

*Посвящается памяти Н.В. Белова*

## ОБОБЩЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ПОВЫШЕНИЯ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2011 г. С. К. Филатов

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: [filatov.stanislav@gmail.com](mailto:filatov.stanislav@gmail.com)

Поступила в редакцию 03.03.2011 г.

На основании многочисленных экспериментальных данных выдвигается обобщенная концепция симметричного преобразования вещества в процессе термического расширения и завершающего его полиморфного перехода – рассматривается атомная природа перестройки структуры кристаллов при изменении температуры. Особое внимание обращается на термическое расширение вещества наряду с известной тенденцией термического повышения симметрии кристаллов, под которой подразумевается обычно направленность преобразования вещества при полиморфных превращениях.

### ВВЕДЕНИЕ

Опыт показал, что для понимания природы температурной зависимости симметрии вещества следует учитывать не только полиморфные превращения, но и термическое расширение.

В первой половине XX столетия была распространена классическая теория термического расширения, согласно которой расширение оказывается тем сильнее, чем слабее химическая связь. Однако не все экспериментальные данные могли быть объяснены с использованием этой теории. Прежде всего, загадочной представлялась анизотропия расширения, доходящая по определенным направлениям до отрицательного термического расширения (сжатие при нагревании). Сам факт сжатия кристаллов при их нагревании ставил под сомнение справедливость классической теории. Действительно, если химическая связь является прочной, то вдоль направления этой связи проявляется слабое термическое расширение; если связь оказывается еще прочнее, то расширение становится еще более слабым. Но какой же прочной должна быть связь между атомами, чтобы расстояние между ними начало сокращаться? Это заключение противоречило физической реальности. И пока считалось, что сжатие кристаллов при нагревании проявляется редко, это воспринималось как исключение из правила. Однако в 1982 г. была обнаружена высокая частота встречаемости такого явления. Для его объяснения создана дополнительная, симметричная теория термического расширения.

Почему же со времени открытия Митчерлихом в 1823 г. сжатия кальцита  $\text{CaCO}_3$  в плоскости (0001) при нагревании отрицательное термическое расширение на протяжении полутора столе-

тий воспринималось как уникальное явление? Одна из возможных причин такого длительного заблуждения заключалась в том, что главные значения тензора расширения (главные коэффициенты и ориентировка осей тензора) косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов рассчитывались не часто. Действительно, вплоть до последней четверти двадцатого столетия коэффициенты термического расширения химических соединений измерялись обычно вдоль кристаллографических осей [1]. Однако только тензор расширения позволяет найти направления наибольшего и наименьшего расширения в косоугольных кристаллах. Как выяснилось позже, экстремальное (максимальное или минимальное) термическое расширение таких кристаллов характерно для направлений, расположенных между кристаллографическими осями. Другой причиной была проблема количественного измерения температурной зависимости параметров ячейки именно для косоугольных кристаллов. Сведения по тепловому расширению косоугольных кристаллов встречались в литературе лишь эпизодически.

В 60-е гг. XX в. на кафедре кристаллографии Ленинградского (Петербургского) университета были разработаны методические основы терморентгенографии поликристаллов: повышена точность определения параметров элементарной ячейки благодаря выявленной зависимости погрешности их определения от индексов интерференции для кристаллов любой симметрии [2<sup>1</sup>];

<sup>1</sup> Эта статья была рекомендована редколлегии журнала “Кристаллография” академиком Н.В. Беловым, и я, как начинающий кристаллограф, был представлен профессором В.А. Франк-Каменецким Николаю Васильевичу и удостоился его рукопожатия.

усовершенствована система приготовления и крепления образца в высокотемпературной камере [3]; создана программа вычисления главных значений тензора термического расширения (А.А. Книзель, С.К. Филатов). Последняя версия такой программы, адаптированная под Windows, позволяет рисовать трехмерное изображение фигур коэффициентов термического расширения относительно кристаллографических осей [4]. С использованием выполненных разработок на кафедре измерены термические деформации сотен разнообразных веществ и рассчитаны для них главные значения тензора.

Как результат для моноклинных и триклинных кристаллов, представляющих собой более трети всех известных химических соединений и составляющих большую часть массы земной коры, была обнаружена высокая частота встречаемости резкой анизотропии термического расширения, достигающей до сжатия при повышении температуры [5].

Это открытие стимулировало создание концепции анизотропии расширения, основанной на положении о симметричной перестройке кристаллической структуры [6]. Согласно классической теории, величина термического расширения определяется прочностью химической связи, в то время как в соответствии с новой концепцией анизотропия расширения диктуется в основном стремлением вещества повысить свою симметрию с ростом температуры в направлении завершающего (реального или возможного) полиморфного превращения.

Первые полученные количественные характеристики термических деформаций структуры низкосимметричных кристаллов, прежде всего оксидов и силикатов, использовались для создания основ высокотемпературной кристаллохимии. По мере возрастания объема полученных результатов рентгендифракционных исследований в широком интервале температур поли- и монокристаллов ванадатов, силикатов, фосфатов, боратов, боросиликатов, купратов, нормальных парафинов и других неорганических и органических соединений выявлялись особенности высокотемпературной кристаллохимии различных классов химических соединений, т.е. изучалась атомная природа разнообразных по составу, строению и симметрии веществ в функции от температуры. Стержнем возникавшей высокотемпературной кристаллохимии все в большей степени осознавалась симметричная компонента преобразования кристаллического вещества с температурой. Полученные результаты обобщаются в настоящей работе.

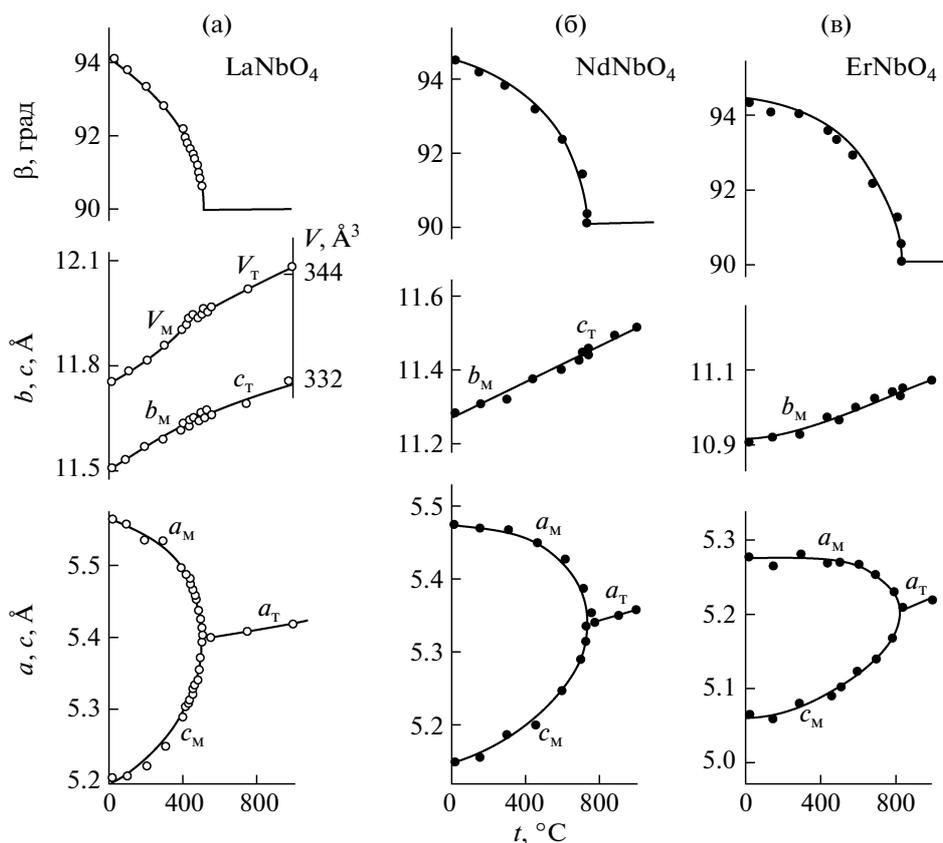
## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕНДЕНЦИЯ ПОВЫШЕНИЯ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА С ТЕМПЕРАТУРОЙ

Наряду с концепцией симметричной перестройки кристаллической структуры высокотемпературная кристаллохимия [7, 8] включает и другие обобщения: прочностную теорию термического расширения, дополненную впоследствии симметричной теорией; полиморфизм стабильных, метастабильных и стабилизированных модификаций; преобладание термического расширения и полиморфных превращений веществ и т.п.

Следует оговориться, что сопоставление термического расширения и завершающего полиморфного превращения является специальной задачей только в случае переходов I рода. При таких превращениях скачок объема и ряда других параметров может существенно маскировать структурную преобладанность модификаций и затруднять анализ атомной природы термического преобразования вещества. На переходы II рода эти трудности не распространяются вследствие отсутствия скачка объема и структурных параметров в точке перехода, происходящего при нагревании по принципу подгруппа → надгруппа.

Скачки могут быть небольшими, поэтому различить полиморфные переходы I и II рода не всегда просто. Это позволило в свое время поставить под сомнение сам факт существования полиморфных превращений, которые не проявляют скачка объема (попытайтесь, например, сдвинуться с места на автомобиле без рывка, хотя бы незначительного). И действительно, благодаря усовершенствованию методики эксперимента был обнаружен небольшой скачок  $\Delta V = 0.6\%$  при  $\alpha$ - $\beta$ -превращении кварца [9]. Однако попытки выявить нечто подобное для других превращений, относимых ко II роду [10], оказались безрезультатными (рис. 1): все три представленные на рисунке ортониобата плавно, без скачков, превращаются при нагревании из моноклинной модификации в тетрагональную; особенно тщательно вблизи точки перехода ( $520^\circ\text{C}$ ) выполнено исследование  $\text{LaNbO}_4$ .

В наших работах сомнения в достаточности классической теории термического расширения начались при изучении диоксида циркония — самого популярного химического соединения среди материаловедов третьей четверти XX в. Температура плавления этого соединения равна трем тысячам кельвинов, твердость 8–9 по шкале Мооса, теплопроводность близка к нулевой, химическая инертность при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  максимальна среди всего многообразия материалов. Это тот “букет” близких к рекордным свойств  $\text{ZrO}_2$ , который делал это вещество пред-



**Рис. 1.** Термическое расширение и моноклинно-тетрагональные полиморфные превращения II рода  $\text{LaNbO}_4$  (а),  $\text{NdNbO}_4$  (б) и  $\text{ErNbO}_4$  (в) [10].

метом пристального внимания со стороны ученых, создававших сверхжаропрочные материалы для футеровки мартеновских печей, покрытия сопла ракет и космических кораблей и т.п.

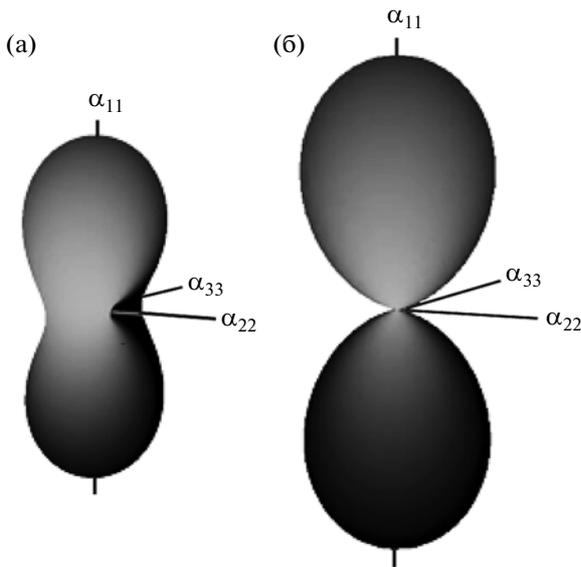
Не менее уникальным это соединение оказалось и с кристаллохимических позиций: обильный полиморфизм (моноклинная, тетрагональная и кубическая модификации), большая изоморфная емкость для многих химических элементов, разрушительный для изделий скачок объема в процессе моноклинно-тетрагонального полиморфного превращения I рода при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  (приблизительно  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  при нагревании и  $1000\text{--}900^\circ\text{C}$  при охлаждении). По этой причине потребовалось стабилизировать одну из высокотемпературных форм изоморфными примесями вплоть до комнатной температуры, т.е. оказалось целесообразным комбинирование термического и химического воздействий на композитные материалы, которые создавались на основе диоксида циркония.

Детонатором, поставившим под сомнение классическую теорию термического расширения, послужило обнаружение резкой анизотропии термических деформаций моноклинной модифи-

кации  $\text{ZrO}_2$  — бадделеита [11]. Результат воспроизводился в повторных экспериментах, а также в тепловом расширении изоструктурного соединения — диоксида гафния.

К пониманию причин аномального термического расширения бадделеита привело сопоставление с характером его моноклинно-тетрагонального полиморфного превращения при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$ . Оказалось, если допустить, что перестройка структуры из моноклинной модификации в тетрагональную происходит не скачком при  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , а непрерывно во всем интервале температур до полиморфного перехода, то все аномалии термического расширения бадделеита находят логичное объяснение.

Таким образом, первым шагом в обобщении симметричной тенденции было, по-видимому, осознание принципа преемственности перестройки структуры в процессе термического расширения вещества и завершающего его полиморфного превращения (как I, так и II рода).

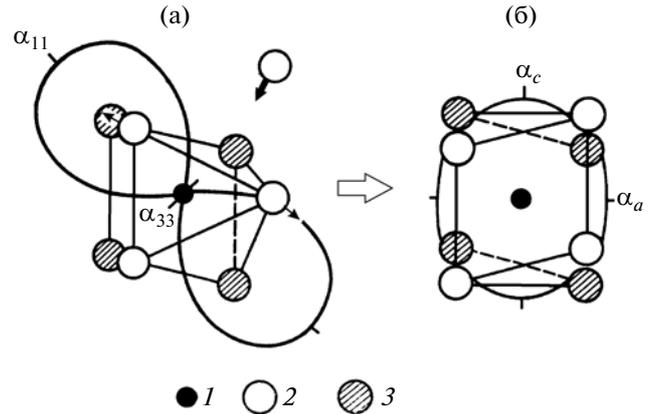


**Рис. 2.** Фигуры коэффициентов термического расширения: а –  $\alpha_{22} = 0$  (в частности, для моноклинной модификации  $ZrO_2$  в интервале 20–1000°С); б –  $\alpha_{22} = \alpha_{33} = 0$  (то же, вблизи моноклинно-тетрагонального полиморфного превращения при 1000–1200°С). Каждый радиус-вектор представляет собой величину коэффициента термического расширения в данном направлении.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕНДЕНЦИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЫШЕНИЯ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПОНИМАНИЯ ПРИРОДЫ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

Моноклинный диоксид циркония при температуре порядка 1000°С переходит в тетрагональную модификацию, которая в свою очередь превращается при 2300°С в кубическую фазу. Это классическая иллюстрация к тенденции термического повышения симметрии полиморфных модификаций.

В то же время для понимания характера термического расширения, происходящего между полиморфными переходами I рода, тенденция практически не использовалась; например, упомянутое резко анизотропное термическое расширение моноклинного диоксида циркония вызвало крайнее удивление. Таким образом, смысл тенденции сводился к трактовке полиморфизма, т.е. создавалась неестественная ситуация, когда при изучении каждого соединения тенденция касалась, в лучшем случае, одной-двух дискретных температур (для  $ZrO_2$  это ~1000 и 2300°С). А в интервалах температур, где простираются области устойчивости каждой из модификаций и где модификации проявляют термическое расширение, тенденция “автоматически срабатывала” лишь в случае непрерывных (без скачка объема) поли-



**Рис. 3.** Пример преемственности перестройки структуры при деформациях и полиморфных превращениях кристаллов. Координационный 7-вершинник моноклинной модификации  $ZrO_2$  (бадделейт) (а) и основная черта его перестройки (темные стрелки) в 8-вершинник тетрагональной модификации (б) в сопоставлении с фигурами коэффициентов теплового расширения этих двух модификаций: 1 – Zr; 2 – светлые кружки (верхние атомы кислорода); 3 – заштрихованные кружки (нижние атомы кислорода).

морфных переходов II рода. Для переходов I рода эта тенденция впервые была привлечена, по-видимому, с целью понимания характера термического расширения моноклинной фазы  $ZrO_2$  в [11].

Фигуры коэффициентов термического расширения моноклинной фазы  $ZrO_2$  (бадделейт) при нагревании в интервалах температур 20–1000°С (рис. 2а,  $\alpha_{22} \approx 0$ ) и 1000–1200°С (вблизи фазового перехода) (рис. 2б,  $\alpha_{22} \approx \alpha_{33} \approx 0$ ) [11] характерны для анизометричных кристаллических структур, например асбесто- и слюдоподобных. Бадделейт имеет почти изометричную (моноклинную), слегка искаженную структуру типа флюорита и должен был бы проявлять практически изотропное термическое расширение, как это происходит в случае более симметричных (тетрагональной и кубической) модификаций  $ZrO_2$ .

Для того чтобы преобразовать координационный 7-вершинник моноклинной фазы  $ZrO_2$  (рис. 3а) в искаженный куб тетрагональной фазы (рис. 3б), необходимо подтянуть к Zr четвертый атом O в верхнем слое (светлые кружки) и раздвинуть три исходных кислорода (стрелки на рис. 3а). При этом Zr имеет возможность глубже “провалиться” между анионами в новом полиэдре. В результате полиэдр сжимается по нормали к плоскости чертежа (ось  $b$ ) и вдоль оси  $\alpha_{33}$  тензора и расширяется вдоль оси  $\alpha_{11}$ . В сочетании с общим термическим расширением это создает те деформации, которые наблюдаются реально для моноклинной модификации (рис. 3а, фигура коэффи-

циентов термического расширения): практически нулевое расширение вдоль оси  $b$  (перпендикулярно чертежу,  $\alpha_b = \alpha_{22}$ ), слабое или нулевое — в направлении  $\alpha_{33}$  и максимальное расширение по  $\alpha_{11}$ .

Сопоставление экспериментально определенных фигур коэффициентов термического расширения, изображенных на рис. 3а и 3б, показывает, что термическое расширение в процессе подготовки к полиморфному превращению при нагревании отражает обычно преобразование низкотемпературной модификации: “Характерные черты перестройки структуры при термическом полиморфном превращении с вероятностью тенденции проявляются в термических деформациях менее симметричной модификации” ([8], с. 204).

Подчеркнем, что основная черта рассматриваемого моноклинно-тетрагонального полиморфного превращения заключается в повышении симметрии координационного полиэдра за счет приближения восьмого атома кислорода к центральному атому циркония (большая черная стрелка на рис. 3). Именно этот ключевой момент — повышение симметрии катионного полиэдра — определяет проявляемый реально резко анизотропный характер термического расширения низкотемпературной модификации  $ZrO_2$ .

Еще один пример взят из работы более позднего времени [12]. Он иллюстрирует изосимметричное ( $P2_12_12_1$ )  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение  $RbV_3O_5$  в сопоставлении с характером термического расширения низкотемпературной  $\alpha$ -фазы (рис. 4). Скачкообразное полиморфное превращение лишь завершает перестройку структуры, а до него в широком интервале температур происходят термические деформации исходной структуры. В соответствии с упомянутой тенденцией можно ожидать, что основная черта термического преобразования низкотемпературной  $\alpha$ -фазы (рис. 4а) в высокотемпературную  $\beta$ -фазу (рис. 4в), как и перестройки структуры в процессе  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения, состоит в сжатии борокислородных цепочек  $\alpha$ -фазы вдоль оси  $b$  и резком ее расширении вдоль  $c$ . Это было обнаружено рентгенографически ( $650^\circ\text{C}$ ):  $\alpha_b = -27$ ,  $\alpha_c = 74 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (расширение вдоль оси  $a$  имеет промежуточную величину  $\alpha_a = 29 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ ) (рис. 4б) [12].

Эти и многие другие примеры показывают, что традиционная концепция термического расширения оказывается не достаточной для того, чтобы объяснить случаи реальной (и очень резкой) анизотропии расширения некубических кристаллов [5–15]. Это противоречие между экспериментом и теорией потребовало дальнейшего развития теории. Новая (симметричная) концепция была создана в 1985 г. [6]. В ней выдвинут новый применительно к термическому расширению принцип.

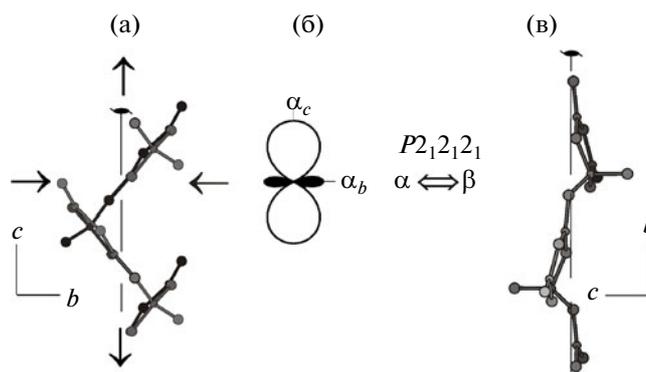


Рис. 4. Борокислородные цепочки  $\alpha$ - (а) и  $\beta$ - (в) модификаций  $RbVO_3$  в сопоставлении с фигурой коэффициентов термического расширения низкотемпературной  $\alpha$ -фазы (б). Стрелками показаны основные черты преобразования цепочки в процессе  $\alpha$ - $\beta$ -превращения (а). Затемненные части фигуры коэффициентов теплового расширения соответствуют сжатию при нагревании.

С тех пор прошла четверть века. И этот новый, симметричный, принцип воспринимается в настоящее время как обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры. Познакомимся подробнее с принципами термического расширения.

### ПРИНЦИПЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

Три простых правила описывают основные черты термических деформаций кристаллов [6, 8, 15]. Первый и второй принципы являются обобщением хорошо известных концепций физики первой половины двадцатого столетия.

**Принцип 1.** Воздействие температуры скалярно, поэтому *термическая деформация* кристалла определяется его структурой и описывается симметрическим тензором второго ранга.

**Принцип 2.** Ангармонизм термических колебаний атомов ведет к увеличению межатомных расстояний, т.е. к *термическому расширению*. Более ангармоничные колебания с большими амплитудами, т.е. с более слабыми связями, влекут большее термическое расширение.

Можно сказать, что в первой половине двадцатого столетия природа термического расширения воспринималась упрощенно. Анизотропия термических деформаций рассматривалась как следствие анизотропии кристаллического строения (первый принцип), а величина расширения оценивалась в соответствии с прочностью химических связей (второй принцип). Накопленный к середине столетия опыт выявил недостаточность такого подхода для понимания громадного количества экспериментальных данных по тепловому расширению некубических веществ. Приводимая

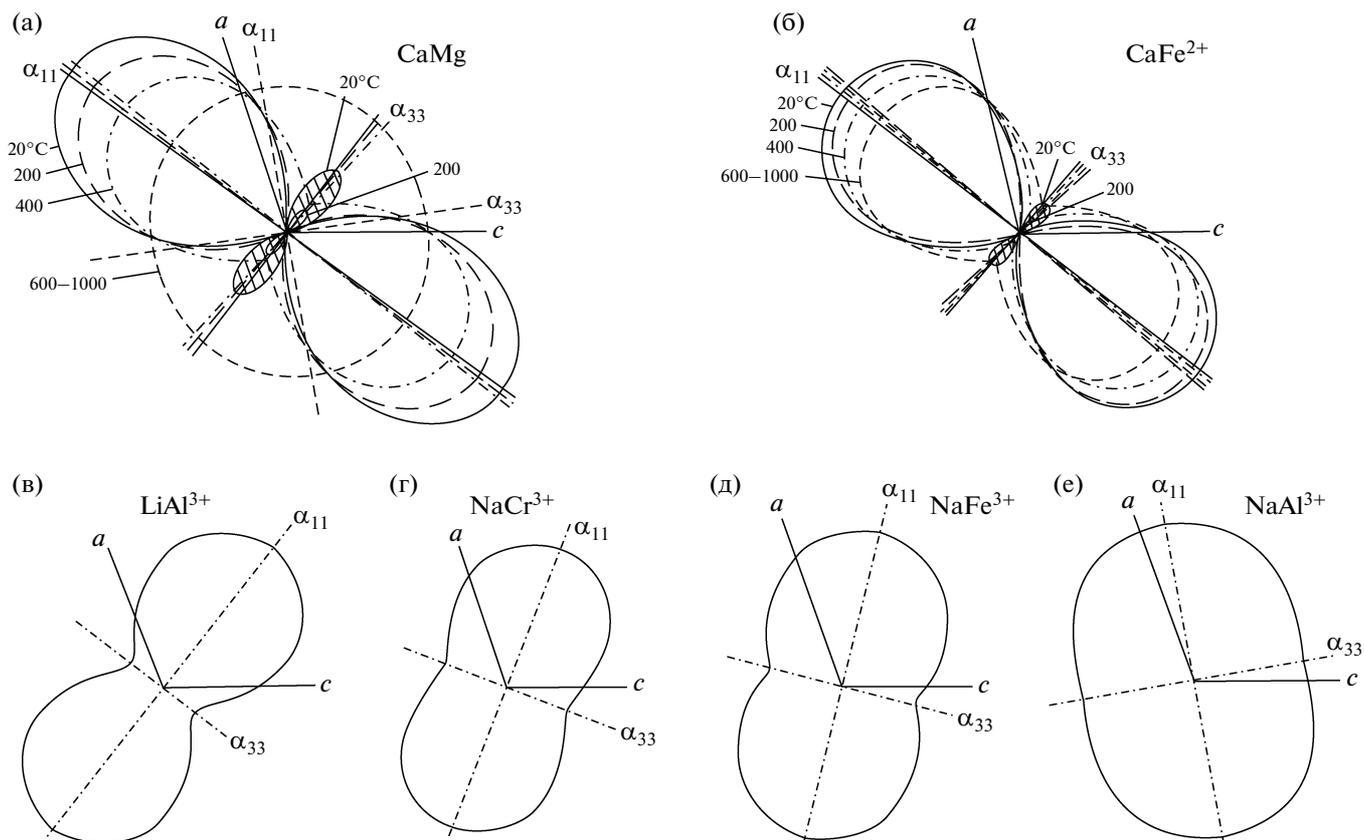


Рис. 5. Фигуры коэффициентов термического расширения плоскости  $ac$  в диопсиде (а), геденбергите (б), сподумене (в), космохлоре (г), эгирине (д) и жадеите (е) [13].

ниже концепция повышения симметрии с ростом температуры была выдвинута [6, 8, 15] и использована как необходимый дополнительный (третий) принцип.

**Принцип 3.** Повышение температуры кристалла заключается в возрастании теплового движения (колебания, вращения, перескоки) атомов и молекул и дает начало преобразованиям, тенденцией которых является повышение симметрии с ростом температуры:

– возрастание вибрационной симметрии атомов и молекул →

– деформация–перестройка структуры в направлении повышения симметрии →

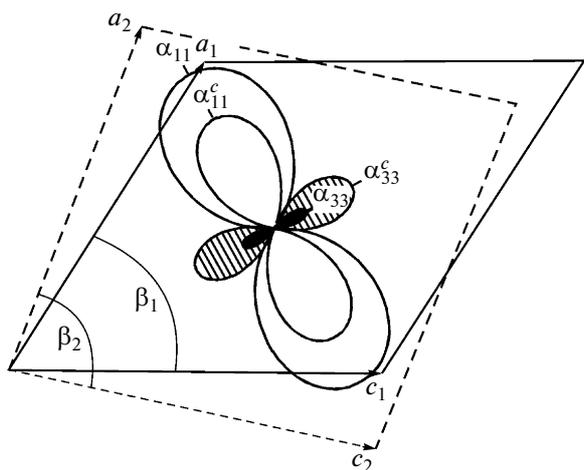
– превращение в более симметричную высокотемпературную модификацию.

Дальнейший прогресс в развитии теории и практики термического расширения все в большей степени раскрывает ведущую роль тенденции повышения симметрии кристаллов в понимании их термического поведения.

### РОЛЬ УГЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ В ФОРМИРОВАНИИ АНИЗОТРОПИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ. СДВИГОВЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

В [13] вычислены главные значения тензора термического расширения для шести клинопироксенов: диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (условное обозначение  $\text{CaMg}$ ), геденбергит  $\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $\text{CaFe}$ ), сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{LiAl}$ ), космохлор  $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{NaCr}$ ), эгирин  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $\text{NaFe}$ ), жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  ( $\text{NaAl}$ ). Аналогичные вычисления выполнены для ванадатов клинопироксенового строения [8].

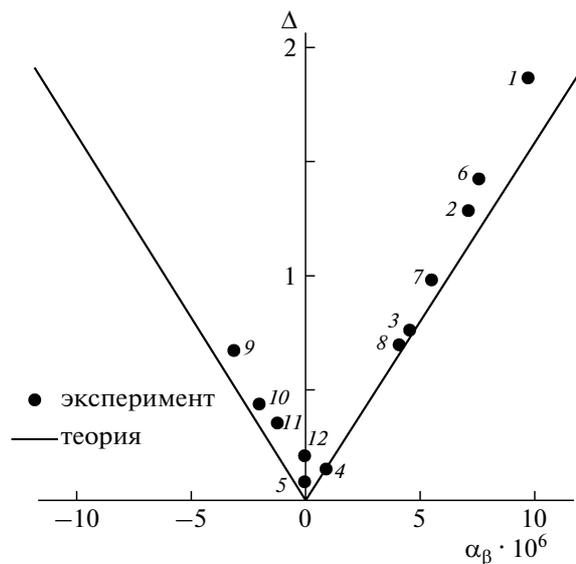
Максимальное расширение во всех этих фазах наблюдается вдоль оси  $b$  ( $\alpha_{22}$ ), более слабое – в плоскости моноклинности  $ac$  ( $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$ ). Фигуры, описывающие термическое расширение в плоскости  $ac$ , показывают (рис. 5, силикаты), что клинопироксены не проявляют минимального расширения вдоль пироксеновых цепей (ось  $c$ ). Ориентировка направления минимального расширения  $\alpha_{33}$  коррелирует со значением коэффициента  $\alpha_\beta$ . Так, значение коэффициента  $\alpha_\beta$  для диопсида при комнатной температуре велико



**Рис. 6.** Схематическое изображение сдвиговой деформации в сопоставлении с фигурами коэффициентов деформаций данного сдвига (фигура, построенная на осях  $\alpha_{11}^c$  и  $\alpha_{33}^c$ ) и сдвига с наложенным на него общим термическим расширением (фигура с осями  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$ ).

( $9 \times 10^{-6}^\circ\text{C}$ ), и ось  $\alpha_{33}$  располагается вблизи биссектрисы угла  $\beta$  (рис. 5а, CaMg, линия  $20^\circ\text{C}$ ). В процессе нагревания значение  $\alpha_\beta$  уменьшается практически до нуля, и ось  $\alpha_{33}$  приближается к оси  $c$  (рис. 5а, линия  $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). Значение  $\alpha_\beta$  для геденбергита большое и не изменяется с температурой, в связи с чем ось  $\alpha_{33}$  при всех температурах располагается вблизи биссектрисы угла  $\beta$  (рис. 5б, CaFe $^{2+}$ ). Для других силикатов значение  $\alpha_\beta$  не зависит от температуры, и фигуры коэффициентов термического расширения для каждого из них одинаковы при всех температурах (рис. 5в–5е). В серии сподумен (LiAl) – космохлор (NaCr $^{3+}$ ) – эгирин (NaFe $^{3+}$ ) – жадеит (NaAl) коэффициент  $\alpha_\beta$  уменьшается, и ось  $\alpha_{33}$  приближается к оси  $c$  (рис. 5в → е). В случае ванадатов ось  $\alpha_{33}$  также приближается к оси  $c$ , когда значение  $\alpha_\beta$  уменьшается [13].

Таким образом, характер деформаций плоскости моноклинности  $ac$  контролируется, прежде всего, интенсивностью изменения угла  $\beta$ . Рисунок 6 иллюстрирует такую сдвиговую деформацию [5, 8, 14]: увеличение угла  $\beta_1$  ромба (в общем случае параллелограмма, сплошные линии) до величины угла  $\beta_2$  (штриховые линии) сопровождается сжатием структуры вдоль биссектрисы этого угла (ось  $\alpha_{11}^c$ ) и расширением вдоль другой диагонали (ось  $\alpha_{33}^c$ ) (области отрицательного термического расширения заштрихованы, надстрочный индекс “с” свидетельствует о сдвиговом характере деформаций). Поскольку на такие геометрические (сдвиговые) преобразования накладывается об-



**Рис. 7.** Корреляция между степенью анизотропии  $\Delta$  деформаций плоскости  $ac$  и коэффициентом  $\alpha_\beta$  [13]: диопсид (1 – 24; 2 – 200; 3 – 400; 4 – 700; 5 – 760–1000 $^\circ\text{C}$ ), геденбергит (6 – 24; 7 – 400; 8 – 800–1000 $^\circ\text{C}$ ), сподумен (9), космохлор (10), эгирин (11) и жадеит (12).

щее термическое расширение кристалла, то результатом оказывается фигура коэффициентов расширения, нанесенная на рис. 6 с осями  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{33}$ ; зачернены области отрицательного расширения. На этом рисунке видно, что в случае сдвиговых деформаций направления минимального и максимального расширения располагаются вблизи биссектрис углов между кристаллографическими осями  $a$  и  $c$ . Сказанное может быть обобщено на триклинные кристаллы.

### СТЕПЕНЬ АНИЗОТРОПИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Изменение угла  $\beta$  влечет высокую анизотропию деформаций плоскости  $ac$ , содержащей этот угол, вплоть до сжатия вдоль определенных направлений. Степень анизотропии может быть охарактеризована нормализованной разностью  $\Delta = (\alpha_{11} - \alpha_{33}) / (\alpha_{11} + \alpha_{33})$ . На рис. 7 показано соотношение между величинами  $\Delta$  и  $\alpha_\beta$  для некоторых силикатов. Скорость изменения  $\alpha_\beta$  для диопсида (рис. 7, точки 1–5) и геденбергита (рис. 7, точки 6–8) уменьшается с температурой, а вслед за этим уменьшается и степень анизотропии  $\Delta$  термических деформаций этих кальциевых пироксенов. Для каждого из других рассматриваемых силикатов значение  $\alpha_\beta$  постоянно, но как  $\alpha_\beta$ , так и  $\Delta$  уменьшаются при переходе от сподумена (рис. 7, точка 9) к жадеиту (рис. 7, точка 12).

На рис. 7 прямые линии изображены в соответствии с допущением, что термическое расширение определяется только сдвиговыми деформациями (вычисления описаны в [8]). Тот факт, что почти все экспериментальные точки располагаются вблизи этих теоретических линий, означает, что сдвиги являются решающей компонентой деформаций плоскости моноклинности.

Таким образом, расчет тензора позволил выявить высокую анизотропию термических деформаций кристаллической структуры клинопироксенов. Подобный результат получен при изучении других моноклинных и триклинных кристаллов так же, как при изучении сжимаемости и химических деформаций [6, 8, 15, 16].

Вообще, угловые параметры ячейки моноклинных (один угол) и триклинных (три угла) кристаллов не фиксированы симметрией. При изменении температуры такие кристаллические структуры вследствие возможности изменения углов ячейки подвержены сдвиговым деформациям, которые по своей природе являются резко анизотропными. По этой причине многие косоугольные кристаллы проявляют резко анизотропные термические деформации вплоть до отрицательного линейного расширения.

#### ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ЛИНЕЙНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Частота встречаемости кристаллов, проявляющих отрицательное термическое расширение, прояснилась в 1982 г. [5]. Рассматривались оригинальные высокотемпературные рентгенодифракционные измерения теплового расширения представительной выборки из 100 неорганических и органических соединений, принадлежащих 40-а структурным типам различной симметрии, для всех соединений были вычислены главные значения тензора термического расширения.

Статистический анализ этих данных показал, что традиционное представление об отрицательном термическом расширении как об уникальном явлении справедливо лишь для кубических кристаллов. Но для гексагональных, тетрагональных, тригональных и ромбических кристаллических веществ оказалось, что отрицательное линейное термическое расширение проявляют несколько процентов таких кристаллов.

Статистика оказалась еще более разительной в случае моноклинной и триклинной сингоний — по крайней мере, одна треть таких (косоугольных) кристаллов сокращается по определенным направлениям при нагревании, т.е. отрицательное линейное термическое расширение косоугольных кристаллов является не исключением, а скорее нормой.

При анализе статистических данных бросается в глаза резкий скачок между ромбическими и мо-

ноклинными кристаллами. Почему в симметричной цепочке кристаллов по мере понижения их симметрии: кубические, гексагональные, тетрагональные, тригональные, ромбические, моноклинные, триклинные — доля веществ, проявляющих линейное сжатие при нагревании, на порядок повышается именно при переходе от ромбических кристаллов к моноклинным?

Ключом к разгадке является то, что наличие этого скачка коррелирует с появлением углов ячейки (углов между координатными осями), не фиксированных симметрией: одного угла в моноклинных кристаллах и всех трех — в триклинных.

*Сдвиговые деформации* резко анизотропны по своей природе. По сути, сдвиг — это шарнир (термин введен А. Слейтом [17]). Если угол шарнира увеличивается, то смежный ему угол должен уменьшаться (рис. 6). Тепловое расширение частично компенсирует эту анизотропию. Тем не менее термические сдвиги часто сопровождаются отрицательным тепловым расширением. Подробному анализу роли шарниров в термическом расширении кристаллических веществ посвящены работы [17–19].

Симметричная статистика отрицательного термического расширения, которое проявляют многие косоугольные кристаллы, делает сдвиговые деформации кристаллической решетки наиболее яркими и привлекательными примерами шарниров.

Остается добавить, что наличие в кристалле не фиксированных симметрией углов между координатными осями позволяет этим углам при повышении температуры претерпевать изменения в сторону повышения симметрии кристалла, т.е. в сторону углов  $90^\circ$  или  $120^\circ$  [5, 8]. Частое проявление отрицательного линейного термического расширения такими косоугольными кристаллами, как многие полевые шпаты, пироксены, амфиболы, слоистые силикаты и т.п., является следствием повышения симметрии вещества с ростом температуры.

Учение о сдвигах [5, 8] может плодотворно использоваться не только при описании термического расширения веществ, но также в случае барических, химических (композиционных), электрических, магнитных и иных видов деформаций кристаллической структуры.

Удивительно, но деформации структуры бадделеита, вызванные изоморфным замещением Zr—Ce, оказались в общих чертах подобными термическим деформациям минерала. Это послужило основанием для обобщения: *повышение температуры деформирует кристаллическую структуру существенно ионного соединения в общих чертах подобно понижению гидростатического давления или замещению меньших атомов большими* [8, 14]. Может быть, впервые к хорошо известному подо-

бию (точнее, антиподобию) термических и барических деформаций было добавлено нередко проявляющееся подобие им химических (композиционных) деформаций.

### ТЕНДЕНЦИЯ ИЛИ ЗАКОН?

Говоря о повышении симметрии кристаллов с температурой, принято называть эту концепцию тенденцией, поскольку известно значительное количество исключений из нее. Закон же не должен иметь исключений.

Примером может быть закон всемирного тяготения. Все тела притягивают друг друга в соответствии со своей массой. Но действительно ли тяготение не имеет исключений? Ведь птица во время полета не падает на землю. И сверхпроводник зависает над сильным магнитом.

Представления о природе зависят от уровня знаний. Вероятно, наш далекий предок, зная он о земном притяжении, назвал бы парящую птицу исключением, но нам известно, что птица во время полета опирается на воздух — своеобразную “воздушную подушку”. А сверхпроводник лежит на “магнитной подушке”.

Не происходит ли нечто подобное и с симметрией при изменении температуры? Ведь повышение температуры — это возрастание теплового движения, оно характерно для всех веществ при всех температурах. Так почему же существуют исключения из концепции повышения симметрии вещества с ростом температуры? А может быть, как и в случае с законом всемирного тяготения, мы чего-то пока не учитываем. Природные процессы, как правило, являются многопараметрическими. И если эти процессы анализируются в однопараметрическом приближении, то существует риск упустить что-либо из вида и воспринять некий факт как исключение. Приняв во внимание дополнительные обстоятельства, это исключение можно устранить.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОБОБЩЕННАЯ КОНЦЕПЦИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЫШЕНИЯ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА

Первоначально тенденция термического повышения симметрии кристаллических веществ создавалась на основе экспериментальных данных о полиморфных превращениях. Тридцать лет назад автором данной работы было обращено внимание на причастность к этой концепции термического расширения, которому подвергаются полиморфные модификации между точками превращений.

И хотя термическое расширение каждой модификации не сопровождается изменением симметрии, ее кристаллическая структура преобразу-

ется, как правило, в направлении повышения симметрии.

Добавление к данной концепции помимо полиморфных превращений термического расширения обобщает эту зависимость на всю ось температуры, чему и посвящена настоящая статья.

В общих чертах эти взгляды сформулированы на основе экспериментальных данных по тепловому расширению нескольких низкосимметричных кристаллов [14]. Затем обобщения проверялись с использованием сведений о термических деформациях десятков таких фаз [5, 6]. Далее последовали экспериментальные исследования термических деформаций сотен веществ, в результате чего последние четверть двадцатого века и первое десятилетие текущего столетия явились периодом проверки, подтверждения и развития учения о температурной зависимости симметрии вещества [7–10, 12, 13, 15–20]. Изложенная работа является первой публикацией на эту тему.

Термин “термическая деформация” обладает широкой общностью и допускает понимание деформации структуры как в пределах одной исходной симметрии (термическое расширение), так и с изменением симметрии (полиморфное превращение).

Симметрия повышается при нагревании и некристаллической материи. Хорошо известно, что высшая симметрия (бесконечное количество осей симметрии бесконечного порядка) присуща плазме, которая может быть получена при нагревании любого вещества до сверхвысоких температур.

Дается обобщенная формулировка концепции повышения симметрии вещества с ростом температуры. По сути, это третий принцип термического расширения [6]. Комментарии к данной концепции приведены ранее.

Симметрия вещества обычно повышается с ростом температуры:

*возрастает вибрационная симметрия атомов и молекул →*

*структура преобразуется в направлении повышения ее симметрии →*

*образуется более симметричная высокотемпературная модификация.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Physical Constants / Ed. Clark P., Jr. (Geological Society of America, New Haven, 1966). 543 p.
2. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 978.
3. Filatov S.K. // Kristall und Technik 1971. В. 6. S. 777.
4. Белоусов Р.И., Филатов С.К. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 377.

5. *Филатов С.К.* // Записки Всесоюз. минерал. о-ва. 1982. Т. 111. С. 674.
6. *Филатов С.К.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 369.
7. *Hazen R.M., Finger L.W.* Comparative crystal chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 231 p.
8. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
9. *Филатов С.К., Полякова И.Г., Гайковой А.Г., Каменцев И.Е.* // Кристаллография. 1982. Т. 27. С. 624.
10. *Кондратьева И.А., Филатов С.К., Андрианова Л.В., Коровкин А.М.* // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. С. 1710.
11. *Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А.* // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 804.
12. *Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Фундаментский В.С. и др.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 26.
13. *Filatov S.K., Andrianova L.V., Bubnova R.S.* // Cryst. Res. Technol. 1984. V. 19. P. 563.
14. *Филатов С.К.* // Кристаллография и кристаллохимия. Т. 2. Под ред. Франк-Каменецкого В.А. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. С. 5.
15. *Filatov S.K., Hazen R.M.* // Advanced Mineralogy. V. 1. /Ed. Marfunin A. Berlin: Springer-Verlag, 1994. P. 76.
16. *Hazen R.M., Downs R.T.* High-Temperature and High-Pressure crystal chemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. V. 41 (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2000). 596 p.
17. *Sleight A.W.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. P. 2854.
18. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука, 2008. 760 с.
19. *Filatov S.K.* // Phys. Status Solidi. B. 2008. V. 245. P. 2490.
20. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. СПб: Изд-во журнала "Нева", 2002. 352 с.