Оценка симметрии искаженного кристалла (развитие метода Шафрановского)

Д. Г. Степенщиков

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты; stepen@geoksc.apatity.ru

В процессе неравномерного роста граней кристалла его симметрия искажается, как правило понижаясь. Данное искажение, согласно принципу диссимметрии Кюри, может дать полезную информацию об условиях образования кристалла. Сама же оценка искаженной симметрии представляет отдельную задачу, от точности решения которой зависит корректность конечных выводов. Один из методов определения искаженной симметрии был предложен полвека назад И. И. Шафрановским и заключался в сравнении площадей граней кристалла, переходящих друг в друга при симметрических преобразованиях. К сожалению, этот метод, вероятно в силу своей методологической сложности, не получил в свое время должного внимания. Современные компьютерные возможности позволяют к нему вернуться. В работе представлены результаты по модернизации метода И. И. Шафрановского.

Ключевые слова: симметрия, кристалл, принцип диссимметрии Кюри, И. И. Шафрановский.

The estimation of the distorted crystal symmetry (renewed Shafranowsky's method)

D. G. Stepenshchikov

Geological Institute KSC RAS, Apatity; stepen@geoksc.apatity.ru

When crystal faces grow unequally, the crystal symmetry distorts and generally decreases. According to the Curie dissymmetry principle this distortion can provide useful information about the conditions of crystal formation. The estimation of the distorted symmetry is a separate problem, and the accuracy of its solution affects the correct conclusions. One of the methods to evaluate distorted symmetry was proposed by I. I. Shafranovsky half century ago. It consists in comparing the areas of the crystal faces that transform into each other during symmetric transformations. Unfortunately, this method, maybe for its methodological complexity, did not receive due attention then. Modern computer capacities allow us to reanimate it. In this paper the first results on the modernization of I. I. Shafranovsky's method are presented.

Keywords: symmetry, crystal, Curie dissymmetry principle, I. I. Shafranovsky.

Введение

Выросший в идеальных условиях кристалл имеет внешнюю (или видимую) симметрию, определяемую комбинацией наблюдаемых на нем простых форм. В этом случае определение симметрии не составляет труда. Если предположить, что грани не имеют штриховки, то внешняя симметрия идеального кристалла является результатом пересечения групп симметрий всех простых форм (если считать, что моноэдр и пинакоид имеют предельные группы симметрии Кюри ∞m и ∞/m соответственно). Задача усложняется, если грани одной и той же простой формы развиты неодинаково. Например, комбинация любой непризматической простой формы средней сингонии и пинакоида при неравномерном развитии граней последнего не допускает в группе внешней симметрии поперечную плоскость и поперечные оси второго порядка. Даже если кристалл огранен только одной простой формой, неодинаковое развитие ее граней приводит к трудностям определения внешней симметрии. Сложность этого вопроса подробно освещена в работе [7], где симметрия реального кристалла подразделяется на 7 разновидностей: от идеальной кристаллографической до приближенной (здесь не рассматриваются еще три раз-

новидности, относящиеся к процессам формирования, анатомии, двойникам и сросткам кристаллов).

В статье [1] авторами предложено обратиться к комбинаторной симметрии искаженного кристалла, учитывающей вид и способ соединения его граней между собой (комбинаторный тип). В простейшем случае огранки искаженного кристалла всего одной простой формой многообразие комбинаторно различных типов в зависимости от этой формы исчисляется десятками, иногда сотнями. Учет углов между гранями усложняет картину: одни комбинаторные типы могут быть реализованы несколькими различными способами, а другие не проявляются вовсе [2, 4].

Данный подход завышает оценку симметрии, так как не учитывает относительные размеры граней, которые могут сильно варьировать в пределах одного и того же комбинаторного типа. Простой иллюстрацией этого является любой кубический кристалл, комбинаторика которого остается постоянной при любом развитии граней кристалла и соответствует комбинаторной симметрии $m-3m$. Такая завышенная симметрия не всегда является приемлемой, особенно если дело касается реконструкции условий образования кристалла [3, 5]. Нужны другие решения.

Для цитирования: Степенщиков Д. Г. Оценка симметрии искаженного кристалла (развитие метода Шафрановского) // Вестник геонаук. 2021. 3(315). С. 27–30. DOI: 10.19110/geov.2021.3.4.

For citation: Stepenshchikov D. G. The estimation of the distorted crystal symmetry (renewed Shafranowsky's method). Vestnik of Geosciences, 2021, 3(315), pp. 27–30, doi: 10.19110/geov.2021.3.4.

Метод Шафрановского

В своей статье [6] И. И. Шафрановский с соавторами предложил метод оценки внешней симметрии кристаллов, основанный на сравнении площадей граней и развивающий теорию так называемых ложных простых форм. Две грани простой формы, отношение площадей которых (меньшей к большей) больше некоторой заранее принятой величины x , считаются равными. Из совокупности равных граней образуются ложные простые формы, если только это не запрещено элементами симметрии исходной простой формы, и уже общая совокупность ложных простых форм определяет симметрию искаженного кристалла. На рис. 1 показан пример использования данного метода применительно к искаженным кубическим кристаллам ($x = 0.5$, как и в статье [6]).

Рис. 1. Искраженные кубические кристаллы с различной внешней симметрией. Равные грани, образующие ложные простые формы, обозначены разными цветами. В центре граней указаны их площади. Итоговая симметрия указана ниже каждого кристалла

Fig. 1. Distorted cubic crystals with different external symmetry. Equal faces forming false simple forms have different colors. Numbers inside faces show their areas. The final symmetry is indicated below each crystal

В данном методе оценка внешней симметрии ощущимо зависит от значения параметра x — это особенно заметно при его крайних значениях. При $x = 0$ все грани искаженного кристалла считаются равными и его внешняя симметрия, определяемая совокупностью исходных простых форм, будет максимальна. При $x = 1$ равные грани должны иметь абсолютно одинаковые площади и внешняя симметрия искаженного кристалла будет минимальна. Определение итоговой симметрии после измерения соотношений площадей граней может быть затруднительно. Например, у крайнего справа искаженного кристалла на рис. 1 при $x = 0.3$ грани с площадями 3 и 7, а также грани с площадями 7 и 21 считаются равными, а вот грани с площадями 3 и 21 — нет. В итоге у искаженного кристалла будут только две оси 4-го порядка. Но групп симметрии с двумя осями 4-го порядка нет. Как пишут сами авторы метода, «описанные выше подходы к более или менее точному изучению искажённых кристаллических форм представляют лишь первые пробные и в достаточной мере примитивные шаги в данной области» [6].

Развитие метода Шафрановского

В рамках данной работы мы ограничимся четвертой, согласно Юшкину и др. [7], разновидностью симметрии — остаточной или внешней — совокупностью элементов истинной (собственной) симметрии,

сохранившихся на искаженных формах кристаллов с пониженной симметрией.

Отметим, что в методе Шафрановского комбинаторика кристалла не учитывается (как видно из примера на с. 47 [6]) — грани с различным числом сторон могут считаться равными. В этом случае для оценки внешней симметрии искаженного кристалла можно рассматривать каждый отдельный элемент симметрии, допустимый комбинацией простых форм, присутствующих на кристалле. Для этого элемента определяются наборы переходящих друг в друга граней каждой простой формы. Если внутри каждого такого набора для любой пары граней их площади удовлетворяют выбранному соотношению x , то данный элемент симметрии входит в итоговую группу внешней симметрии кристалла. Очевидно, что «наброс» комбинаторной сетки на кристалл в общем случае занижает оценку его внешней симметрии, заставляя учитывать число сторон граней и порядок их контактирования. В этом случае при $x = 1$ внешняя симметрия кристалла будет определяться его комбинаторной симметрией, а не симметрией комбинации исходных простых форм. На рис. 2 слева показан искаженный кристалл, ограниченный комбинацией моноэдра и тетрагональной пирамиды с комбинаторной симметрией $mm2$. При учете комбинаторики, независимо от значения x , внешней симметрией кристалла будет именно $mm2$. Без учета комбинаторики при $x < 0.75$ внешняя симметрия кристалла повысится до $4mm$ — трапециевидные грани станут равняться треугольным.

Выбор параметра x представляет собой субъективное решение. Шафрановский обосновывает значение 0.5 как промежуточное между двумя экстремальными значениями 0 и 1. Здесь предлагается совсем отказаться от такого выбора и оценивать внешнюю симметрию для каждого значения x . Получаемые оценки можно отобразить в виде диаграммы, где по оси абсцисс откладывается параметр x , а по оси ординат — порядок группы автоморфизмов (п. г. а.) внешней симметрии, выводимой при данном значении x . Независимо от учета комбинаторики такая диаграмма будет представ-

Рис. 2. Комбинация искаженной тетрагональной пирамиды и моноэдра с комбинаторной симметрией $mm2$. В центре треугольных и трапециевидных граней пирамиды указаны их площади. Справа — график зависимости порядка группы автоморфизмов (п. г. а.) внешней симметрии комбинации от значения x : красный цвет — с учетом, синий цвет — без учета комбинаторного типа кристалла слева

Fig. 2. Combination of distorted tetragonal pyramid and monohedron with combinatorial symmetry $mm2$. Numbers inside trigonal and trapezoidal faces of pyramid show their areas. On the right — the dependence of the automorphism group order (a. g. o.) of its outer symmetry on the value of x : red — with and blue—without combinatorial type of the left crystal

лять собой ступенчатую, монотонно убывающую функцию $p(x)$. На рис. 2 справа показаны графики зависимости п. г. а. от значения x с учетом (красное) и без учета (синее) комбинаторного типа кристалла слева.

Согласно наблюдению Шафрановского, $p(0.5)$ является своеобразной медианой множества значений п. г. а. В качестве альтернативы, для того чтобы учесть данные всей диаграммы, можно предложить среднее значение п. г. а. —

$$\bar{p} = \int_0^1 p(x) dx.$$

Для примера на рис. 2 при учете комбинаторики эта оценка равна 2, а без учета — 3.5. Во втором случае дробная характеристика требует дополнительной интерпретации. Здесь предлагается соотносить ее с ближайшей по п. г. а. группой симметрии из всех возможных для данного искаженного кристалла при различном x . В нашем примере синяя диаграмма отвечает двум возможным группам симметрии — $mm2$ ($p = 2$) и $4mm$ ($p = 4$). Очевидно, что вторая группа ближе к оценке 3.5, поэтому можно говорить, что кристалл на рис. 2 скорее обладает внешней симметрией $4mm$, чем $mm2$. Данная характеристика тоже может быть доработана, если принять во внимание следующее рассуждение. При $x = 0$ сравнение площадей граней теряет смысл, ведь отношение площадей любой пары граней всегда больше нуля. Соответственно, получаемая в данном случае симметрия практически не учитывает искажение кристалла. При $x = 1$ учет искажения кристалла максимален, т. к. требует точного равенства площадей симметричных граней. Таким образом, характеристики симметрии искаженного кристалла при этих крайних значениях x имеют разную степень важности или разный вес. Поэтому предлагается находить не среднее, а среднее взвешенное значение п. г. а. В простейшем случае, полагая, что вес w оценки симметрии возрастает линейно от 0 до 1, т. е. $w(x) = x$, можно использовать формулу:

$$\tilde{p} = \frac{\int_0^1 xp(x)dx}{\int_0^1 xdx} = 2 \int_0^1 xp(x)dx.$$

Для примера, на рис. 2 при учете комбинаторики эта оценка по-прежнему равна 2, а без учета — 3.125, т. е. и здесь во втором случае симметрия $4mm$ более характерна для искаженного кристалла. В рамках данного рассуждения $\tilde{p}$ тоже является частным случаем среднего взвешенного при $w(x) = \text{const} = 1$. В заключении отметим, что выбор зависимости $w(x)$ является отдельной задачей и требует дополнительных исследований на обширном практическом материале.

Ситуации, аналогичные рассмотренному выше случаю с двумя осями 4-го порядка, предлагается разрешить следующим образом. Для всей совокупности элементов симметрии, выведенных в результате сравнения площадей граней искаженного кристалла, найдется имеющая максимально возможный п. г. а. точечная группа симметрии, все элементы которой входят в упомянутую совокупность. Для примера, на рис. 1 у крайнего справа кристалла при $x = 0.3$ в совокупности элементов симметрии будет центр инверсии, три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии и

Рис. 3. Искаженный ромбододекаэдрический кристалл с плоскостью симметрии (зеленое) и неперпендикулярной к ней осью 2-го порядка (красное) при $x = 0.4$

Fig. 3. Distorted rhombododecahedral crystal with plane (green) and oblique 2-fold axis (red) for $x = 0.4$

две оси 4-го порядка. Максимальной по п. г. а. группой симметрии, все элементы которой входят в данную псевдогруппу $2L_43PC$, является группа $4/mmm$ с п. г. а. 8. Причем группа $4/mmm$ может быть реализована на искаженном кристалле двумя способами — с выходом оси 4-го порядка через синюю или через желтую грани. Возможны и такие ситуации, когда совокупность элементов симметрии допускает различные группы симметрии с одинаковым п. г. а. На рис. 3 показан пример искаженного ромбододекаэдрического кристалла, на котором наблюдаются косо расположенные ось 2-го порядка и плоскость симметрии. Внешняя симметрия такого кристалла равнозначно описывается группой симметрии 2 или m .

Заключение

Метод оценки внешней симметрии искаженного кристалла, предложенный И. И. Шафрановским, основан на относительно простой идее сравнения площадей граней. Но детальное изучение этого метода обнаруживает ряд нюансов, требующих своего разрешения: учет формы граней (комбинаторного типа), неоднозначность выбора минимального соотношения площадей граней, при котором они считаются равными, выбор и ориентировка точечной группы симметрии, характеризующей набор элементов симметрии, наблюдаемых на искаженном кристалле.

Как нам представляется, на этапе анализа следует учитывать весь широкий спектр возможностей метода, не отсекая ничего принятыми искусственными рамками. Какие из них окажутся существенными и полезными для соответствующих интерпретаций, а какие можно отбросить, зависит от конкретных практических задач.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0052.

Автор благодарит рецензентов за ценные замечания и предложения по доработке настоящей статьи.

Литература

1. Войтеховский Ю. Л., Степенищев Д. Г. Реальные кристаллографические простые формы // Зап. ВМО. 2004. № 2. С. 112—120.

2. Войтеховский Ю. Л. 12 этюдов на темы кристалло-морфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: К&М, 2011. 204 с.

3. Павлушин А. Д. К усовершенствованию метода анализа анизотропии среды метасоматического кристаллообразования // Кристаллогенезис и минералогия: Сб. тр. II Международ. конф.. СПб.: СПбГУ, 2007. С. 50—52.

4. Ракин В. И. Морфология макрокристаллов минералов: эмпирический принцип полного ограничения // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 160—168.

5. Степенщиков Д. Г. Реальная форма кристалла в анизотропной среде (на примере ромбододекаэдра граната) // ЗРМО. Ч. 141. № 1. 2011. С. 125—129.

6. Шафрановский И. И., Корень Р. В., Дубов П. Л. К методике изучения искажённых форм на кристаллах минералов // Зап. ВМО. 1971. № 1. С. 42—48.

7. Юшкин Н. П., Шафрановский И. И., Янулов К. П. Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 1987. 335 с.

References

1. Voytekhevsky Yu. L., Stepenshchikov D. G. *Realnye crystallographicheskie prostye formy* (Real crystallographic simple forms). Proceedings of RMS, 2004, No. 2, pp. 112—120.

2. Voytekhevsky Yu. L. *12 etudov na temu kristallographii, mineralogii i petrographii* (12 sketches on the themes of crystal

morphology, mineralogy and petrography). Apatity: K&M, 2011, 204 p.

3. Pavlushin A. D. *K usovershenstvovaniyu metoda analiza anizotropii sredy metasomaticheskogo kristalloobrazovaniya* (On improvement of method of analysis of anisotropy of metasomatic crystal formation medium). The 2nd International conference «Crystallogenesi and mineralogy» proceedings, St. Petersburg: SpbSU, 2007, pp. 50—52.

4. Rakin V. I. *Morfologiya makrokristallov mineralov: empiricheskiy printsip polnogo ogranieniya* (Morfology of the macrocrystals of minerals: empirical principle of complete faceting). Crystallography Reports, 2020, V. 65, No. 1, pp. 159—166.

5. Stepenshchikov D. G. *Realnaya forma kristalla v anizotropnoy srede (na primere rombododekaedra granata)* (Real form of the crystal in anisotropic media by example of the garnet rhombododecahedron). Proceedings of RMS, No. 1, 2011, pp. 125—129.

6. Shafranovsky I. I., Koren R. V., Dubov P. L. *K metodike izucheniya iskazhennyh form na kristallah mineralov* (On the method of studying distorted forms on mineral crystals). Proceedings of RMS, 1971, No. 1, pp. 42—48.

7. Yushkin N. P., Shafranovsky I. I., Yanulov K. P. *Zakony simmetrii v mineralogii* (The laws of symmetry in mineralogy). Leningrad: Science, 1987, 335 p.

Поступила в редакцию / Received 08.02.2021