фактор. Особые трудности возникают при расщеплении атомных позиций, когда атом статистически занимает две или более близко расположенных позиции. В Лаборатории для решения таких задач эффективно используется разработанный Л.А. Мурадян метод пошагового сканирования. При этом одному из коррелирующих параметров последовательно с малым шагом приписываются значения в том интервале, в котором возможны его изменения. Каждое такое значение фиксируется и проводится уточнение всех остальных атомных параметров структуры. Далее строится зависимость фактора расходимости R от значений пошагового изменяемого параметра. В лучшем случае минимум этой зависимости дает решение. Однако часто вместо минимума на такой зависимости образуется плато низких значений R -фактора. В этом случае имеющиеся у исследователя экспериментальные данные указывают только доверительный интервал значений, в пределах которого находится искомого решения. Для однозначного выбора значения искомого параметра необходима дополнительная прямая или косвенная информация. В качестве примера рассмотрим ситуацию, возникшую при уточнении структуры TlNbWO_6 – суперионного проводника по Tl и сегнетоэлектрика ниже 330 К. Основу структуры составляет трехмерный каркас из $[(\text{W},\text{Nb})\text{O}_6]$ -октаэдров, в полостях которого статистически размещается таллий. Из-за сильной корреляции заселенности двух позиций таллия не могли быть определены обычным методом. Тогда заселенность Tl-1 своей позиции сканировалась с шагом 0.010 в интервале от 0.045 до 0.205. Полученная при таком уточнении зависимость R -фактора от заселенности образовала плато и представляла только интервал возможных значений заселенности. Решение стало однозначным, когда из кристаллохимических соображений было принято положение о равенстве тепловых колебаний атомов Tl-1 и Tl-2.

Разумеется, при разработке алгоритмов и вычислительных программ для ЭВМ активная роль принадлежала математикам. Это Б.М. Шедрин, А.Б. Товбис, В.И. Андрианов, М.И. Сирота и др.

Из серьезных приборных разработок Лаборатория имела отношение к появлению у нас первого управляемого ЭВМ рентгеновского дифрактометра РЭД-4, инициатором и научным руководителем создания которого был Д.М. Хейкер. С момента появления в Лаборатории РСА в 1980 г. четырехкратного автоматического дифрактометра фирмы Enraf-Nonius приборную базу, насчитывающую на сегодняшний день четыре монокристалльных дифрактометра, поддерживает в рабочем состоянии ведущий инженер И.А. Верин.

В настоящее время сотрудник Лаборатории А.П. Дудка разрабатывает методы оптимального использования экспериментальных дифракционных данных при уточнении атомного строения кристаллов. Разработан алгоритм и реализующие его программы для исключения эффектов, которые ведут к систематическим отклонениям в интенсивностях связанных симметрией рефлексов. Реализована методика совместного использования массивов дифракционных данных, полученных от одного кристалла в двух или более независимых экспериментах.

Ведущие структурные центры мира работают над проблемой определения фаз диффузного рассеяния для определения атомного строения нанобъектов. Мы практически решили задачу построения распределения межатомных векторов по диффузному рассеянию от нанокластеров в монокристалле. Пока это только алгоритмы и программы для ЭВМ. С имеющейся у нас аппаратурой проблема измерения трехмерного распределения диффузного рассеяния ждет своего решения.

Признаны международным кристаллографическим сообществом успехи Н.Б. Болотиной по методам и расшифровке структур несоразмерно модулированных кристаллов. В весьма перспективной области работает наш теоретик В.С. Миронов. Он “конструирует” высокотемпературные мономолекулярные магниты, которые найдут свое применение в наноэлектронике. В мире уже получены магниты размером в одну молекулу. Их недостаток в том, что они могут работать в качестве запоминающих устройств только при очень низких температурах 2–3 К. При более высоких температурах они переключаются от тепловых колебаний атомов. Но проблема несомненно будет решена.

ПРИМЕРЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Основные исследования в области структурной минералогии в Лаборатории ведет Р.К. Рас-

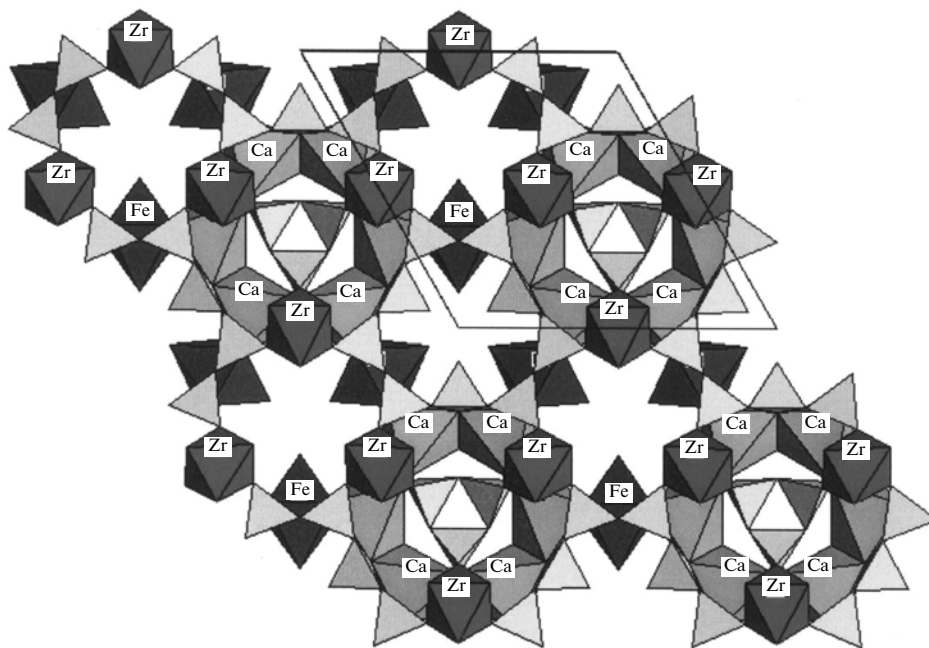


Рис. 2. Кристаллическая структура ИКРАНИТА – нового минерала, названного авторами открытия в честь Института кристаллографии (ИК РАН). Диплом об утверждении нового минерала и его названия подписан 29 октября 2003 г.

цветаева. Ее многолетнее творческое сотрудничество с минералогами приносит замечательные плоды. Она соавтор открытия многих новых минералов. По ее инициативе в честь 60-летия Института кристаллографии РАН (ИК РАН) одному из новых минералов присвоено название икранит (рис. 2).

Ниобат лития LiNbO_3 используется в современной технике в качестве волноводов, материалов для записи голограмм, активной лазерной среды и т.д. Впервые атомное строение ниобата лития было установлено более 30 лет назад американским кристаллографом С. Абрахамсом. Он показал, что практически все выращиваемые кристаллы имеют существенное отклонение от стехиометрии. Исследования выявили в них избыток ниобия и дефицит лития. Для расширения практического применения ниобата лития было необходимо повысить радиационную прочность кристаллов к мощному лазерному облучению. Такое упрочнение было достигнуто благодаря допированию ниобата лития цинком, магнием, индием или скандием. Однако увеличение оптической прочности ниобата лития сопровождается существенно нелинейным влиянием допирующих элементов на все оптические характеристики кристалла. В Институте кристаллографии РАН были установлены количественные характеристики такого влияния. Для наглядной иллюстрации сказанного рассмотрим линейный электрооптический эффект. Оказалось, что при увеличении ко-

личества допирующего цинка от нуля до 1.5 ат.% названный эффект уменьшается в 7.5 раз, а при дальнейшем вводе цинка от 1.5 до 6.0 ат.% он возрастает в 10 раз от своей минимальной величины. И на этом своеобразии изменения оптических свойств не заканчивается. Увеличение содержания цинка свыше 6.0 ат.% вновь приводит к уменьшению коэффициента взаимодействия электрического поля с кристаллом. Структурными методами причину такой сложной зависимости удалось установить Б.А. Максимову при участии Т.С. Черной. Оказалось, что в исходном без примеси цинка кристалле было 1.5 ат.% избыточного ниобия, который статистически замещал литий в его позициях. Компенсация разности валентностей Nb^{5+} и Li^+ осуществлялась за счет появления на каждый акт замещения четырех литиевых вакансий. При допировании цинком таких кристаллов на первом этапе последний замещает избыточный ниобий, что ведет к заселению литием трех из четырех вакансий. Процесс продолжается до полного замещения избыточного ниобия цинком. При дальнейшем увеличении количества цинка меняется механизм его вхождения в кристалл. Он начинает статистически замещать литий. При этом каждое замещение сопровождается появлением одной дополнительной литиевой вакансии. Этот механизм замещения действует до введения в кристалл 6 ат.% цинка и появления в нем 6 ат.% литиевых вакансий. При дальнейшем увеличении количества цинка снова

происходит смена механизма его вхождения в кристалл. Он начинает замещать ниобий в основной позиции с естественным уменьшением количества вакансий. Этот процесс заканчивается при заселении всех вакансий и получении кристалла состава $[\text{Li}(0.94)\text{Zn}(0.06)][\text{Nb}(0.98)\text{Zn}(0.02)]\text{O}(3)$. Попытки вырастить качественные кристаллы с большим количеством цинка к успеху не привели. Прецизионный РСА позволил установить, что изменение характера зависимостей оптических характеристик кристалла от количества цинка происходит при смене механизма вхождения последнего в структуру ниобата лития. Важное влияние на свойства оказывает и количество в кристалле вакансий.

Многочисленное семейство кристаллов со структурой KTiOPO_4 (КТР) образуется путем частичного или полного замещения без смены структурного типа калия на Na, Tl, Rb или Cs; титана на Sn, Nb, Sb, Zr; фосфора на As, Si или Ge. Эти кристаллы обладают уникальным набором физических свойств. Для них характерна высокая ионная электропроводность, нелинейные оптические характеристики и сегнетоэлектрический фазовый переход. Понимание структурной обусловленности перечисленных свойств кристаллов позволяет целенаправленно управлять ими методом изоморфных замещений. Фундаментальные структурные исследования по твердым растворам на основе семейства КТР выполнены и продолжают выполняться сотрудниками Лаборатории Н.И. Сорокиной, О.А. Алексеевой и Н.Е. Новиковой. Основу структуры KTiOPO_4 составляет ажурный каркас из кислородных октаэдров, внутри которых расположены атомы титана $[\text{TiO}_6]$ и тетраэдров $[\text{PO}_4]$. Октаэдры через общие кислородные вершины соединены в зигзагообразные бесконечные цепочки. Тетраэдры связывают эти цепочки в трехмерный каркас, пронизываемый широкими винтообразными каналами, в которых статистически размещаются крупные однозарядные катионы калия. В проходящих через весь кристалл $[\text{TiO}_6]$ цепочках чередуются укороченные сильные титанильные связи с более слабыми удлиненными связями. Различие в связях ведет к существенному ангармонизму тепловых колебаний атомов титана, что является основной причиной оптической нелинейности этих кристаллов. Суперионная проводимость по ионам калия обусловлена его статистическим расположением в каналах структуры. Прецизионные рентгеноструктурные исследования рядов соединений семейства КТР, выполненные в последнее время, позволили установить их структурные особенности и связи состав – структура – свойства.

Упомянутое выше сотрудничество с коллегами из Хельсинки вызвано отсутствием в то время у

нас и наличием у них дифрактометра с гелиевой температурной приставкой. Гелиевые температуры необходимы для исследования фазовых переходов в сверхпроводящее состояние кристаллов ВТСП. Сотрудниками Лаборатории РСА В.Н. Молчановым и Р.А. Тамазяном совместно с коллегами из Хельсинского Университета были исследованы такие переходы в монокристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 75 \text{ K}$) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 110 \text{ K}$). Установлен механизм перехода носителей тока из резервуарных слоев структур в сверхпроводящие.

В Лаборатории выполнены рентгеноструктурные исследования молекулярной и кристаллической структур нескольких десятков биологически активных малых молекул стероидных гормонов и циклических депептидов – модифицированных аналогов антибиотиков энниатина В, валиномицина, споридесмолида. Проведен конформационный анализ всех исследованных молекул и их строение сопоставлено с биологической активностью.

В 1980-х гг. в лаборатории А.В. Камернитского (ИОХ РАН) работали над созданием отечественного контрацептивного препарата для орального приема. За основу был взят женский гормон прогестерон, содержание которого увеличивается и поддерживается на повышенном уровне в период беременности. Именно прогестерон исключает возможность второй беременности при наличии первой и осуществляет все перестройки организма на период вынашивания плода. У препарата надо было сохранить контрацептивные свойства и исключить все остальные функции. Синтезировались многие десятки производных от прогестерона и устанавливалась их активность. Для нас выращивались монокристаллы, а мы исследовали их структуры и искали связи структура–свойства. Работа продолжалась несколько лет. Было показано, что контрацептивная активность определяется в конечном счете расположением в пространстве двух атомов кислорода, имеющих в молекуле. Один из этих кислородов жестко связан со стероидным ядром молекулы, а второй находится на ацетильной боковой цепи, конформация которой фиксирует его положение в пространстве и определяет контрацептивную активность молекулы. Соответствующее соединение вошло в качестве активной составляющей в отечественный контрацептивный препарат для орального приема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 67 лет существования в созданной Н.В. Беловым Лаборатории выполнены многие сотни структурных исследований кристаллов от минералов до биологически активных соединений. При исследовании кристаллических систем уста-

новлены связи химический состав — атомная структура — физические свойства. Знание таких связей позволяет целенаправленно синтезировать новые кристаллы и управлять путем изоморфных замещений свойствами используемых в технике кристаллов. Самому Николаю Васильевичу принадлежит разработка ряда фундаментальных разделов кристаллохимии твердого тела. Еще одна его заслуга — создание нескольких мощных коллективов специалистов в области структурной кристаллографии. Это коллективы в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, в Московском государ-

ственном университете им. М.В. Ломоносова, в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского плюс солидный десант сильных учеников в Сибирское отделение РАН при его создании. Многочисленные ученики Н.В. Белова, а в настоящее время ученики его учеников двух и даже уже трех поколений работают по всей России и близко и далеко за ее пределами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Ведущих научных школ (грант № НШ-4034.2010.5).