

Полиморфизм

*... Форма всегда есть результат
инквизиторского насилия над материей.
Пространство давит на нее со всех сторон
— и материя должна упираться и
напрягаться, хлестать через край до
предела своих возможностей
Сальвадор Дали*

Определения и предварительные замечания

Полиморфизмом называется явление существования различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях.

Под термином *полиморфный переход* понимают структурное превращение, происходящее при изменении интенсивных параметров состояния (температуры, давления, электрических или других силовых полей).

Различные кристаллические фазы одного вещества называются *полиморфными модификациями*.

Равновесно могут сосуществовать согласно правилу фаз не более трех полиморфных модификаций.

Определения и предварительные замечания

Обычно же одна из фаз является термодинамически стабильной при данных условиях, остальные - метастабильные.

Полиморфная модификация имеет поле стабильности на фазовой диаграмме в P - T координатах, и ее линии равновесия с другими модификациями или с расплавом и паром могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, если известны термодинамические свойства фаз, находящихся в равновесии.

Определения и предварительные замечания

В настоящее время размерность пространства термодинамических координат может быть увеличено за счет введения дополнительных осей: напряженности электрического поля, магнитных полей, рН среды и т.д.

Эти предварительные замечания необходимы для ограничения круга явлений, относящихся к собственно полиморфизму, и выделения в самостоятельные объекты исследования **политипов**, магнитоупорядоченных фаз и нестабильных (промежуточных) кристаллических модификаций.

Особняком стоят абсолютно равные по энергии *энантиоморфные* модификации (например, левого и правого кварца), которые в этой связи не могут быть отнесены к полиморфам. Никаких внутренних причин для различия их энергии нет: тригональные кристаллические структуры правого и левого кварцев отличаются лишь направлением вращения винтовой оси третьего порядка, соответственно, влево (3_1) или вправо (3_2) на угол 120° . Во всем остальном химические и физические свойства обеих модификаций совершенно тождественны. Различные обнаруженные эффекты статистической неоднородности встречаемости этих модификаций следует искать только в процессах его кристаллизации под влиянием некоторых специфических черт симметрии маточной среды.

Исторические сведения

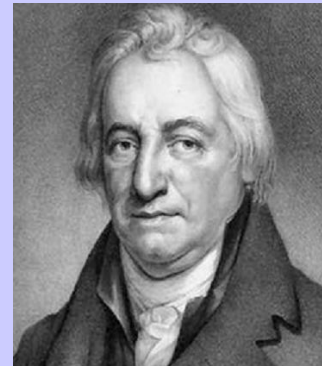
Хотя отдельные примеры полиморфных разновидностей были известны минералогам еще в конце XVIII-ого века, представления о полиморфизме проникали в науку с большим трудом.

Из обнаружения фактов существования в природе двух кристаллических разновидностей карбоната кальция - кальцита и арагонита, двух разновидностей дисульфида железа - пирита и марказита, двух разновидностей двуокиси титана - рутила и анатаза - не было сделано никаких выводов общего характера. Это объясняется глубоким влиянием закона Р.Ж. Гаюи, согласно которому каждому веществу должна быть свойственна определенная кристаллографическая форма.

Исторические сведения

Так, Гаюи ссылался на наличие стронция в арагоните, чтобы доказать «принудительный» характер изменения формы карбоната кальция под влиянием примеси. Подобные аргументы в 1811 г. выдвинул Гаюи в споре с К.-Л. Бертолле, который в своих работах приводил отдельные известные к началу 19-ого века случаи различия форм одного вещества.

Возник знаменитый спор между Ж. Прустом и Бертолле, длившийся семь лет (1801 - 1808 гг.). В этом споре Р. Ж. Гаюи решительно стоял на стороне Пруста.



Исторические сведения

Для большинства современников прав был Гаюи, который в ответ на возражения Бертолле приводил следующие аргументы: сидерит приобретает чужую форму (форму кальцита), образуя псевдоморфозы, т. е. замещая последний, а арагонит кристаллизуется в другой, нежели кальцит, кристаллической форме благодаря небольшим примесям стронция.

Время показало, что замечания Бертолле не были ошибочными или случайными. Окончательно спор был решен (в пользу Бертолле) через несколько лет, когда в спор вступил молодой немецкий химик и кристаллограф Эйльгард Митчерлих (1794 - 1863).

Исторические сведения



Эйльгард Митчерлих (1794 - 1863)

- В 1821 г. Э. Митчерлих открыл и доказал экспериментальным путем (на примере фосфорнокислого натрия) существование различных кристаллических форм одного и того же вещества.

- В 1823 г. он получил моноклинную серу кристаллизацией из расплава, а затем и ромбическую серу путем ее перекристаллизации в органических растворителях.

Исторические сведения

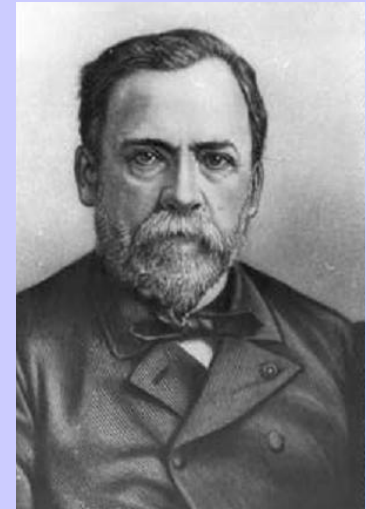


- Связав эти наблюдения с известными минералам фактами существования в природе двух форм серного колчедана (пирита и марказита), углекислой извести (кальцита и арагонита), **Митчерлих** приходит к твердому убеждению, что перед ним новое явление, которое было вначале названо диморфизмом.

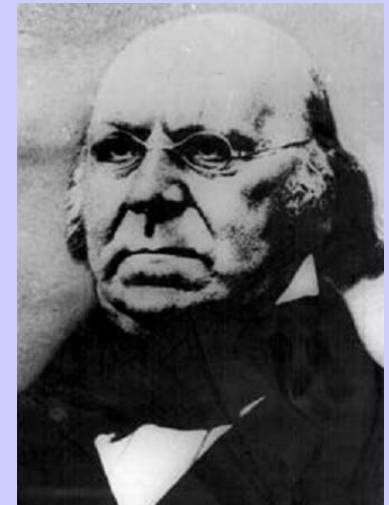
- После того как были обнаружены примеры «**три**морфизма», «**тетра**морфизма» и т. д., **Я. Берцелиус** ввел термин «**поли**морфизм»



• Митчерлих считал полиморфизм довольно случайным и редким явлением, располагая еще очень незначительным материалом. К 1844 г. было известно лишь 15 примеров полиморфизма, а через четыре года Л. Пастер сообщает о тридцати подобных случаях.



• Признание широкого распространения полиморфизма принадлежит М. Франкенгейму, который в 30-х годах XIX в. дал закону Гаюи современную формулировку: **каждому химическому соединению соответствует одна кристаллическая форма при данных температуре и давлении.**



Исторические сведения

- Забытые надолго заслуги Франкенгейма получили высокую оценку в трудах В. И. Вернадского по истории кристаллографии. Сам В. И. Вернадский насчитывал в 1890 г. три-четыре сотни полиморфных модификаций разных веществ



- Вернадский высказывал мнение, что всякий раз, когда исследователь поставит перед собой задачу найти полиморфную разновидность некоторого кристаллического вещества, он найдет ее или верные признаки ее существования.

Исторические сведения

- В 20 веке рентгеноструктурный анализ отчетливо выявил, что полиморфное превращение связано с перестройкой атомного строения кристалла, а изменение кристаллической формы есть следствие перестройки пространственной конфигурации атомов.
- Достижения первых десятилетий этого нового этапа развития учения о полиморфизме суммировал В. М. Гольдшмидт, который особенно подчеркнул связи между полиморфизмом, морфотропией и изоморфизмом

Исторические сведения

- Если морфотропия - резкое изменение кристаллической структуры при изменении химического состава в закономерных рядах соединений, а изоморфизм связан, наоборот, с сохранением структуры при изменении (в определенных пределах) химического состава, то полиморфизм, по Гольдшмидту, можно назвать автоморфотропией
- Постепенное изменение термодинамических условий влечет за собой изменение объемных, линейных и, возможно, угловых констант элементарных ячеек. До определенного момента эти деформации не нарушают устойчивости кристаллической структуры. При наступлении предела устойчивости структуры, она перестраивается в процессе автоморфоропии

Исторические сведения

- При полиморфных переходах легко возникают метастабильные состояния. Впервые подобные наблюдения сделал еще в начале 19 века Ж.Л. Гей-Люссак, а в конце 19 века В. Оствальд обобщил их и сформулировал следующее правило, которое получило название *правила «ступенчатых переходов Оствальда*: при любом процессе сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию.

Исторические сведения

- Например, при кристаллизации из низкотемпературного водного раствора вначале появляется неустойчивая модификация карбоната кальция - арагонит, которая лишь постепенно переходит в устойчивую форму - кальцит.
- Подобным образом из гидротермальных растворов часто осаждается сульфид цинка в метастабильной форме вюртцита, которая способна длительное время сохраняться без превращения в устойчивую модификацию - сфалерит.

Исторические сведения

- Кристаллизацией из раствора йодида ртути всегда в первый момент получают метастабильную желтую модификацию а не стабильную красную. Третью, еще более неустойчивую бесцветную модификацию HgI_2 наблюдал Тамман в 1910 г. Она образуется при быстрой конденсации паров и менее чем через минуту превращается в красную модификацию.

Исторические сведения

Заметим, что такие переходы из метастабильного состояния в стабильные почти всегда являются необратимыми (*монотропными*). Этот термин был впервые введен в 1877 г. О. Леманн. Это деление на *энантиотропные* (обратимые) и монотропные (необратимые) переходы, как понимал и сам Леманн, имеет смысл, когда переходы рассматриваются при изменении только температуры, но при постоянном давлении, обычно атмосферном.

К группе *энантиотропных* (обратимых) переходов можно отнести, например, переходы $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$, $\alpha\text{-кварц} \leftrightarrow \beta\text{-кварц}$ и т.д.

Классификация полиморфизма

Огромный экспериментальный материал, накопленный к концу 20-ого века, потребовал безусловной систематизации и классификации. В настоящее время существуют два классификационных подхода к выделению различных видов полиморфных переходов – *структурный* и *термодинамический*

СТРКУТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

- Существует несколько схем классификации типов полиморфизма, из которых наиболее известна структурная классификация М. Бюргера (1951)
- Как в ней, так и в более поздних классификациях (Г. Б. Бокий, 1954; Р. Эванс, 1964; А. С. Поваренных, 1966; и др.) основой для выделения различных видов полиморфизма служат **степень и характер изменения структуры в процессе перехода:** меняются или не меняются первое КЧ, структурный тип, структурный МОТИВ и т. п.

СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит ↔ алмаз кварц ↔ стишовит кальцит ↔ арагонит
	б) дисторсионный переход	$\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит ↔ вюрцит TiO ₂ : рутил ↔ брукит ↔ анатаз SiO ₂ : кварц ↔ кристобалит ↔ тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации ↔ β -модификации
III. Превращения типа порядок- беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu,Au) ↔ CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин ↔ ортоклаз ↔ санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe
	б) смена спинового состояния	Fe ₂ O ₃ , MnS ₂ , (Mg,Fe)O, (Mg,Fe)SiO ₃
	в) изосимметричные полиморфные превращения	$\alpha \leftrightarrow \beta\text{RbB}_3\text{O}_5$, $\alpha \leftrightarrow \beta\text{KB}_5\text{O}_8$.

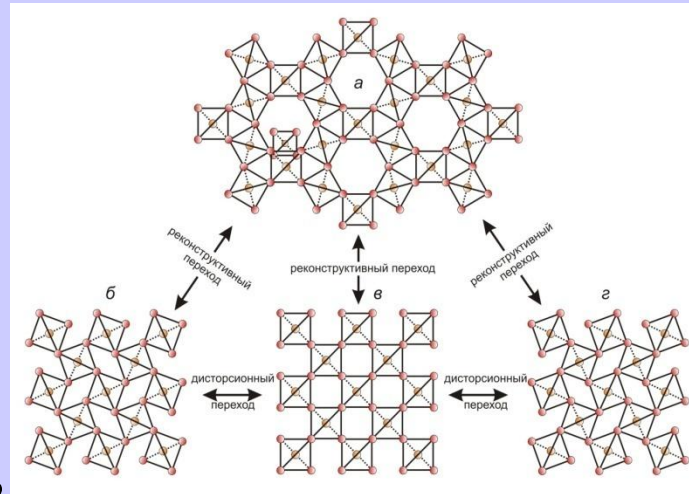
СТРКУТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип I. С изменением первого КЧ

- Тип I. Вид I
реконструктивный
переход

К реконструктивным относятся превращения, в которых для перехода от структуры одной модификации к другой необходимы разрыв связей и полная перестройка структуры.

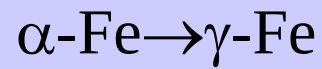
графит→алмаз
кварц→СТИШОВИТ



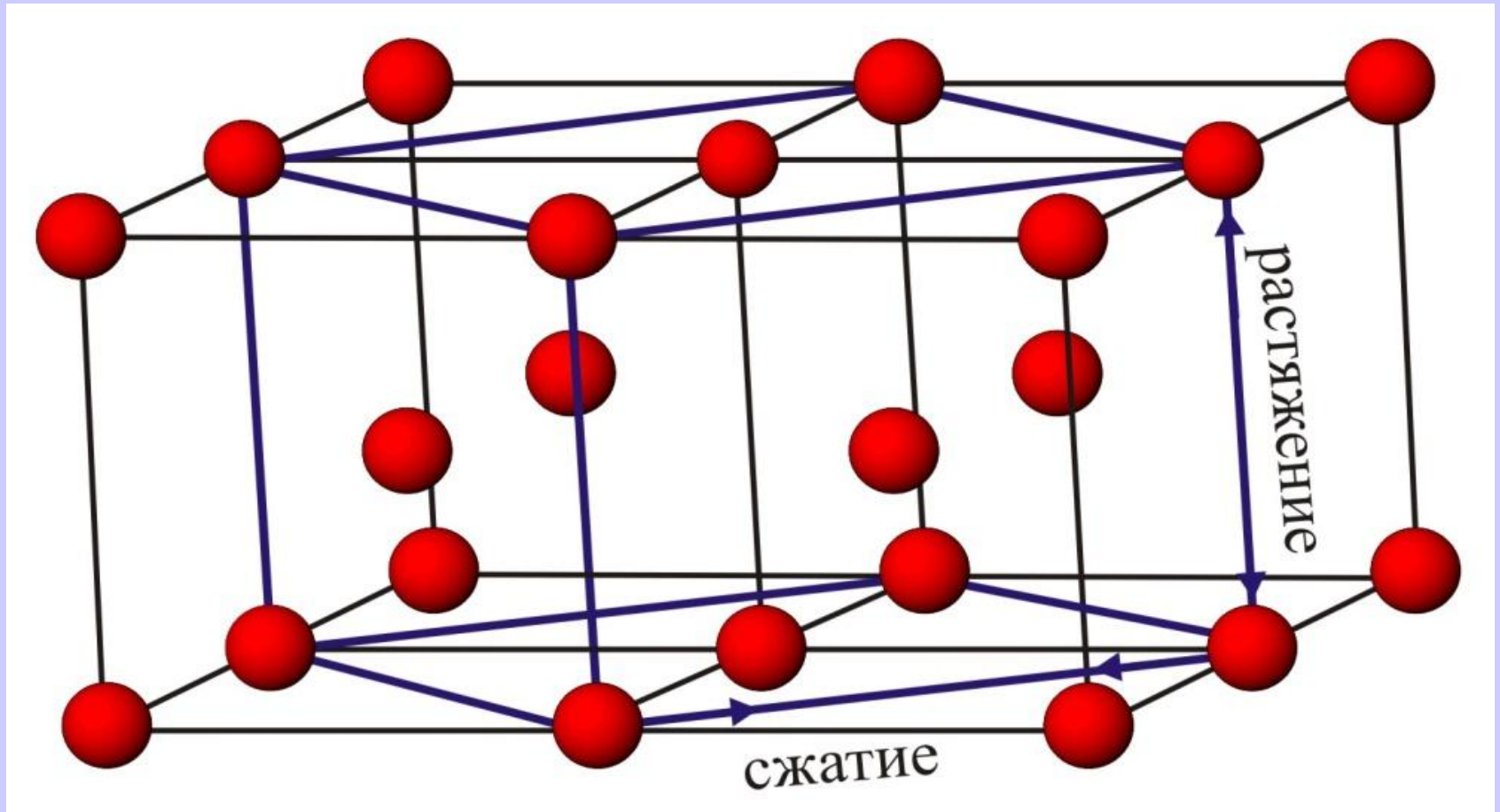
- Тип I. Вид II
дисторсионный
переход

Не требуется
разрыв связей и
полная
перестройка
структуры

$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$
 $B1 \rightarrow B2$

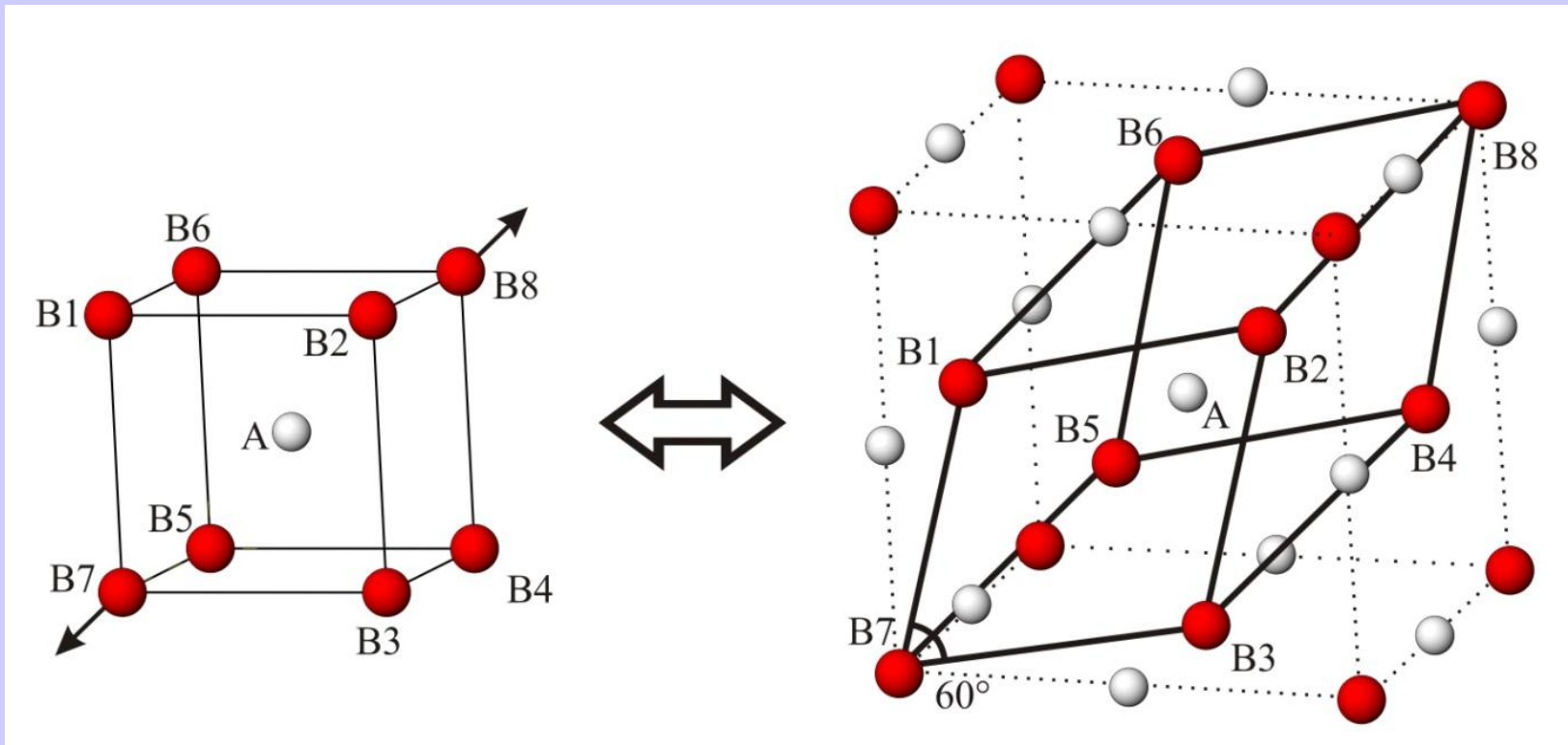


Механизм превращения объемно-центрированной кубической модификации $\alpha\text{-Fe}$ с КЧ=8 в гранецентрированную кубическую $\gamma\text{-Fe}$ (при 920°C)



B1→B2

Превращение при 460° C CsCl из структуры B2 с КЧ=8:8 в структуру типа NaCl (B1) с КЧ=6:6 можно представить как растяжение B2 вдоль тройной оси и сжатие в перпендикулярном направлении



СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит ↔ алмаз кварц ↔ стишовит кальцит ↔ арагонит
	б) дисторсионный переход	$\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит ↔ вюрцит TiO ₂ : рутил ↔ брукит ↔ анатаз SiO ₂ : кварц ↔ кристобалит ↔ тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации ↔ β -модификации
III. Превращения типа порядок- беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu,Au) ↔ CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин ↔ ортоклаз ↔ санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe
	б) смена спинового состояния	Fe ₂ O ₃ , MnS ₂ , (Mg,Fe)O, (Mg,Fe)SiO ₃
	в) изосимметричные полиморфные превращения	$\alpha \leftrightarrow \beta\text{RbB}_3\text{O}_5$, $\alpha \leftrightarrow \beta\text{KB}_5\text{O}_8$.

Тип II. С изменением взаимного расположения КП

- Тип II. Вид I
реконструктивный переход
изменение типа укладки
координационных полиэдров

сфалерит → вюртцит
рутил → брукит → анатаз
кварц → кристобалит → тридимит

- Тип II. Вид II
дисторсионный переход
поворот отдельных
атомных групп друг
относительно друга
(дисторсионный переход)

$\alpha \rightarrow \beta$ -модификации
кремнезема

СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит ↔ алмаз кварц ↔ стишовит кальцит ↔ арагонит
	б) дисторсионный переход	$\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит ↔ вюрцит TiO ₂ : рутил ↔ брукит ↔ анатаз SiO ₂ : кварц ↔ кристобалит ↔ тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации ↔ β -модификации
III. Превращения типа порядок- беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu,Au) ↔ CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин ↔ ортоклаз ↔ санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe
	б) смена спинового состояния	Fe ₂ O ₃ , MnS ₂ , (Mg,Fe)O, (Mg,Fe)SiO ₃
	в) изосимметричные полиморфные превращения	$\alpha \leftrightarrow \beta\text{RbB}_3\text{O}_5$, $\alpha \leftrightarrow \beta\text{KB}_5\text{O}_8$.

Тип III. Превращения типа порядок-беспорядок (O-D)

Тип III. Вид I

замещение атомов с

образованием сверхструктуры

(Cu,Au) $\rightarrow$ Cu,Au

колумбит $\text{FeNb}_2\text{O}_6 \rightarrow$ иксиолит $3(\text{Fe, Nb})\text{O}_2$

микроклин $\rightarrow$ санидин

Тип III. Вид I I

электронное или магнитное

упорядочение

Тип III. Вид I I

вращение молекул или

радикалов

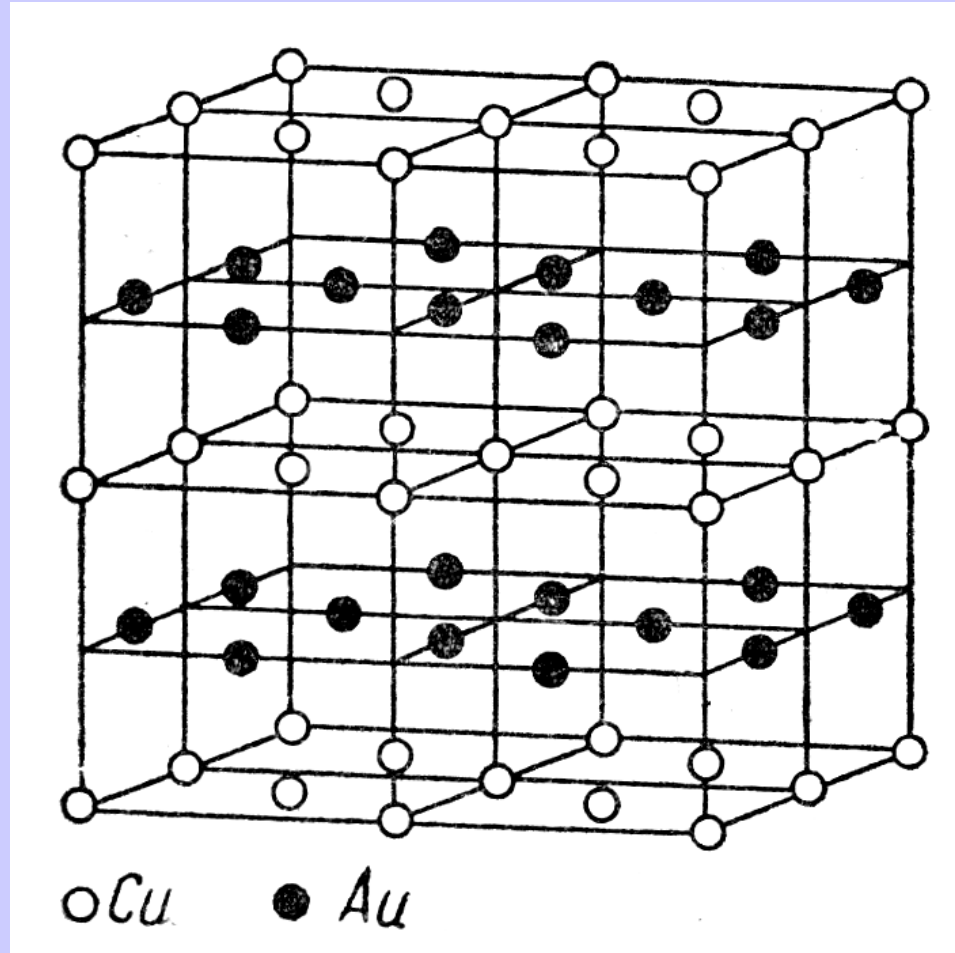
Парафины,

NH_4NO_3

Магнетит (переход

Вервея), CoO

- Тип III. Превращения типа порядок-беспорядок
(Cu,Au) $\rightarrow$ Cu,Au



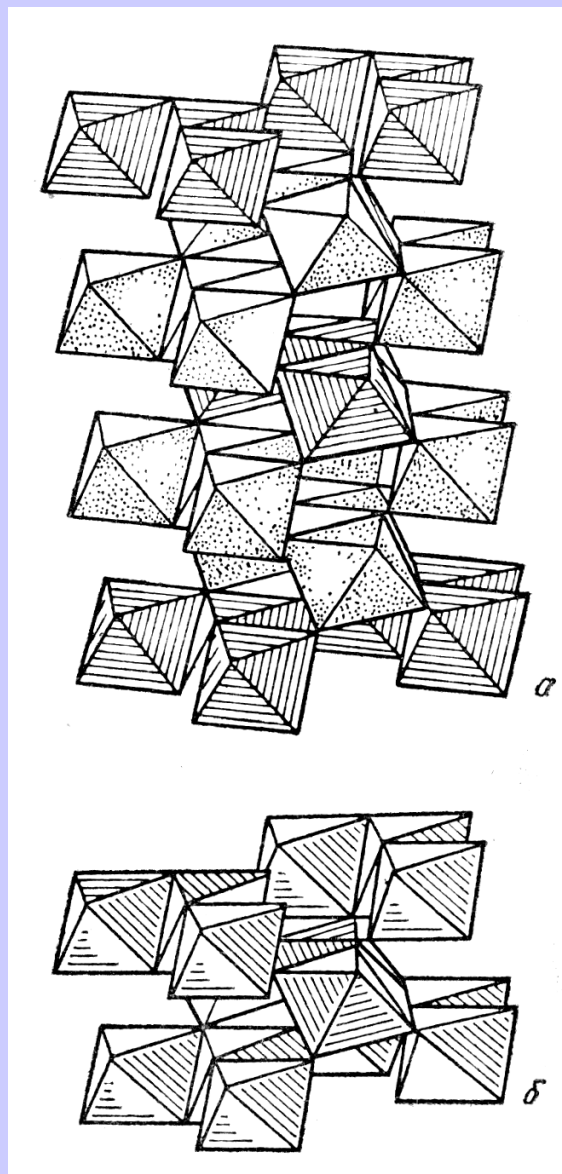
- Тип III. Послойное упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu.

• Тип III. Превращения типа порядок-беспорядок

Кристаллическая структура колумбита и α -PbO₂

- В минералах группы колумбита (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆ со структурой так называемого три рутилового типа параметр c увеличен в 3 раза по сравнению с рутиловым из-за упорядоченного размещения анионов

- При повышенных температурах возникает неупорядоченная структура иксиолита (Ta, Nb, Fe, Mn)O₂ типа α -PbO₂



- **Тип III. Вид II Вращение молекул или радикалов**

В неорганических кристаллах вращение отдельных групп и радикалов (NH_4^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , H_2O и др.) - довольно обычное явление.

Хорошо изучен полиморфизм NH_4NO_3 благодаря вращению отдельных групп. При температуре от комнатной до 84°C это соединение кристаллизуется в ромбической структуре.



В интервале $84-125^\circ\text{C}$ оно приобретает тригональную Симметрию в результате вращения NO_3 вокруг тройной оси.

При $T=125^\circ$ оно становится кубическим из-за беспорядочного вращения NH_4^+ и NO_3^- вокруг своих центров, что делает их форму псевдосферической.

Тип III. Вид III Электронное (магнитное упорядочение)

- Характерный пример - магнетит $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$ с кубической структурой обращенной шпинели.

- При повышенных температурах в октаэдрических позициях, занятых равными количествами двух- и трехвалентного железа, невозможно разделить валентные состояния Fe^{II} и Fe^{III} из-за быстрого электронного обмена между ними.

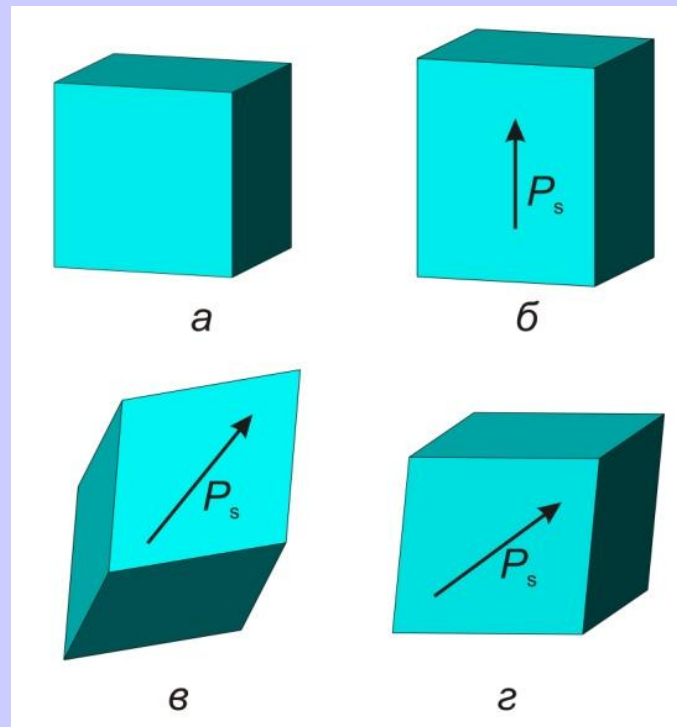
- Ниже 120 К октаэдрические позиции расщепляются на несколько сортов, по которым атомы Fe^{II} и Fe^{III} распределяются порознь друг от друга: возникает полиморфное превращение, называемое переходом Вервея, в сверхструктуру низкой (триклинной?) симметрии.

СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит ↔ алмаз кварц ↔ стишовит кальцит ↔ арагонит
	б) дисторсионный переход	α -Sn ↔ β -Sn α -Fe ↔ γ -Fe
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит ↔ вюрцит TiO ₂ : рутил ↔ брукит ↔ анатаз SiO ₂ : кварц ↔ кристобалит ↔ тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации ↔ β -модификации
III. Превращения типа порядок- беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu,Au) ↔ CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин ↔ ортоклаз ↔ санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа смятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe
	б) смена спинового состояния	Fe ₂ O ₃ , MnS ₂ , (Mg,Fe)O, (Mg,Fe)SiO ₃
	в) изосимметричные полиморфные превращения	α ↔ β RbB ₃ O ₅ , α ↔ β KB ₅ O ₈ .

Тип IV. Переходы типа смятия и сдвига

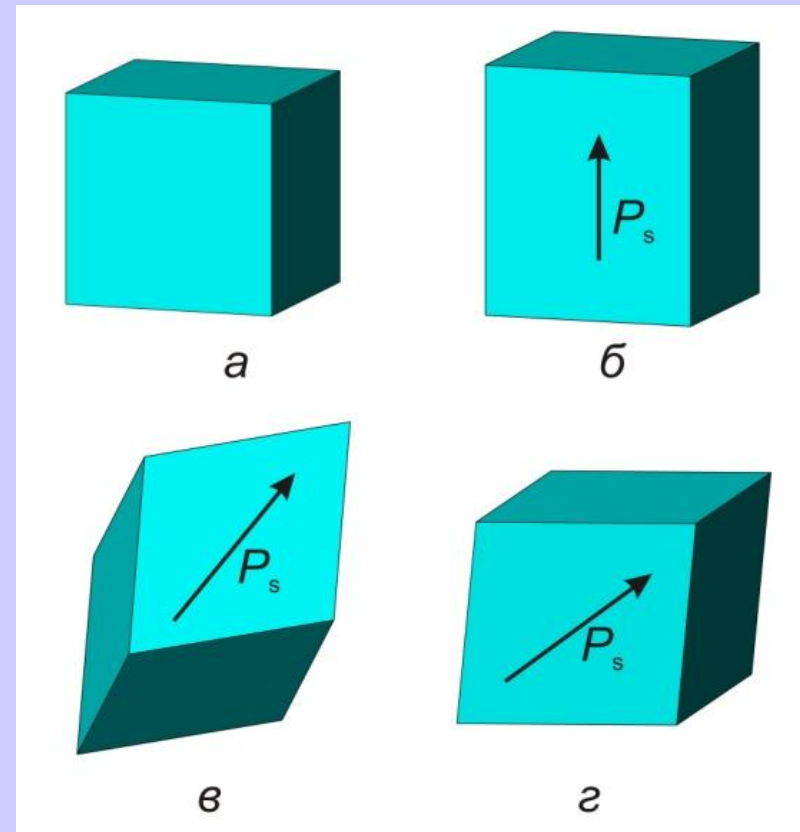
Примеры - Перовскиты



Смятие кубической ячейки перовскита (*a*) в направлениях, указанных стрелками (*б*, *в*, *г*)

Особенности переходов IV типа

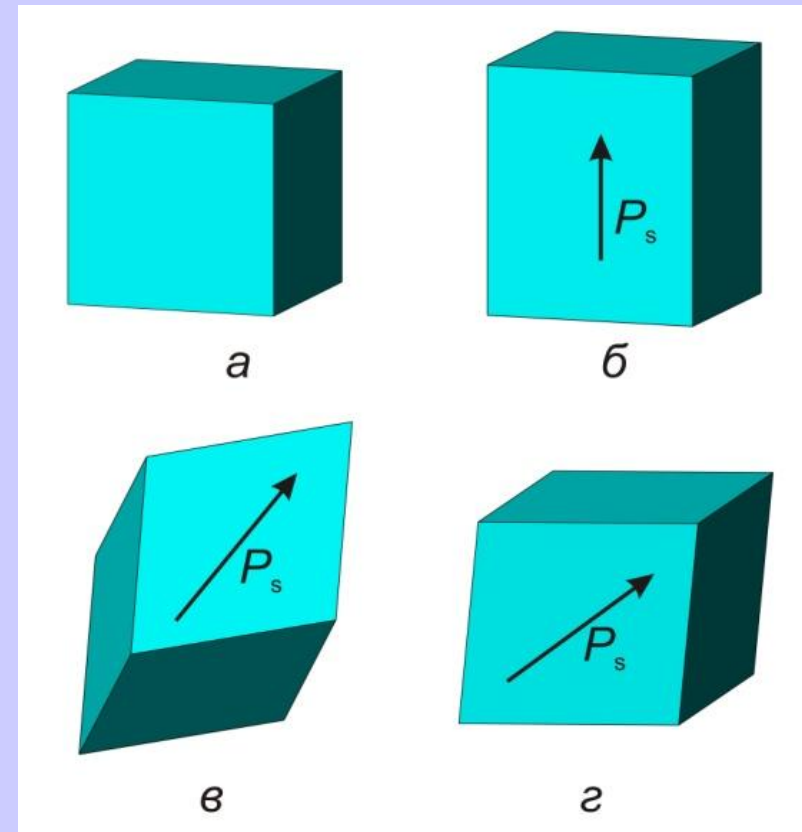
- Не изменяется структурный тип
- Не изменяется число атомов в ячейке
- В результате незначительных подвижек атомов изменяется симметрия ячейки при малом изменении ее объема,
- На рис. показаны формы элементарных ячеек четырех фаз *титаната бария* $BaTiO_3$, стабильных при разных температурах. К таким превращениям приводит небольшое смещение атомов Ti в направлениях, показанных на рис. 100 стрелками.
- При переходе от кубической к тетрагональной ячейке (120°C) атомы Ti смещаются всего на $0,6 \text{ \AA}$ вдоль оси 4-го порядка.



Особенности переходов IV типа

- Отношение c/a в тетрагональной ячейке равно 1,01, а изменение объема составляет только 0,1%.
- В результате таких атомных сдвигов возникает спонтанная электрическая поляризация
- Поэтому многие соединения с некубической перовскитового типа являются сегнетоэлектриками.

Явление сегнетоэлектричества
аналогично
явлению ферромагнетизма и в
англоязычной литературе носит
название ферроэлектричества
(англ. - *ferroelectricity*)



СТРУКТУРНАЯ СИСТЕМАТИКА

Тип	Механизм перехода	Примеры
I. С изменением первого КЧ	а) реконструктивный переход	графит ↔ алмаз кварц ↔ стишовит кальцит ↔ арагонит
	б) дисторсионный переход	$\alpha\text{-Sn} \leftrightarrow \beta\text{-Sn}$ $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$
II. С изменением взаимного расположения КП	а) изменение типа укладки координационных полиэдров (реконструктивный переход)	ZnS: сфалерит ↔ вюрцит TiO ₂ : рутил ↔ брукит ↔ анатаз SiO ₂ : кварц ↔ кристобалит ↔ тридимит
	б) поворот отдельных атомных групп друг относительно друга (дисторсионный переход)	SiO ₂ : α -модификации ↔ β -модификации
III. Превращения типа порядок- беспорядок	а) замещение атомов с образованием сверхструктуры	(Cu,Au) ↔ CuAu KAlSi ₃ O ₈ : микроклин ↔ ортоклаз ↔ санидин
	б) вращение молекул или радикалов	парафины, NH ₄ NO ₃
	в) электронное или магнитное упорядочение	Fe ₃ O ₄ : магнетит (переход Вервея) CoO
IV. Переходы типа снятия или сдвига	Изменение электронной поляризуемости	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ и другие перовскиты
V. Изоструктурные переходы	а) переходы между электронными уровнями	Ce, Cs, EuO, SmS, SmSe
	б) смена спинового состояния	Fe ₂ O ₃ , MnS ₂ , (Mg,Fe)O, (Mg,Fe)SiO ₃
	в) изосимметричные полиморфные превращения	$\alpha \leftrightarrow \beta\text{RbB}_3\text{O}_5$, $\alpha \leftrightarrow \beta\text{KB}_5\text{O}_8$.

Тип V. Изоструктурные переходы

Примеры

Ce, EuO, SmS, Fe₂O₃,
MnS₂

Особенности переходов V типа

- Вообще не связан с изменением структуры двух модификаций

Но! Сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки, объема и других свойств кристалла в точке перехода

А как это?



Особенности переходов V типа

- Вообще не связан с изменением структуры двух модификаций

Но! Сопровождается скачкообразным изменением параметров ячейки, объема и других свойств кристалла в точке перехода

А как это?

Механизм – электронные переходы, смена спинового состояния и др.

- Пример1 - изоструктурное превращение **Ce** под действием давления около 7 кбар со значительным (16%) скачкообразным уменьшением объема.
- Выше и ниже точки превращения структура одна и та же - ГЦК.
- Это превращение обусловлено электронным переходом $4f \rightarrow 5d$ (0,04 эВ по спектроскопическим данным) в валентной оболочке Ce, который стимулируется внешним давлением.
- Этот же переход наблюдается в Ce при низких T (-180° C) и атмосферном давлении.

Особенности переходов V типа

- Пример2 - изоструктурное превращение двух ГЦК-форм металлического цезия $\text{Cs}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cs}^{\text{III}}$ в районе 40 кбар
- Переход сопровождается резким уменьшением параметра ячейки от 5,98 Å (CsII), до 5,80 Å (CsIII)
- Это превращение связывается с электронным переходом $6s \rightarrow 5d$ и уменьшением радиуса Cs
- Пример3 - Разными методами обнаружен скачок объема приблизительно на 10% при давлении около 500 кбар в гематите Fe_2O_3
- Структура типа корунда при этом сохраняется
- Такое изоструктурное фазовое превращение можно объяснить с позиций теории кристаллического поля переходом Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние
- Низкоспиновое состояние становится более стабильным, когда расщепление d -уровней в кристаллическом поле становится больше, чем энергия спаривания электронов π .

Единицы измерения давления

Поскольку в литературе применительно к давлению часто встречаются разнообразные внесистемные единицы, позволим себе напомнить читателям, что официальной единицей измерения давления в системе СИ является 1 Паскаль (Па), который равен давлению, вызываемому силой 1 Ньютон, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 квадратный метр, расположенной перпендикулярно силе. Применительно к давлениям глубинных геосфер удобно пользоваться приставкой «гига» ($1 \text{ ГПа} = 1 \times 10^9 \text{ Па}$).

Внесистемными, но часто используемыми единицами измерения давления являются бары, миллиметры ртутного столба, атмосферы. Реже можно встретить технические атмосферы (кгс/см^2) и PSI (фунты на квадратный дюйм — единица давления, достаточно распространенная в Великобритании и США).

Единицы измерения давления

Бар, bar — (от греч. baros — тяжесть)

Внесистемная единица давления.

Один бар равен силе в 1 000 000 дин, действующей на площадь в 1 кв. см, что эквивалентно давлению ртутного столба высотой в 750,08 мм или **100000** Паскалей

Паскаль (Па, Pa) — pascal. Официальная единица СИ.

Размерность: $\text{м}^{-1} \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2}$

1 паскаль равен давлению, вызываемому силой 1 Ньютон, равномерно распределенной по поверхности площадью 1 квадратный метр, расположенной перпендикулярно силе.

Приставки

ПРИСТАВКИ ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕСЯТИЧНЫХ КРАТНЫХ И ДОЛЬНЫХ ЕДИНИЦ					
КРАТНЫЕ			ДОЛЬНЫЕ		
ПРИСТАВКА	ОБОЗНАЧЕНИЕ	МНОЖИТЕЛЬ	ПРИСТАВКА	ОБОЗНАЧЕНИЕ	МНОЖИТЕЛЬ
экса	Э	10^{18}	атто	а	10^{-18}
пета	П	10^{15}	фемто	ф	10^{-15}
тера	Т	10^{12}	пико	п	10^{-12}
гига	Г	10^9	нано	н	10^{-9}
мега	М	10^6	микро	мк	10^{-6}
кило	к	10^3	милли	м	10^{-3}
гекто	г	10^2	санتي	с	10^{-2}
дека	да	10^1	деци	д	10^{-1}

Что такое 100 кбар?

$$1 \text{ бар} = 100000 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$$

$$1 \text{ кбар} = 100000 \text{ кПа} = 0,1 \text{ ГПа}$$

$$100 \text{ кбар} = 10000000 \text{ кПа} = 10 \text{ ГПа}$$

Единицы измерения давления

Таблица 8-1. Соотношения между основными единицами измерения давления.¶

□	ГПа□	<u>кбар</u> □	атм.□	кгс/см ² □	PSI□	мм. <u>рт.ст.</u> □
1·ГПа·=□	1□	10□	$9,869 \times 10^3 \square$	$1,0197 \times 10^4 \square$	$1,4504 \times 10^5 \square$	$7,5007 \times 10^6 \square$
1· <u>кбар</u> ·=□	0,1□	1□	$9,869 \times 10^2 \square$	$1,0197 \times 10^3 \square$	$1,4504 \times 10^4 \square$	$7,5007 \times 10^5 \square$
1· <u>атм.</u> ·=□	$1,0133 \times 10^{-4} \square$	$1,0133 \times 10^{-3} \square$	1□	1,0333□	14,696□	760□
1·кгс/см ² ·=□	$9,8068 \times 10^{-5} \square$	$9,8068 \times 10^{-4} \square$	0,9678□	1□	14,223□	735,6□
1·PSI·=□	$6,8946 \times 10^{-5} \square$	$6,8946 \times 10^{-4} \square$	0,0680□	0,0703□	1□	51,715□
1·мм. <u>рт.ст.</u> ·=□	$1,3332 \times 10^{-7} \square$	$1,3332 \times 10^{-6} \square$	$1,316 \times 10^{-3} \square$	$1,359 \times 10^{-3} \square$	0,01934□	1□

Глубины, км

Давление, ГПа

10-50

1.5-2.5

400

15

660

25

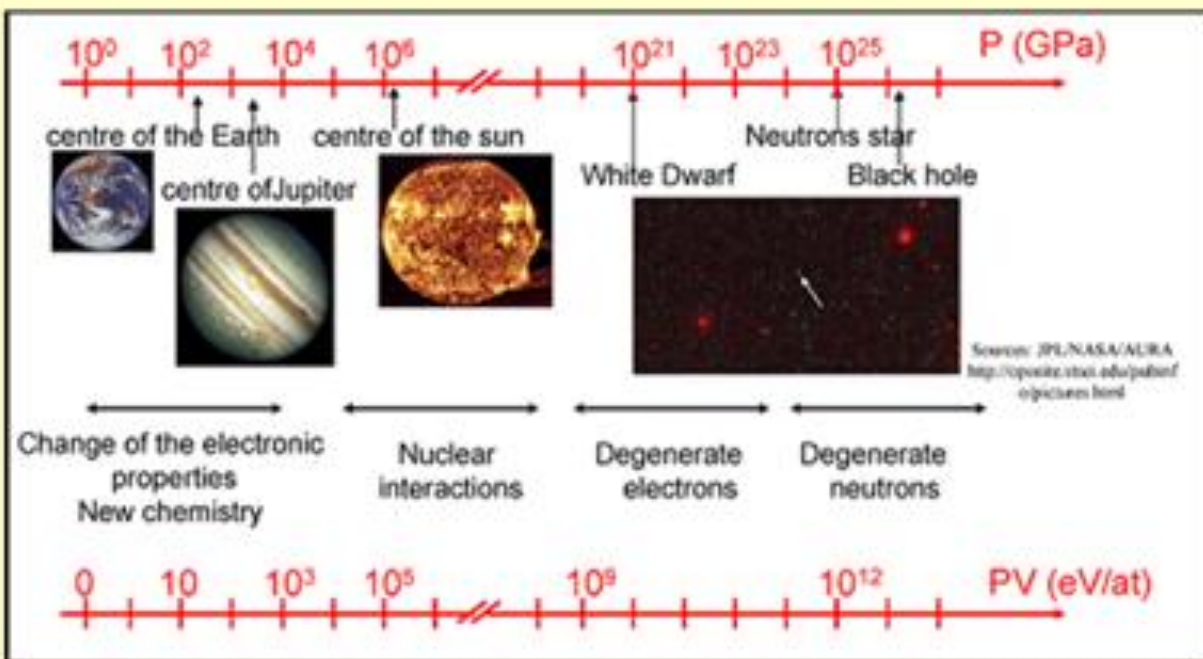
2900

130

5200

300

Вещество под давлением в природе

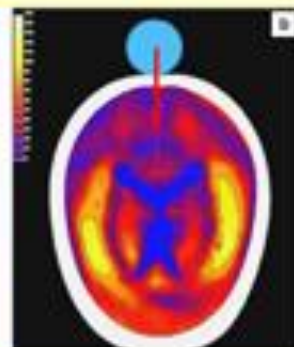
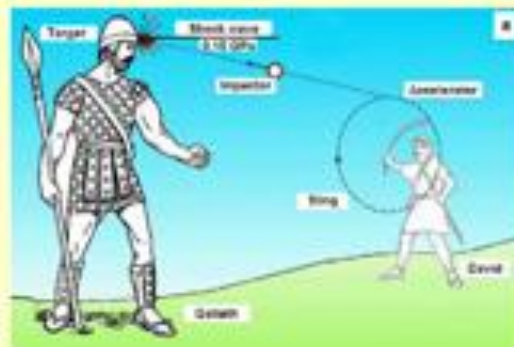


P.W. Bridgman

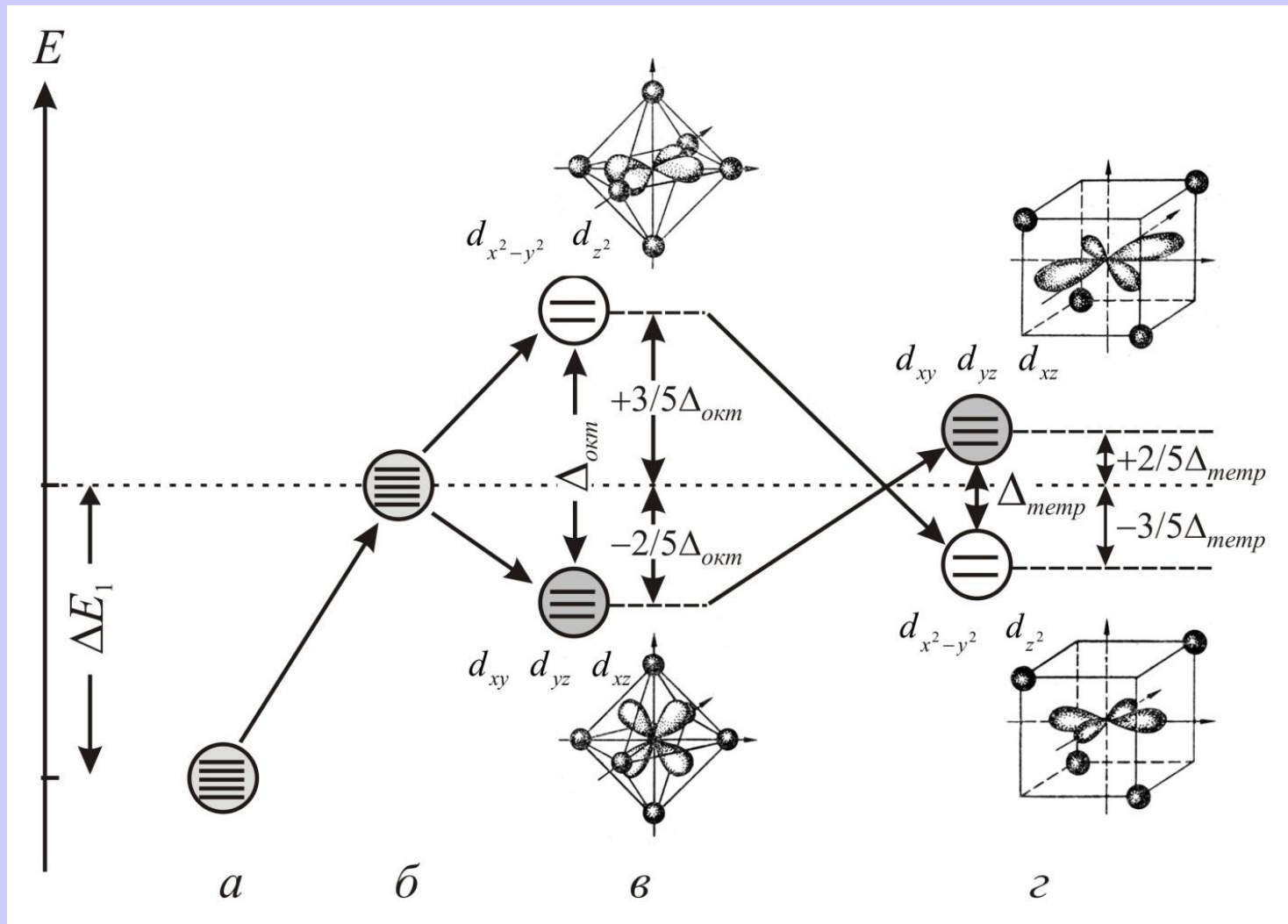
1946 Нобелевский лауреат (Физика)

Масштаб: 100 ГПа = 1 Мбар =

200x



Ионы переходных металлов в кристаллическом поле



. Расщепление d -уровней кристаллическим полем разной симметрии: *a* - свободный ион, *б* - ион в сферическом поле, *в* - ион в октаэдрическом поле, *г* - ион в тетраэдрическом поле

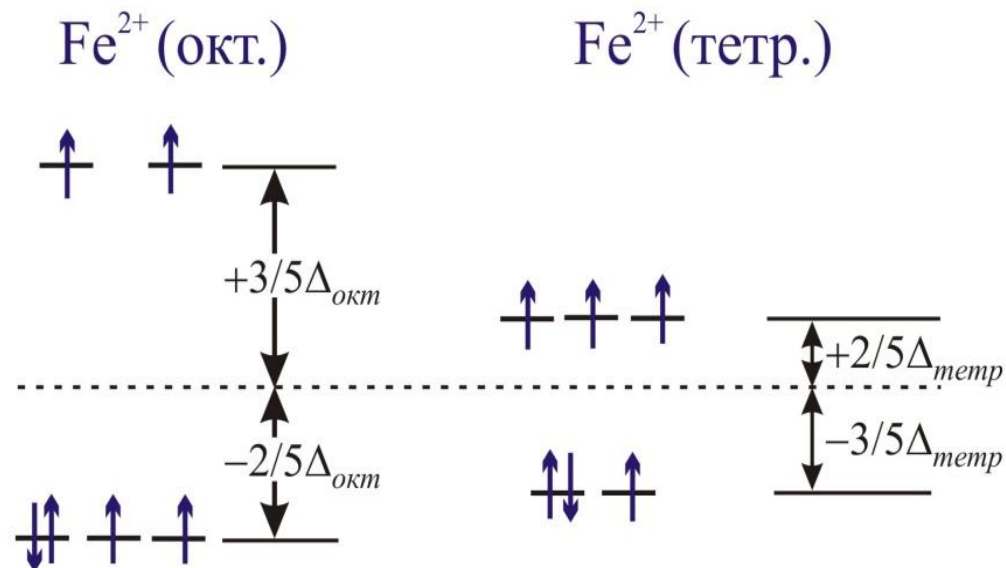
Следствием относительной стабилизации
ионов переходных металлов в
кристаллическом поле является явно
выраженное для некоторых из них
*предпочтение октаэдрической
координации.*

*Шпинель!! – дополнительный фактор к
распределению катионов по позициям!*

Аналогичный изоструктурный переход обнаружен и в одной из основных фаз нижней мантии Земли — феррипериклазе (вторая по значимости мантийная фаза: около 10% объема нижней мантии). Для состава $(\text{Mg}_{0,83}\text{Fe}_{0,17})\text{O}$ переход атомов Fe из высокоспинового в низкоспиновое состояние осуществляется при давлениях $\sim 60\text{-}70$ ГПа, что соответствует глубинам $\sim 1600\text{-}1850$ км.

В последние годы появились данные и об изменении электронной структуры атомов железа в основной фазе мантии Земли — бриджманите. Для состава $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{SiO}_3$ содержание железа в низкоспиновом состоянии увеличивается начиная с давлений ~ 70 ГПа (~ 1850 км), достигая максимума при 120 ГПа (~ 2700 км), то есть вблизи слоя D''. Такой двухступенчатый изоструктурный переход был объяснен возможным заполнением железа обеих катионных позиций в MgSiO_3 : так как симметрия и сила кристаллического поля (и расстояния катион-кислород) в обеих позициях разные, то давления спиновых переходов в заполняемых позициях будут также различны.

Задача



На рис. приведен в качестве примера расчет $\Delta E_{\text{окт}}$ для двухвалентного железа.

Как видно, в высокоспиновом состоянии и октаэдрической координации величина ЭСКП = $2 \times (3/5) + 4 \times (-2/5) = -2/5$ (0,4) $\Delta_{\text{окт}}$.

В высокоспиновом состоянии и тетраэдрической координации величина ЭСКП = $3 \times (2/5) + 3 \times (-3/5) = -3/5 \Delta_{\text{тетр}}$. Учитывая, что $\Delta_{\text{тетр}} = 4/9 \Delta_{\text{окт}}$, то второе значение = $-3/5 \times (4/9) = -0,27 \Delta_{\text{окт}}$, что на **0,13 условных единиц менее выгодно** чем в случае октаэдрической координации иона.

Координационные правила полиморфизма

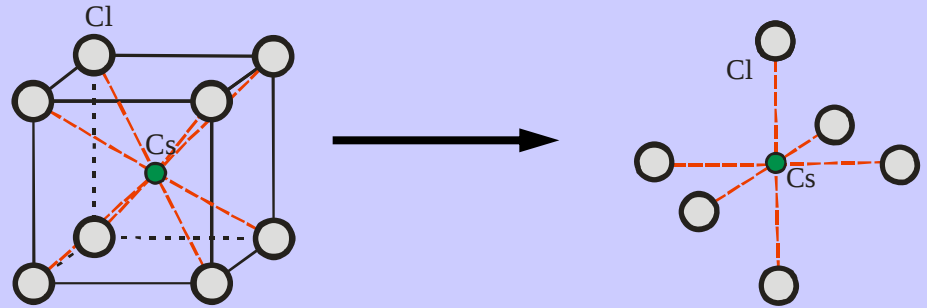
ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Влияние температуры – *1)Изменение (повышение) симметрии*

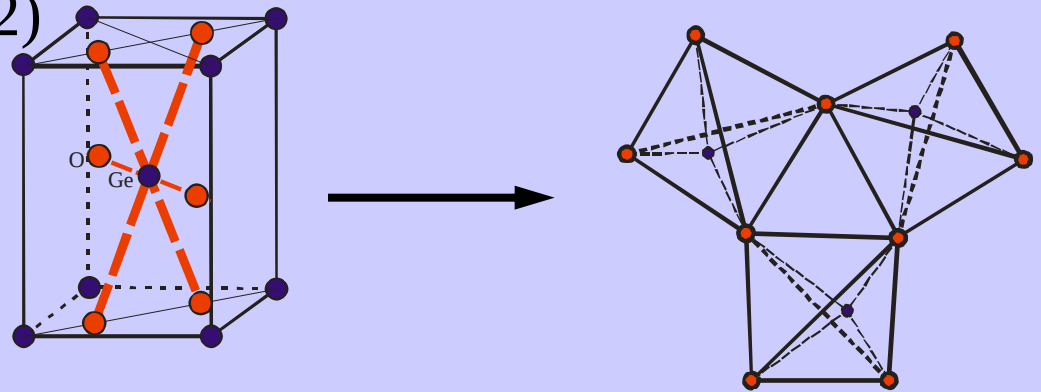
- *Повышение симметрии* более высокотемпературных полиморфных модификаций
- **!!!** имеется довольно много исключений
- Причины весьма различны со структурной точки зрения, хотя почти всегда оно сопровождается возрастанием объема при нагревании кристалла, его термическим расширением
- *Наиболее эффективный способ увеличения объема состоит в уменьшении КЧ*

Координационные правила - влияние температуры

- $\alpha\text{-CsCl}$ (8:8) $\rightarrow$ $\beta\text{-CsCl}$ (6:6)



- $\alpha\text{-GeO}_2$ (6:3) $\rightarrow$ $\beta\text{-GeO}_2$ (4:2)



- арагонит (9:3) $\rightarrow$ кальцит CaCO_3 (6:2)

• многие металлы при повышении температуры испытывают переход от ГЦК- и ГПУ-структур (12) к ОЦК-структуре (8)

Координационные правила полиморфизма

Примеры повышения симметрии с повышением T

Cu_2S	ромб. (халькозин)	гекс. (выс. халькозин)	куб. (выс. дигенит)
Ag_2S	ромб. (акантит)	куб. (аргентит)	куб.
FeS_2	ромб. (марказит)	куб. (пирит)	
HgS	триг. (киноварь)	куб. (метациннабарит)	
AgBiS_2	ромб. (матильдит)	куб.	
AgI	гекс. (йодаргирит)	куб.	куб.
PbF_2	ромб.	куб.	
BaCl_2	ромб.	куб.	
LnF_3 (Ln = Eu, Ho)	ромб.	гекс.	
TiO_2	ромб. (брукит)	тетр. (анатаз)	тетр. (рутил)
ZrO_2	мон. (бадделеит)	тетр.	куб.
Fe_2O_3	гекс. (гематит)	куб.	
SiO_2	ромб. (α -тридимит)	гекс. (β -тридимит)	
SiO_2	тетр. (α -кristобалит)	куб. (β -кristобалит)	
GeO_2	тетр.	гекс.	
Bi_2O_3	мон. (бисмит)	куб. (силленит)	
K_2SO_4	ромб.	гекс.	
CaCO_3	ромб. (аргонит)	триг. (кальцит)	
NH_4NO_3	ромб.	тетр.	куб.
KNO_3	ромб.	триг.	

Координационные правила полиморфизма

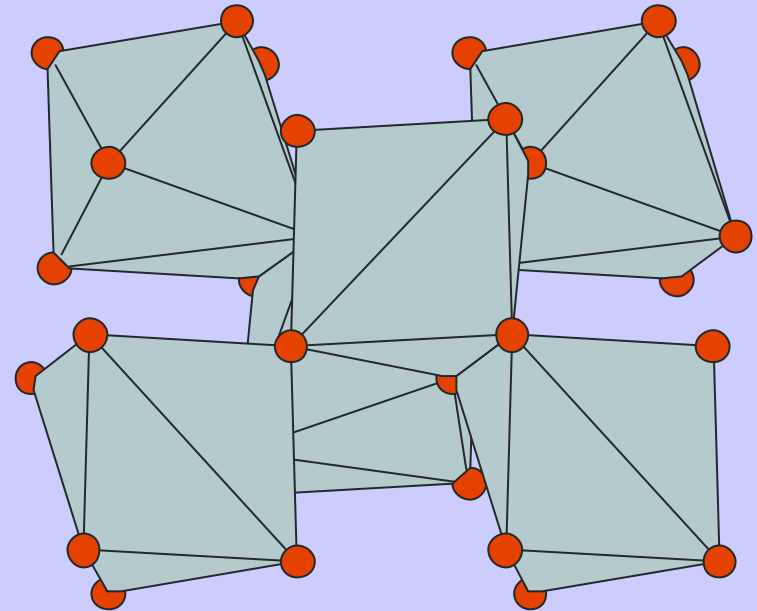
Влияние температуры - *Исключения*

Тенденция к уменьшению КЧ имеет довольно много исключений.

- **Например**, высокотемпературная ($>2700^{\circ}\text{C}$) кубическая модификация ZrO_2 имеет флюоритовую структуру (8:4), а низкотемпературная (бадделиит) - моноклинную (7: 3-4).

- Таким образом, *повышение симметрии с ростом T - более общее явление, чем уменьшение КЧ.*

- Это можно понять как стремление кристалла распределить напряжения, возникающие при большой амплитуде колебаний атомов, по возможности более равномерно между отдельными связями.

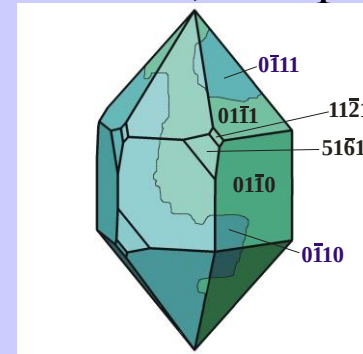


Координационные правила полиморфизма

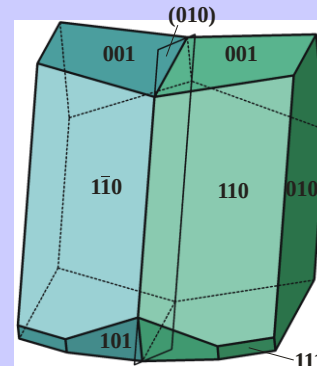
• Влияние температуры - 2) Двойникование

С другой стороны, смена симметрии скачком на более низкую при понижении T часто вызывает противодействие кристалла, которое проявляется в двойниковании.

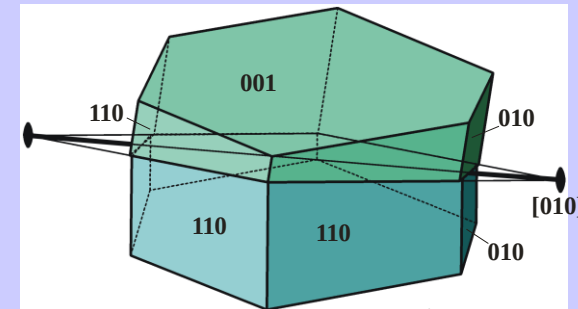
Таково происхождение *дофинеи* двойников, образующих при α - β -превращении кварца, таковы *альбитовые* или *периклиновые* полисинтетические двойники, образующиеся при переходе моноклинного (неупорядоченного) в триклинный (упорядоченный) полевои шпат, и многие другие.



ДОФИНЕЙСКИЙ ЗАКОН
двойник прорастания



АЛЬБИТОВЫЙ ЗАКОН
двойник срастания по (010)



Операция двойникования - поворот на 180° вокруг $[010]$
Плоскость срастания - $(h0l)$

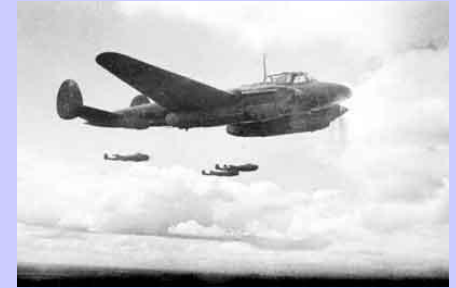
ПЕРЕКЛИНОВЫЙ ЗАКОН
двойник срастания

Плоскость двойникования как бы **частично восполняет** исчезновение ряда элементов симметрии в низкотемпературной модификации.

Координационные правила полиморфизма

Влияние температуры 3) *Другие структурные изменения*

- Поворот групп атомов (тридимит, кристобалит)



- вращение радикалов
($\text{NH}_4\text{-NO}_3$)

- Неупорядоченное распределение атомов в общих позициях структуры (матильдит $(\text{Ag,Bi})\text{S}_2$)

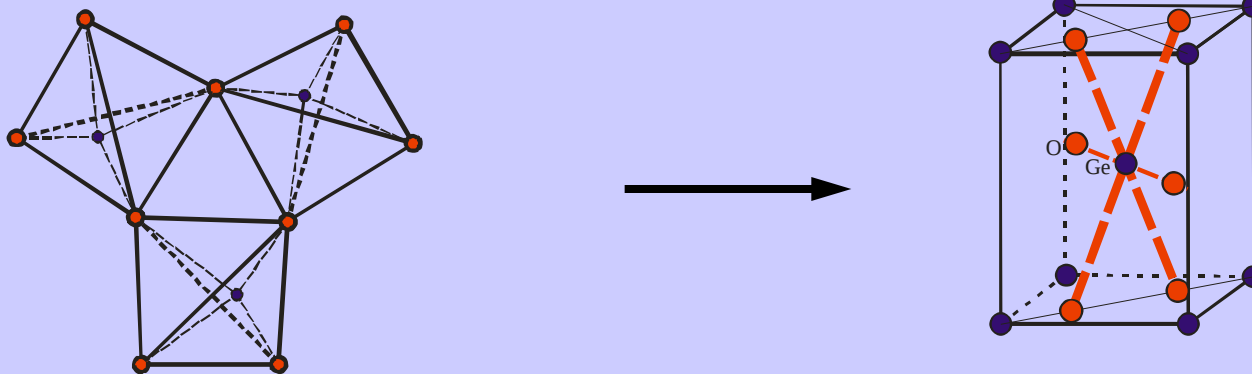
- Различные процессы упорядочения обычно ведут к потере некоторых элементов симметрии в структуре и, следовательно, ее понижению даже тогда, когда сингония не меняется (CuZn).

Координационные правила полиморфизма

ИЗМЕНЕНИЕ СИММЕТРИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Влияние давления – *1) Уменьшение объема*

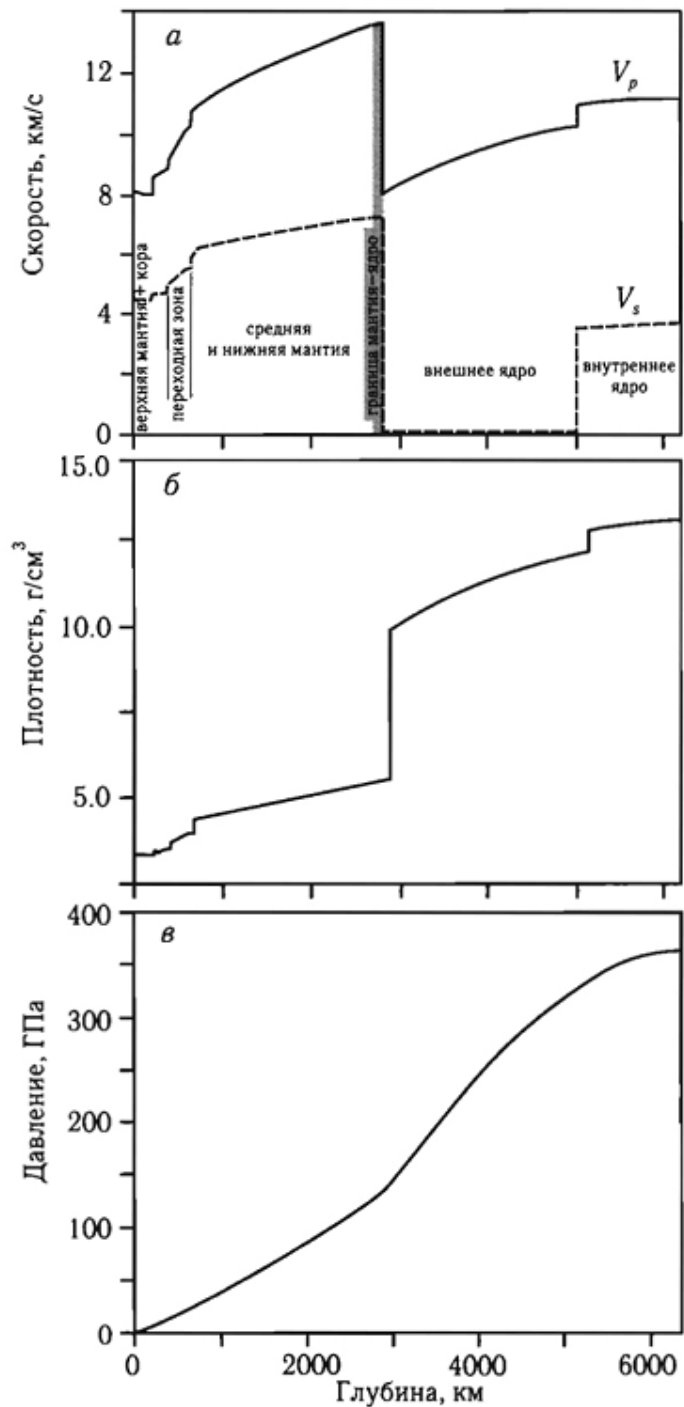
- В противоположность случаю повышения температуры увеличение давления сопровождается уменьшением объема кристалла
- При достаточно высоком давлении сжатие кристалла приводит, как правило, к более высокой координации в первой и последующих координационных сферах
- *Наиболее эффективный способ уменьшения объема состоит в увеличении КЧ*



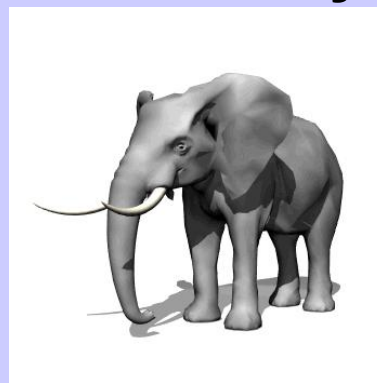
Координационные правила полиморфизма

- Увеличение первого КЧ при повышении давления

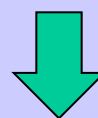
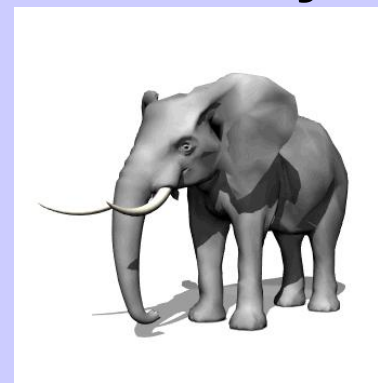
Вещество	Давление tr, кБар	Структура P-	Структура P+
C	75	Графит (3)	алмаз (4)
P	100	Мышьяк (3)	простая кубич. (6)
Sn	120	бел. олово (6)	ОЦК (8)
Ge	120	алмаз (4)	бел. олово (6)
ZnO	100	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
CdS	20	вюртцит (4:4)	NaCl (6:6)
ZnS	245	сфалерит (4:4)	NaCl (6:6)
KCl	20	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
NaCl	300	NaCl (6:6)	CsCl (8:8)
SiO ₂	90	кварц (4:2)	рутил (6:3)
TiO ₂	≈ 300	рутил (6:3)	иск. флюорит(8:4)



**20 на
шпильку**



**40 на
шпильку**



Координационные правила полиморфизма

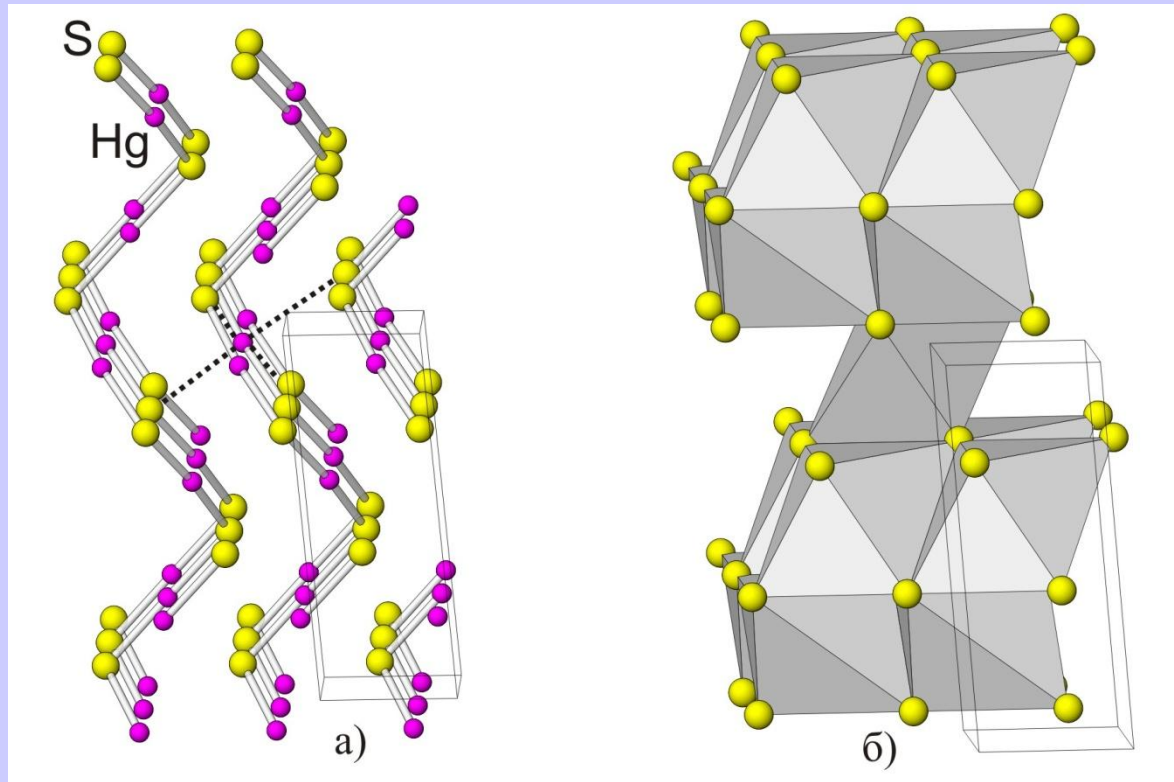
- *Кажущееся противоречие фактам*, приведенным в этой таблице, представляет увеличение под действием давления поля стабильности *киновари* HgS (2:2) относительно *метациннабарита* (4:4)

- Аналогичный переход при 7 кбар $HgSe$ из структуры типа *сфалерита* в структуру *киновари*.

- Дело в том, что в структуре *киновари* которую можно рассматривать как построенную из параллельных оси с спиральных атомных цепочек, два расстояния Hg-S в спиралях по 2,39 Å, однако имеются еще две пары довольно близких соседей: 2x3,10 и 2x3,30 Å

- Координационное окружение в *киновари* можно описать как искаженный октаэдр, и поэтому структура *киновари* на 6% более плотная, чем *метациннабарита* с тетраэдрической координацией (4x2,53 Å).

Координационные правила полиморфизма



Структура киновари HgS:

а) спиральные атомные цепочки Hg-S-Hg, параллельные оси с элементарной ячейки. Более длинные расстояния Hg-S показаны пунктиром;

б) представление структуры в виде кладки искаженных октаэдров HgS₆.

Вывод

*1-ое КЧ оказывается
не вполне адекватной
характеристикой структуры*