

Я. О. Шабловский

ПОЛИМОРФИЗМ СТРУКТУРЫ
И АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Гомель
ГГТУ им. П. О. Сухого
2009

УДК 548.33

Шабловский, Я. О. Полиморфизм структуры и анизотропия свойств кристаллических фаз / Я. О. Шабловский. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2009. – 192 с. : ил. – ISBN 978-985-420-816-9.

Книга посвящена термодинамическим и структурным аспектам полиморфизма и является первой в отечественной литературе попыткой монографического освещения этого фундаментального феномена кристаллохимии.

Изложение основано на концепции ранговой ферроичности полиморфных структур. Дано термодинамическое описание закономерностей полиморфизма полярных кристаллов. Представлены общие кристаллохимические и термодинамические закономерности полиморфизма неполярных кристаллов. Детально проанализированы различные аспекты влияния полиморфизма на оптическую и акустическую анизотропию кристаллов. Изложена термодинамическая теория фазовых равновесий в поликристаллических системах. Основное содержание монографии составляют результаты собственных исследований автора.

Книга рассчитана на широкий круг научных и инженерно-технических работников – всех, кто тем или иным образом связан с изучением и практическим применением кристаллических материалов.

Табл. 21, ил. 32, список лит. – 200 назв.

Рецензенты: член-корреспондент НАН Беларуси *А. Н. Сердюков*;
доктор химических наук *Н. И. Егоренков*

*Рекомендовано к изданию Советом ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 7 от 16.03.2009 г.)*

ISBN 978-985-420-816-9

© Шабловский Я. О., 2009

© Оформление. Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», 2009

Научное издание

Шабловский Ярослав Олегович

ПОЛИМОРФИЗМ СТРУКТУРЫ И АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Монография

Редакторы: *Н. И. Жукова,*
М. В. Аникеенко
Компьютерная верстка *Н. Б. Козловская*

Подписано в печать 09.07.09.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Ризография. Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 8,9.
Тираж 100 экз. Заказ № 773/231.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Издательский центр учреждения образования
«Гомельский государственный технический университет
имени П. О. Сухого».

ЛИ № 02330/0549424 от 08.04.2009 г.
246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.

Оглавление

Предисловие.....	5
Перечень сокращений и основных обозначений.....	8
Глава 1. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ.....	11
1.1. Предварительные замечания.....	11
1.2. Кристаллические структуры и симметрия.....	19
1.3. Энантиотропный полиморфизм.....	26
1.3.1. Классификация энантиотропного полиморфизма.....	26
1.3.2. Ферроики.....	31
1.4. Монотропный полиморфизм и смежные явления.....	33
Глава 2. ПОЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ.....	38
2.1. Общие свойства полярных кристаллических структур.....	38
2.2. Низкотемпературная поляризация кристаллов.....	40
2.2.1. Гипотеза низкотемпературной псевдосимметрии.....	40
2.2.2. Моногидрат сульфата лития.....	45
2.2.3. Ниобат и танталат лития.....	46
2.3. Поляризация ферроиков.....	48
2.4. Электроиндуцированная стереоизомерия глициновых клатратов.....	52
2.5. Взаимная корреляция свойств полярных кристаллов.....	60
Глава 3. НЕПОЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ.....	67
3.1. неполярные кристаллы как ферроики различных рангов.....	67
3.2. Структурные аспекты полиморфизма неполярных кристаллов.....	69
Глава 4. ОПТИЧЕСКАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ.....	81
4.1. Оптическая гиротропия.....	81
4.1.1. Кристаллография оптической гиротропии.....	81

4.1.2. Индуцированная оптическая гиротропия	83
4.1.3. Нормальная оптическая гиротропия	87
4.1.4. Сдвиговая оптическая гиротропия	92
4.2. Фоторефракция	96
4.3. Акустическая анизотропия	108
4.3.1. Акустическая активность кристаллов	108
4.3.2. Коническая рефракция акустических волн	121
4.4. Тензоры оптической и акустической анизотропии	124
Глава 5. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ	157
5.1. Влияние дисперсности на фазовые равновесия	157
5.2. Критические и закритические равновесия в концентрированных растворах	166
Литература	179

*Моим родителям Галине Ивановне
и Олегу Никифоровичу Шадловским
посвящается эта книга*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полиморфизм представляет собой одно из трёх основных кристаллохимических явлений (наряду с изоморфизмом и морфотропией). Однако в современных условиях, когда успех на рынке высоких технологий в значительной степени определяется внедрением новых функциональных материалов и оптимизацией сочетаний их характеристик, это явление имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение.

С одной стороны, все кристаллические материалы, применяемые в электронной и лазерной технике, пьезотехнике, оптическом, акусто-электронном и медицинском приборостроении, полиморфны. С другой стороны, очевидной альтернативой синтезу новых материалов является повышение эффективности и расширение областей применения имеющихся материалов. Именно такую возможность обеспечивает полиморфизм кристаллов, структурные модификации которых иногда различаются так же значительно, как и кристаллы разных соединений.

Структурное модифицирование представляет собой весомое дополнение основного (синтетического) пути получения функциональных материалов. Способность материала испытывать при определённых условиях полиморфное превращение служит предпосылкой экстремально высокой чувствительности свойств этого материала к изменению внешних условий, что позволяет создать на его основе высокочувствительные датчики, высокоэффективные преобразователи сигналов и т. п. Кроме того, существование нескольких структурных модификаций одного и того же материала в ряде случаев способ-

но избавиться от необходимости поиска путей синтеза новых материалов с требуемыми свойствами.

В силу названных обстоятельств актуальность проблемы полиморфизма кристаллических структур очевидна. Вместе с тем, в монографической литературе с достаточной полнотой пока представлен только полиморфизм органических кристаллов. В частности, ряд фундаментальных и прикладных аспектов этой проблемы недавно осветил М. Кайра в 198-м томе выпускаемой издательством Springer серии «Topics in Current Chemistry». Отдельного упоминания заслуживает выдержавшая два издания книга Дж. Бернштейна «Полиморфизм молекулярных кристаллов», выпущенная издательством Oxford University Press (в 2007 г. в издательстве «Наука» вышел русский перевод первого издания этой книги). В то же время, объём имеющейся литературы по неорганической кристаллохимии полиморфизма весьма ограничен. Основным руководством в этой области химии остаётся монография С. К. Филатова «Высокотемпературная кристаллохимия», вышедшая в 1990 г. в издательстве «Недра» и имеющая экспериментальную направленность. Предлагаемая монография посвящена теоретическому исследованию закономерностей полиморфизма в свете его влияния на физико-химические свойства неорганических кристаллов и основана на результатах собственных исследований автора [1]–[10].

Первая глава книги предваряет изложение этих результатов и знакомит с фундаментальными положениями кристаллохимии полиморфных структур и общими закономерностями полиморфизма. В этой главе дан краткий исторический обзор исследований этого явления и проанализированы его альтернативные концепции. Здесь же поясняется применяемая автором классификация структурных фаз и их взаимопревращений (концепция ранговой ферроичности), поскольку в существующей теории полиморфизма пока нет общепринятой классификации.

Изложение оригинальных результатов начинается с рассмотрения наиболее распространённого и наиболее изученного экспериментаторами случая – полиморфизма полярных кристаллов, которым посвящена вторая глава. В ней анализируются качественные и количественные закономерности пироэлектрического эффекта – основного проявления полярности кристаллической структуры. Наряду с традиционно изучаемой областью полиморфного перехода «полярная НСМ → неполярная ВСМ», в этой главе детально исследовано крайне мало изученное низкотемпературное пироэлектричество. Помимо этого, отдельно рассмотрено

весьма любопытное проявление полиморфизма полярных структур – электроиндуцированная стереоизомерия.

Третья глава посвящена полиморфным кристаллам, которые при своих структурных превращениях остаются неполярными. Такие переходы мало изучены экспериментально и почти не изучались теоретически. По этой причине в данной главе, в отличие от остальных, основное внимание уделено не термодинамическим, а структурным закономерностям полиморфизма.

В четвёртой главе рассмотрено влияние полиморфизма на «структурно-чувствительные» эффекты – оптическую и акустическую гиротропию, фоторефракцию и коническую рефракцию акустических волн. При этом для удобства читателя таблицы кристаллографических тензоров оптической и акустической анизотропии, задействованных в изложении основного содержания главы, сведены воедино и представлены в виде заключительного раздела данной главы.

Во второй, третьей и четвёртой главах настоящей монографии структурные модификации подразумеваются монокристаллическими. В заключительной пятой главе рассмотрено поликристаллическое (дисперсно-кристаллическое) состояние твёрдых фаз и предложена термодинамическая теория фазовых равновесий полиморфных дисперсно-кристаллических систем.

Появление этой книги стало возможным благодаря финансовой и организационной поддержке ректората Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. Автор также чрезвычайно признателен рецензентам члену-корреспонденту НАНБ профессору А. Н. Сердюкову и доктору химических наук профессору Н. И. Егоренкову, советы и замечания которых были учтены в окончательном варианте рукописи книги.

Перечень сокращений и основных обозначений

- ВСМ** – высокосимметричная модификация
НСМ – низкосимметричная модификация
КДФ – дигидрофосфат калия KH_2PO_4
КДФ – кристалл дисперсной фазы
КСЭ – ключевой структурный элемент
КТ – критическая точка
МГ – магнитогирация
НЛ – ниобат лития LiNbO_3
ПАСЭ – пироактивный структурный элемент
ПВА – пространственно-временная асимметрия
ТЛ – танталат лития LiTaO_3
ТТКН – тетрагидрат тартрата калия-натрия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
УГТ – уравнение Гиббса-Томсона
ФРЭ – фоторефрактивный эффект
ЭСГ – электрострикционная гиротропия
b – тензор линейной электрогирации (симметризованный)
B – тензор квадратичной электрогирации (симметризованный)
 c_n ($n = 1, 2, 3$) – кристаллографическая ось
 c – жёсткость
 C_p – изобарная теплоёмкость
 C_V – изохорная теплоёмкость
 D – детерминант устойчивости
 \mathbf{D} – вектор электрической индукции
 \tilde{e} – связанный заряд структурной ячейки
 E – напряжённость статического электрического поля

- \tilde{E} – напряжённость электрического поля световой волны
 \mathcal{G}^* – группа симметрии ВСМ
 \mathcal{U} – группа симметрии НСМ
 g – симметричная часть псевдотензора гирации
 G – псевдотензор гирации
 \hbar – постоянная Планка
 \mathbf{H} – напряженность магнитного поля
 \mathbf{I} – единичный тензор Леви-Чивита
 Γ и Γ^* – множества инвариантов групп \mathcal{U} и \mathcal{G}^*
 \dot{M} – аксиальный вектор момента кручения
 n – единичный вектор волновой нормали
 p – изотропное (гидростатическое) давление
 P – поляризация
 q – параметр перехода
 Q – термодинамически сопряжённая параметру q обобщённая сила
 r – характерный размер микрокристалла
 s – сдвиговая сжимаемость
 S – энтропия
 t – время
 T – температура
 u – сдвиговая деформация
 V – молярный объём
 x – механическая деформация
 X – механическое напряжение
 y – обобщённая термодинамическая координата
 Y – обобщённая термодинамическая сила
 α – тензор коэффициентов линейного теплового расширения

β – объёмная сжимаемость

ω – частота внешнего воздействия

ω_0 – собственная частота колебаний

γ – тензор линейной электрогирации (не симметризованный)

Γ – тензор квадратичной электрогирации (не симметризованный)

φ – термодинамический потенциал

χ – поляризуемость

Ψ – пьезокоэффициент

Прочие обозначения разъясняются непосредственно в тексте.

ГЛАВА 1

ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Предварительные замечания

Полиморфизм – это способность вещества существовать в нескольких модификациях, различающихся своей структурой. Полиморфизм свойственен твёрдым фазам всех соединений и большинства химических элементов. При этом понятие полиморфизма не распространяется на аллотропные формы неметаллов, различающиеся числом атомов в молекуле, поскольку полиморфным (структурным) модификациям по определению соответствует одна и та же химическая формула.

Каждая из полиморфных модификаций устойчива в некотором интервале температур и давлений, так что одна модификация может переходить в другую. Если это полиморфное превращение осуществляется в обоих направлениях, то его называют энантиотропным. Если же одна из модификаций термодинамически неустойчива при всех температурах ниже точки плавления либо возгонки, то возможен только монотропный (односторонний) полиморфный переход – из метастабильной формы в стабильную.

При обсуждении полиморфизма твёрдых фаз следует различать молекулярный и кристаллический полиморфизм. Молекулярный полиморфизм представляет собой особую разновидность изомерии: в твёрдом состоянии у веществ с достаточно сложными молекулами могут оказаться устойчивыми даже те конформации, которые являются заведомо неустойчивыми в жидком и парообразном состоянии. Такая возможность существует только у молекулярных кристаллов. В отличие от них, для атомных, ионных и ковалентных кристаллов определяющим фактором полиморфного превращения является перестройка кристаллической решётки. Именно наличие у твёрдой фазы вещества альтернативных кристаллических решёток и составляет сущность кристаллического полиморфизма.

Полиморфизм необходимо учитывать во всех случаях, когда речь идёт о получении, хранении и применении кристаллического вещества с определёнными физико-химическими свойствами, а следовательно,

имеющего строго определённую структуру. Полиморфные модификации могут различаться так же значительно, как и кристаллы разных соединений. При этом существенно различными оказываются не только физические свойства полиморфов, но и их химическая, биохимическая и каталитическая активность, растворимость и т. д. Например, красная (моноклинная) модификация селена взаимодействует с водой уже при 50 °С, тогда как серый (гексагональный) селен не взаимодействует даже с кипящей водой. Другой пример – оксид железа (III), γ -модификация которого обладает уникальной биохимической активностью.

Взаимосвязь полиморфизма и химической активности проявляется также в повышении реакционной способности твёрдых тел по мере приближения к точке полиморфного превращения. Ярким примером тому могут служить реакции взаимодействия оксидов щёлочноземельных металлов с нитратом серебра (I), скорости которых резко возрастают вблизи точки полиморфного превращения AgNO_3 (160 °С), а также самодиффузия свинца в метасиликате свинца (II), заметно усиливающаяся вблизи точки полиморфного превращения PbSiO_3 (585 °С).

Важно подчеркнуть, что отмеченные различия проявляются только в кристаллическом состоянии: расплавы и пары полиморфных модификаций соединения идентичны как в химическом, так и в физическом отношении.

Явление полиморфизма открыл М.-Г. Клапрот, в 1798 г. установивший идентичность химического состава двух различных минералов карбоната кальция – арагонита и кальцита. Независимое исследование монокристаллического CaCO_3 [11], проведённое несколькими годами позже, подтвердило вывод о том, что одни и те же элементы, взятые в одних и тех же соотношениях, могут образовывать соединения, отличающиеся своими свойствами. Однако фундаментальным кристаллохимическим явлением полиморфизм был признан лишь после классического исследования Э. Мичерлиха [12], доказавшего, что химические соединения могут существовать в нескольких кристаллических формах, и предложившего термин «полиморфизм». Позднее удалось наблюдать полиморфные превращения нитрата калия, йодида ртути, олова, серы и фосфора. Число известных полиморфных веществ быстро возрастало, убеждая химиков в том, что полиморфизм представляет собой распространённое явление, характерное для большинства кристаллических веществ. Руководствуясь этим, О. Леман в 1877 г. предложил первую классификацию проявлений полиморфизма [13]. Введённое им разделение структурных превращений на энантиотропные и монотропные

(см. выше) применяется до сих пор. Однако первоначальные результаты такой классификации резко отличались от современного подхода, поскольку до конца XIX в. исследования полиморфных переходов проводились только при атмосферном давлении. С развитием техники высоких давлений ранние представления о границах устойчивости структурных модификаций были пересмотрены, а в арсенале физической химии появились фазовые диаграммы [14], [15].

В конце XIX – начале XX века сформировалось представление о полиморфных превращениях как о структурных изменениях [16], [17]. В настоящее время общепринято, что кристаллические фазы состоят из повторяющихся в пространстве групп атомов. Эти группы представляют собой молекулы либо координационные группировки атомов; в твёрдых фазах наиболее простого строения образуется непрерывная упаковка отдельных атомов. С абстрактной точки зрения для любого химического соединения имеется бесконечно большое число способов периодического распределения его атомов в кристалле: от закономерного размещения атомов в один ряд до такого способа их упаковки, при котором они будут занимать минимум пространства. Каждое такое распределение можно рассматривать как одну из мыслимых полиморфных модификаций данного соединения. При абсолютном нуле наиболее устойчивой будет модификация с наименьшей энергией конфигурации. По мере повышения температуры будут реализовываться не все абстрактно возможные способы распределения атомов, а лишь немногие из них. Другими словами, при повышении температуры кристаллическое вещество проходит не через все возможные состояния с возрастающей энергией конфигурации, а только через некоторые дискретные состояния; промежуточные состояния являются запрещёнными.

К такому же заключению можно прийти и из других соображений. Очевидно, что разные виды колебаний атомных группировок обладают различной «возбудимостью». Если бы в каждой из возможных структур были допустимы все виды колебаний, полиморфизма не существовало бы, поскольку в структуре с минимальной энергией конфигурации всегда могли бы совершаться колебания с максимальной способностью к аккумуляции тепла. Такая структура имела бы минимальную свободную энергию при всех температурах. В действительности характер колебаний атомной группировки определяется симметрией ее окружения, так что для данной структуры разрешенными являются лишь строго определенные виды колебаний. Поэтому лишь немногие из абстрактно возможных структур какого-либо соединения реализуются на опыте.

По мере повышения температуры увеличивается амплитуда тепловых колебаний, все больше и больше растягивающих связи в структуре. Но прежде чем наступит полное разрушение связей при плавлении, может произойти следующее. Если существует другая структура с симметрией, допускающей тепловые колебания с более высокой энергией при меньших растяжениях связей, то в неё будет стремиться перейти первоначальная структура. Новая структура, возникающая при полиморфном превращении с повышением температуры, может по-разному соотноситься с исходной структурой.

Прежде всего, может сохраниться первоначальный тип атомной координации: атомные группировки переориентируются в структуре таким образом, чтобы могли возникнуть колебания с более высокой «энергоемкостью» при меньших деформациях связей. Это означает такой вариант изменения симметрии распределения атомных групп в пространстве, который сопровождается изменением симметрии колебаний этих групп. При этом изменения происходят не в первой координационной сфере (т. е. в связях внутри атомной группы), а лишь во второй (в связях между группами).

Наряду с этим, возможны превращения, сопровождающиеся разрушением первоначальных атомных группировок и возникновением новых, которые опять-таки должны обладать большей «энергоемкостью» при меньших растяжениях связей.

При полиморфных превращениях, обусловленных изменением давления, следует дополнительно учитывать энергию, затрачиваемую на изменение объема. Температура и давление действуют в противоположных направлениях: повышение температуры приводит к «разрыхлению» структуры, а увеличение давления – к её уплотнению. Уменьшение объема должно компенсироваться повышением внутренней энергии и (или) уменьшением энтропии: структура сжимается за счет более высокой координации в первой или второй сфере, а уменьшение энтропии обеспечивается увеличением степени упорядоченности структуры. Упомянем несколько классических примеров.

Кальцит при увеличении давления переходит в арагонит; координационное число атомов Са при этом возрастает с 6 до 9. Именно при повышенном давлении удалось превратить графит в алмаз; в этом случае координационное число углерода увеличивается с 3 до 4. Переход высокотемпературного β -кварца в низкотемпературный α -кварц сопровождается уменьшением разупорядочения и, следовательно, снижением энтропии.

Высокотемпературные модификации обычно обладают более симметричной структурой, нежели низкотемпературные, хотя имеются и единичные нарушения этой закономерности. Названная тенденция объясняется следующим образом. Для высокой симметрии точечной группы необходимо наличие в пространственной группе частных положений с высокой симметрией. Характер колебаний атомных комплексов, занимающих высокосимметричные позиции, также должен подчиняться соответствующей симметрии. Такие высокосимметричные колебания сопровождаются растяжением и сжатием атомных группировок, поэтому напряжения одновременно возникают во всех связях между атомами. Подобные колебания характеризуются высокой частотой и большой «энергоемкостью» в отличие от колебаний, при которых основные напряжения испытывают лишь отдельные связи. Таким образом, поскольку высокие температуры вызывают колебания атомных группировок большой «энергоемкости», они приводят к образованию новой структуры с более высокой симметрией.

Тепловое вращение молекул повышает симметрию решётки. Строго говоря, вращаясь, молекулы прежде всего повышают собственную симметрию. Однако возрастание теплового движения асимметричных атомов и молекул при повышении температуры нивелирует индивидуальные особенности их строения в разных направлениях, т. е. повышает симметрию структуры кристалла в целом.

Типичный пример – нормальные парафины C_nH_{2n+2} , молекулы которых имеют форму плоских зигзагообразных цепей из атомов углерода, а оси молекул параллельны между собой. Структуры парафинов с нечётными значениями n принадлежат к ромбической сингонии, с чётными – к триклинной и моноклинной. При повышении температуры зигзагообразные молекулы раскачиваются вокруг своих осей с возрастающей амплитудой, достигая при некоторой (различной для разных n) температуре полного вращения. Структура при этом становится плотной упаковкой цилиндров, её симметрия повышается до гексагональной.

Другая общая тенденция заключается в понижении координации при высоких температурах. Высокотемпературные модификации имеют более высокую энтропию, что облегчает тепловое движение атомов. Такое «разрыхление» структуры приводит к тому, что высокотемпературные формы, как правило, имеют меньшую плотность, чем низкотемпературные. Существенно, что тенденция к понижению координационного числа при повышении температуры характерна не только для полиморфизма, но и для случаев, сопровождающихся изменением химического состава. Если

для какого-либо атома возможны различные координации, то общей закономерностью является её понижение в кристаллах, образующихся при повышенных температурах. В целом, свободная энергия обычно минимальна при высокой координации и низких температурах, а также при низкой координации и высоких температурах.

В самом деле, атомы с низкой координацией свободно «болтаются» в большем объёме и потому обладают большой энтропией. Однако в некоторых случаях «рыхлость» структуры и большая подвижность некоторых структурных единиц обуславливают явления, заметно выделяющиеся из общего ряда. Ярким примером тому служит пирониобат кадмия $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Остов решётки этого кристалла, образованный октаэдрами Nb_2O_6 , является чрезвычайно жёстким. В то же время, тетраэдры OSd_4 обладают исключительно высокой подвижностью и способны не только различным образом поворачиваться вокруг иона кислорода в центре тетраэдра, но и различным образом сдвигаться относительно остова. Как следствие, пирониобат кадмия обладает настолько сложной фазовой диаграммой, что до настоящего времени точно не установлено даже число полиморфных превращений, которые способен испытывать этот кристалл.

Разные полиморфные переходы могут происходить с различными скоростями, начиная от почти мгновенных переходов и заканчивая бесконечно медленными. Высокотемпературные модификации часто существуют ниже температуры перехода; низкотемпературные, как правило, не могут существовать выше температуры перехода. Причина заключается в кинетике превращения. При переохлаждении фазы её внутренняя энергия уменьшается. Соответственно, снижается доля атомов, способных преодолеть энергетический барьер превращения, поэтому процесс полиморфного перехода может длиться долго, а фаза может длительно оставаться в метастабильном состоянии. При перегреве энергия модификации возрастает, увеличивается доля атомов, преодолевающих барьер превращения, и фаза быстро исчезает.

Зависимость скорости полиморфного превращения от температуры обычно затрудняет точное определение положения линии равновесия при низких температурах. Вместе с тем, низкие скорости переходов иногда весьма «полезны», т. к. многие фазы, устойчивые лишь при высоких температурах, обладают ценными свойствами, нужными для практических целей (при комнатной температуре). В таких случаях материал часто удаётся получить с помощью быстрого охлаждения (заковки) от тех высоких температур, при которых нужна модификация стабильна. При этом материал резко охлаждается до температур

значительно ниже точки плавления, и скорость перехода в устойчивую фазу становится пренебрежимо малой, так что желаемая фаза сохраняется при комнатной температуре неограниченно долго несмотря на свою термодинамическую нестабильность.

Наряду с этим, при исследовании полиморфных переходов или при кристаллизации твёрдых тел из расплавов или растворов желательно избежать явлений замедления превращения, приводящих к образованию метастабильных фаз. Когда твёрдое тело кристаллизуется из изотропной фазы (расплава или раствора), первой образуется наименее устойчивая фаза, которая по величине свободной энергии наиболее близка к изотропной фазе. В таких случаях переход можно ускорить механическим воздействием (взбалтыванием или царапанием) либо путём добавления небольших количеств твёрдой фазы, которую желательно получить.

На скорость переходов особенно существенно влияет присутствие других веществ. Так, добавление жидкости, растворяющей обе формы, обычно ускоряет превращение. В точке перехода растворимость обеих форм равна, но при какой-либо другой температуре более устойчивая форма обладает меньшей растворимостью, чем менее устойчивая. Поэтому к моменту, когда раствор насыщается нестабильной формой, он является уже пересыщенным по отношению к устойчивой форме, которая и выпадает в осадок.

Примесь может сближать структуру как с низкотемпературной, так и с высокотемпературной модификациями, поэтому примеси в некоторых случаях оказывают стабилизирующее воздействие на метастабильные формы, снижая скорость перехода, а в других, наоборот, ускоряют превращение. Так, кубическую форму чистого оксида железа Fe_2O_3 , переходящую в ромбоэдрическую при 300°C , можно сделать устойчивой вплоть до 800°C с помощью добавки незначительных количеств феррита натрия. В то же время, переход белого фосфора в красный ускоряется при добавлении небольшого количества йода.

В целом, скорость полиморфного превращения зависит от величины энергетического барьера, препятствующего переходу. А поскольку для превращения необходима некоторая энергия активации, скорость превращения зависит от числа атомов, которые при данной температуре обладают энергией, превышающей энергию активации. Для того, чтобы одна фаза могла перейти в другую, некоторые атомы, прежде чем они займут новые равновесные положения, должны преодолеть разделяющий эти фазы «горб» на кривой потенциала. Переход через энергетиче-

ский барьер обеспечивается термическим возбуждением, поэтому, если барьер очень высок, а температура мала, скорость перехода будет ничтожной. В свою очередь, модификация продолжает существовать за пределами области своей устойчивости до тех пор, пока скорость превращения ничтожно мала.

Идейная основа изложенной выше эмпирической теории полиморфизма была разработана ещё в первой половине прошлого века [18], [19]. Тогда же зародился и альтернативный подход, впоследствии существенно развитый С. К. Филатовым [20].

Теория С. К. Филатова опирается на классическую концепцию В. М. Гольдшмидта [21], рассматривавшего полиморфизм как автоморфотропию. Выдвигая представление об автоморфотропной природе полиморфизма, В. М. Гольдшмидт руководствовался известной возможностью скачкообразного (морфотропного) изменения структуры изоморфной смеси при достижении некоторого предельного долевого соотношения компонентов и притом стремился лишней раз подчеркнуть триединую природу фундаментальных кристаллохимических категорий – полиморфизма, морфотропии и изоморфизма. Бесспорно, что полиморфные превращения, морфотропные перестройки и изоморфные замещения связаны с «одними и теми же» изменениями относительных размеров атомных группировок, направленности связей и т. п., которые, в свою очередь, вызываются изменениями температуры, давления, химического состава, а также совместным воздействием этих факторов. Однако это очевидное положение не имеет какой-либо предсказательной силы. Сведение же полиморфизма к частному случаю морфотропии неправомерно хотя бы потому, что такое истолкование исключает полиморфизм простых веществ, не говоря уже о разграничении полиморфизма и политипизма.

Несмотря на это, С. К. Филатов активно развивал представления В. М. Гольдшмидта, рассматривая полиморфное превращение как завершающую стадию термоиндуцированной деформации структуры, т. е. как частный (предельный) случай этой деформации. В контексте кристаллогенезиса, где преобладают монотропные превращения фаз переменного состава при постоянном давлении, упомянутый «термодеформационный» подход допустим. В целом же идея низведения полиморфизма в разряд вторичных эффектов представляется неплодотворной.

В противовес сугубо качественному истолкованию структурных превращений в духе [18]–[21] И. И. Новиков недавно предложил тер-

модинамическую теорию таких превращений [22]. Появление монографии [22] стало важной вехой в развитии термодинамики фазовых равновесий. Однако упомянутый подход представляет собой видоизменение классической теории критических явлений в жидкостях и потому даёт «изотропное» описание структурных переходов.

Более корректная с точки зрения кристаллохимии теория полиморфизма принадлежит А. И. Русанову. Развитый им в середине прошлого века термодинамический подход [23] учитывает в явном виде не только анизотропию структурных фаз и анизотропию внешнего механического напряжения, индуцирующего их взаимопревращения, но и поверхностные явления на границе раздела фаз. Такой комбинированный подход особенно плодотворен при рассмотрении полиморфных превращений в дисперсно-кристаллических системах (см. главу 5).

1.2. Кристаллические структуры и симметрия

Кристалл представляет собой совокупность структурных единиц (ионов либо молекул), расположенных в пространстве с трёхмерной периодической закономерностью. Это означает, что положение структурной единицы можно задать вектором $a = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3$, где n_1 , n_2 и n_3 – некоторые числа, a_1 , a_2 и a_3 – векторы основных трансляций, соответствующих периодам идентичности пространственных положений структурных единиц.

Реальным кристаллическим структурам ставят в соответствие трёхмерные решётки, которые в кристаллохимии принято разделять на 14 типов Браве. Тип решётки определяется параллелепипедом повторяемости, построенным на трёх векторах основных трансляций. В простейшем случае (n_1, n_2, n_3 – целые) структурные единицы располагаются в вершинах параллелепипеда повторяемости. Такие решётки называют примитивными. В общем случае структурные единицы располагаются не только в вершинах этого параллелепипеда, но и занимают также центрированные положения на его гранях и (или) в его объёме, образуя соответственно гранецентрированные и объёмноцентрированные решётки.

По определению, симметрия некоторой конфигурации есть её инвариантность относительно определённой группы преобразований [24]. В кристаллохимии, говоря о симметрии структуры кристалла, подразумевают симметрию соответствующей кристаллической решётки.

При этом различают точечную и пространственную кристаллическую симметрию.

Группа точечной симметрии всякой системы есть совокупность конечных инвариантных преобразований, оставляющих на месте хотя бы одну точку данной системы [25, с. 330–341]. При этом, наряду с преобразованиями симметрии I рода (простыми поворотами), учитывают преобразования симметрии II рода – зеркальные повороты, сопровождающиеся отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения.

Помимо конечных преобразований симметрии во внимание принимают также бесконечные (трансляционные) инвариантные преобразования. Совокупность всех движений кристаллического пространства, совмещающих его с собой, составляет группу пространственной симметрии кристалла. Принято выделять 230 таких групп. Однако кристаллические структуры распределяются по этим группам крайне неравномерно [26]. Большинство экспериментально определённых структур кристаллов охватывает примерно 100 пространственных групп. В то же время, около 80 прогнозируемых пространственных групп пока не имеют ни одного известного представителя.

Всякое движение трехмерного пространства есть сочетание трансляции с поворотом. По определению, система обладает винтовой осью симметрии r -го порядка, обозначаемой r_m , если эта система совмещается сама с собой при повороте вокруг данной оси на угол $\frac{360^\circ}{r}$ с одновременным сдвигом вдоль этой оси на расстояние $x = \frac{m}{r} a_r$, где a_r – трансляция вдоль данной оси, $0 \leq m < r$ – натуральное число.

В частном случае ($m = 0$) возможен поворот без трансляции. Тогда по определению, система обладает осью симметрии r -го порядка, если наименьший угол поворота вокруг данной оси, обеспечивающий совмещение этой системы с собой, равен $\frac{360^\circ}{r}$. Это определение распространяется не только на простые и зеркальные повороты, но и на инверсионные повороты, сопровождающиеся инверсией в воображаемом центре симметрии, находящемся на оси. Оси симметрии II рода обозначаются следующим образом: \tilde{r} – инверсионная ось r -го порядка, \tilde{r} – зеркальная ось. Зеркальные оси в настоящее время

почти не применяются; различают только простые, инверсионные и винтовые оси [27].

Обсуждаемый здесь вопрос о влиянии симметрии структуры кристалла на его свойства является составной частью более общего вопроса о роли симметрии в естествознании в целом. Общий принцип, определяющий влияние симметрии на все без исключения явления и часто называемый принципом Кюри, гласит: «Когда определённые причины вызывают определенные следствия, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях; когда в каких-либо явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах, их породивших». Существенно, что обратные утверждения неверны: следствия могут обладать более высокой симметрией, чем вызвавшие их причины.

Поскольку все свойства кристаллов определяются их строением, в применении к кристаллохимии принцип Кюри позволяет также утверждать, что все элементы симметрии структуры кристалла одновременно являются элементами симметрии любого его свойства; напротив, любая диссимметрия какого-либо свойства кристалла свидетельствует о соответствующей диссимметрии в структуре кристалла.

Последний вывод был выдвинут Нейманом [28] в качестве принципа, современная формулировка которого гласит: «Элементы симметрии любого макроскопического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла». Это означает, что группа симметрии структуры кристалла либо совпадает с группой симметрии данного свойства, либо является её подгруппой.

То, что симметрия макроскопических свойств кристалла определяется не пространственной, а точечной симметрией его структуры, представляется вполне очевидным. Однако закономерности точечной симметрии кристаллов [27] установлены на основе теории решёток [29] и в полной мере верны лишь для математической абстракции, каковой является кристаллическая решётка. Реальные кристаллические структуры представляют собой решётки, «заселённые» атомами или их группировками, поэтому симметрия таких структур должна быть ниже симметрии соответствующих решёток и лишь в исключительных случаях может совпадать с ней. Но поскольку структурные единицы кристалла

не занимают застывшие положения, а совершают тепловые колебания^{*}, макроскопическое понижение симметрии структуры, обусловленное заселением её решётки атомами, оказывается в значительной степени сглаженным: плоскости скользящего отражения становятся практически эквивалентными зеркальным плоскостям, а винтовая симметрия приближается к поворотной симметрии того же порядка. Руководствуясь этим, при рассмотрении макросвойств кристалла с известной группой пространственной симметрии структуры производят формальные замены: плоскости скользящего отражения заменяют зеркальными плоскостями, а винтовые оси – простыми осями симметрии соответствующего порядка.

Такое пренебрежение трансляционной симметрией кристаллической структуры, безусловно, противоречит математической теории решёток, постулирующей дискретное трансляционно-инвариантное пространственное расположение структурных единиц кристалла. Однако на практике это противоречие проявляется только при рассмотрении полиморфных превращений «кубическая ВСМ – гексагональная НСМ» (см. главу 3).

Отмеченное выше расхождение между реальной кристаллической структурой и её общепринятой математической моделью усугубляется разнообразными дефектами строения всякого реального кристалла. Тем не менее, на практике сильнодефектные кристаллы (в особенности, полупроводниковые) иногда «работают не хуже» слабодефектных [30].

Кристаллохимическое представление о симметрии относится к системам, состоящим из конгруэнтных частей. В то же время, математическое определение симметрии допускает проективность, когда соответственные элементы системы однородны, но не конгруэнтны. Замена требования конгруэнтности элементов системы более общим требованием их проективности легла в основу учения о гомологии кристаллов [31]. Гомологичные неконгруэнтные тела не могут быть совмещены друг с другом никаким движением пространства (в отличие от конгруэнтных), но между конфигурациями их однородных элементов существует взаимно однозначное соответствие. Вместо введённых ещё в середине XIX века 32 классов кристаллографической симметрии [32] можно различать 218 видов гомологии кристаллов,

^{*} Соответственно, рентгеноструктурный анализ даёт сведения о положениях максимумов электронной плотности, которые притом несколько отличаются от средних положений атомных ядер.

из которых 186 видов гомологии соответствуют кристаллам низших сингоний. Последнее обстоятельство позволяет более подробную классификацию кристаллов, детально учитывающую особенности низкосимметричных структур. Кроме того, идеи гомологии могут оказаться весьма плодотворными для описания строения фуллеренов [33], молекулы которых имеют «некристаллографическую» симметрию.

Альтернативный путь обобщения кристаллографической симметрии – обогащение содержания понятия конгруэнтности элементов симметричной конфигурации. Так, в дополнение к традиционно рассматриваемым преобразованиям симметрии I и II рода А. В. Шубников ввёл операцию антиотождествления, эквивалентную инверсии времени. Произведённое при этом расширение набора инвариантных кристаллографических преобразований изначально рассматривалось лишь как естественное формальное обобщение учения о симметрии [34], [35]. Однако уже через несколько лет идеи [35] были востребованы на практике и легли в основу современного подхода к описанию структуры магнитных кристаллов.

Сосуществование в монокристалле структур разной симметрии принято считать невозможным. Соответственно, изменение симметрии при структурном превращении обычно подразумевается мгновенным и охватывающим сразу весь монокристалл. В противовес этому В. К. Семенченко выдвинул гипотезу о возможности «флуктуаций симметрии» [36]. Было отмечено, что если время существования флуктуационного образования превышает время прохождения электромагнитной волны через область флуктуации, а размеры этой области сопоставимы с длиной волны, то очаги иной симметрии могут воспроизводимо проявляться при рентгенографических и даже при оптических исследованиях. К сожалению, гипотеза В. К. Семенченко осталась незамеченной большинством исследователей, как, впрочем, и подтверждающее её непосредственное наблюдение [37] перемещения границы раздела фаз по объёму кристалла в процессе его полиморфного превращения.

Анизотропия структуры кристаллов обуславливает необходимость привлечения для описания их свойств тензоров различных рангов. Тензор \mathbf{A} ранга ξ – это набор 3^ξ величин $A_{k_1 \dots k_\xi}$, преобразующихся при переходе от одних (нештрихованных) координат к другим (штрихованным) по закону $A_{i'_1 \dots i'_\xi} = c_{i'_1 k_1} \dots c_{i'_\xi k_\xi} A_{k_1 \dots k_\xi}$, где $\|c_{i'k}\|$ – матрица преобразования. Важной особенностью этих величин является то, что вид тензоров второго и высших рангов зависит не только от

симметрии структуры соответствующего кристалла, но и от внутренней симметрии самого тензора – его симметрии или антисимметрии по некоторым индексам.

Тензор называется симметричным по двум или нескольким индексам, если все его изомеры, отличающиеся друг от друга перестановкой этих индексов, равны между собой. Тензор называется антисимметричным по двум или трём индексам, если его изомеры, отличающиеся друг от друга чётной перестановкой этих индексов, равны друг другу, а нечётной – антиравны (т. е. равны по величине, но противоположны по знаку). При этом тензоры, антисимметричные более чем по трём индексам, в трёхмерном пространстве тождественно равны нулю.

Внутренняя симметрия вектора (тензора первого ранга) иногда обозначается буквой V , а внутренняя симметрия тензора ранга ξ – символом V^ξ , напоминающим о том, что компоненты тензора ранга ξ преобразуются как произведения компонент ξ векторов. Симметричный по всем индексам ранга ξ обозначается $[V^\xi]$. Так, внутренняя симметрия тензора f , характеризуемая равенством

$$f_{ikl} = f_{ilk} = f_{kli} = f_{kil} = f_{lik} = f_{lki},$$

обозначается $[V^3]$.

Если тензор ранга ξ симметричен по q индексам, его внутренняя симметрия обозначается $[V^q]V^{\xi-q}$. Например, внутренняя симметрия, характеризуемая равенством

$$d_{ikl} = d_{ilk},$$

обозначается $V[V^2]$.

Наряду с тензорами применяются псевдотензоры. Псевдотензор \mathbf{B} отличается от тензора \mathbf{A} того же ранга тем, что при переходе к новым (штрихованным) координатам его компоненты $B_{k_1 \dots k_\xi}$ дополнительно умножаются на определитель матрицы преобразования $D = \det \|c_{i'k}\|$:

$$B_{i'_1 \dots i'_\xi} = D \cdot c_{i'_1 k_1} \dots c_{i'_\xi k_\xi} B_{k_1 \dots k_\xi}.$$

Псевдотензор нулевого ранга, или псевдоскаляр, – это однокомпонентная величина ι , преобразующаяся по закону

$$\iota' = D \cdot \iota.$$

Псевдотензор первого ранга, или псевдовектор, – это аксиальный вектор $\dot{\mathbf{a}}$, компоненты которого \dot{a}_k преобразуются по закону

$$\dot{a}_{i'} = D c_{i'k} \dot{a}_k.$$

При описании внутренней симметрии псевдотензоров приставка «псевдо» обозначается ε ; так же обозначается внутренняя симметрия псевдоскаляра. Внутренняя симметрия псевдовектора (аксиального вектора) выражается символом εV , симметричного псевдотензора второго ранга – символом $\varepsilon[V^2]$ и т. д.

Антисимметричность тензоров обозначается аналогично симметричности, но не квадратными, а фигурными скобками. Например, внутренняя симметрия тензора третьего ранга, антисимметричного по первым двум индексам ($\beta_{ijk} = -\beta_{jik}$), обозначается $V\{V^2\}$ или $\{V^2\}V$, а внутренняя симметрия тензора третьего ранга, антисимметричного по всем индексам ($e_{ijk} = e_{jki} = e_{kij} = -e_{ikj} = -e_{jik} = -e_{kji}$), обозначается $\{V^3\}$. Последний тензор замечателен тем, что у него всего одна независимая компонента (псевдоскаляр). Сопоставим его с псевдотензором Леви-Чивита, который определяется условием

$$I_{lmn} = \begin{cases} 1 \text{ при } lmn = 123, 231, 312; \\ -1 \text{ при } lmn = 132, 213, 321; \\ 0 \text{ в остальных случаях.} \end{cases} \quad (1.1)$$

Имеем:

$$e_{ijk} = \hat{i} I_{ijk}, \quad \hat{i} = \frac{1}{6} I_{ijk} e_{ijk}, \quad (1.2)$$

здесь \hat{i} – единичный псевдоскаляр, равный $+1$ в правой системе координат и -1 в левой.

Псевдотензор Леви-Чивита позволяет также установить обратимое соответствие между аксиальным вектором $\dot{\mathbf{a}}$ и антисимметричным тензором второго ранга \mathbf{A} :

$$A_{mn} = -I_{lmn} \dot{a}_l, \quad \dot{a}_l = -\frac{1}{2} I_{lmn} A_{mn}. \quad (1.3)$$

Соотношения (1.2), (1.3) и им подобные называют соотношениями дуальности: антисимметричный тензор второго ранга дуален аксиальному вектору, антисимметричный тензор третьего ранга –

псевдоскаляру, а антисимметричный псевдотензор третьего ранга – скаляру.

Соотношения дуальности очень лаконично и выразительно записываются в символическом виде:

$$\{V^3\} \sim \varepsilon, \quad \{V^2\} \sim \varepsilon V. \quad (1.4)$$

Главное преимущество такой формы записи – возможность чисто формального вывода новых соотношений дуальности из уже известных. Так, умножив на ε обе части каждого из соотношений (1.4) и заметив, что $\varepsilon^2 = 1$, получим:

$$\varepsilon\{V^3\} \sim 1; \quad \varepsilon\{V^2\} \sim V,$$

т. е. антисимметричный псевдотензор третьего ранга дуален скаляру, а антисимметричный псевдотензор второго ранга дуален полярному вектору. Умножив на V обе части второго из соотношений (1.4), получим:

$$V\{V^2\} \sim \varepsilon V^2, \quad (1.5)$$

т. е. антисимметричный по двум индексам тензор третьего ранга дуален псевдотензору второго ранга (вообще говоря, несимметричному).

1.3. Энантиотропный полиморфизм

1.3.1. Классификация энантиотропного полиморфизма

Математической характеристикой кристаллической структуры является группа её пространственной симметрии. Однако математически тождественные пространственные группы могут соответствовать кристаллохимически различным структурам. Например, полученные в результате твёрдофазного синтеза кристаллы с пространственной симметрией $Fd\bar{3}m$ (гранецентрированная кубическая решётка) могут иметь структуру, сходную со структурой алмаза либо со структурой шпинели [38], [39].

Чтобы учесть принципиальные отличия такого рода, в кристаллохимии выделяют структурные типы (табл. 1.1). Руководствуясь этим, переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl часто обозначают как переход $B1-B2$. Аналогично, полиморфный переход

от структуры типа сфалерита к структуре типа вюрцита можно обозначить как переход *B3–B4*.

Количественное разграничение структурных превращений обычно производят, применяя классификацию Эренфеста [40]. Все структурные превращения являются фазовыми переходами, т. е. сопровождаются скачкообразными изменениями частных производных термодинамического потенциала. Наименьший порядок этих производных определяет род фазового перехода.

В дополнение к термодинамической классификации по Эренфесту М. Бюргер предложил разделить полиморфные превращения на реконструктивные (переходы «порядок – беспорядок») и переходы типа смещения [18]. К реконструктивным по Бюргеру относятся превращения, сопровождающиеся полной перестройкой решётки (разрыв химических связей между атомами и их последующее воссоединение в новой конфигурации), а также превращения, при которых выделенное положение структурных единиц (структурно-упорядоченная модификация) сменяется появлением равновероятных положений (структурно-разупорядоченная модификация). К переходам типа смещения предполагалось относить превращения с явно выраженной преимуществом структур модификаций.

Изначально подразумевалось, что реконструктивные превращения требуют преодоления энергетических барьеров и потому происходят медленно, а переходы типа смещения безбарьерны и происходят быстро. Однако опыт показал отсутствие резкой границы между двумя названными разновидностями полиморфных превращений. Впрочем, с точки зрения математической теории решёток и теории симметрии между этими разновидностями просто не может быть принципиального различия: при анализе кристаллической структуры и, в особенности, её симметрии рассматриваются средние положения атомов, и при этом несущественно, производится ли усреднение по дискретной совокупности положений или же по непрерывной.

С. С. Бацанов [41] предложил видоизменить классификацию Бюргера, полагая первичным фактором полиморфизма координацию атомов. Согласно [41], к реконструктивным переходам следует относить превращения с изменением координационного числа; прочие структурные превращения (без изменения координационного числа) были отнесены к разряду сдвиговых. Как и классификация Бюргера, описанное разделение структурных превращений не нашло широкого применения, поскольку оба упомянутых классификационных подхода не отражают качественного многообразия этих явлений.

Таблица 1.1

Основные кристаллохимические типы структур и их обозначения

Структурный тип	Пространственная группа	Структурный тип	Пространственная группа	Структурный тип	Пространственная группа
A1	$Fm\bar{3}m$	A16	Ромбическая сера	C4	$P4/mmm$
A2	$Im\bar{3}m$	A17	Черный фосфор	C6	$P\bar{3}m$
A3	$P6_3/mmc$	A18	Cl	C7	$P6_3/mmc$
A4	$Fd\bar{3}m$	A19	Po	C8	$P3_1,2$ и $P3_2,2$
A5	$I4/amd$	A20	$\alpha - U$		$P6_2,2$ и $P6_4,2$
A6	$I4/mmm$	B1	NaCl	C9	$Fd\bar{3}m$
A7	$R\bar{3}m$	B2	CsCl	C10	$P6/mmc$
A8	$P3_1,2$ и $P3_2,2$	B3	ZnS (сфалерит)	C11	$I4/mmm$
A9	$P6/mmc$	B4	ZnS (вюрцит)	C18	$Pnmm$
A10	$R\bar{3}m$	B8	NiAs	C19	$R\bar{3}m$
A11	$Cmca$	B10	PbO	D03	$Fm\bar{3}m$
A12	$I\bar{4}3m$	B12	BN	D04	$P3_1,2$
A13	$P4_132$	C1	CaF ₂	D07	$P2_1/n$
A14	$Csca$	C2	FeS ₂ (пирит)	D11	$Pa3$
A15	$Pm\bar{3}n$	C3	Cu ₂ O	D21	$Pm\bar{3}m$

Окончание табл. 1.1

D51	Структурный тип	Пространственная группа	Структурный тип		Пространственная группа
			Н05	КClO ₄	
D51	α -Al ₂ O ₃ (корунд)	$R\bar{3}c$	H05	KClO ₄	$F\bar{4}3m$
D52	La ₂ O ₃	$P\bar{3}m$	H06	[Fe, Mn]WO ₄ (вольфрамит)	$P2/c$
D53	Mn ₂ O ₃	$Ia\bar{3}$	H11	MgAl ₂ O ₄ (шпинель)	$Fd\bar{3}m$
E21	CaTiO ₃ (перовскит)	$Pm\bar{3}m$	H15	K ₂ PtCl ₄	$P4/mmm$
G01	CaCO ₃ (кальцит)	$R\bar{3}c$	H16	β - K ₂ SO ₄ (арканит)	$Pmcn$
G02	CaCO ₃ (арагонит)	$Pnma$	H17	Na ₂ SO ₄ (тенардит)	$Fddd$
H01	CaSO ₄ (ангидрит)	$Vbmm$	H46	CaSO ₄ · 2H ₂ O (гипс)	$C2/c$
H02	BaSO ₄ (барит)	$Pnma$	I11	K ₂ [PtCl ₆]	$Fm\bar{3}m$
H04	CaWO ₄ (шеелит)	$I4_1/a$	S13	Be ₂ SiO ₄ (фенакит)	$R\bar{3}$

Такую возможность предоставляет распространившаяся в последние годы классификация, в основе которой лежит важнейшая отличительная черта структурного превращения кристалла – характер изменения симметрии его структуры при этом превращении. Именно, структурный переход «ВСМ → НСМ» рассматривается как переход $\mathcal{G}^* \rightarrow \mathcal{G}$, где \mathcal{G}^* – группа симметрии ВСМ, \mathcal{G} – группа симметрии НСМ. Возможны два варианта: $\mathcal{G}^* = \mathcal{G}$ (изоморфный переход) и $\mathcal{G}^* \neq \mathcal{G}$ (полиморфный переход).*

Изоморфные модификации различаются лишь трансляционной симметрией. Поэтому изоморфные превращения часто называют изоструктурными. Такие превращения чрезвычайно многочисленны: число различных возможных типов изоморфных превращений превышает 1800. В частности, изоморфные превращения испытывают церий и многие сплавы (Cu_3Au , Ti_3Al , Mg_3Gd и др.). Неметаллические кристаллы, испытывающие изоморфные структурные превращения, называют неферроиками. Типичными неферроиками являются тетрафториды KAF_4 (где А – Mn, Fe, V либо Ti), а также халькогениды редкоземельных элементов.

Полиморфные модификации чрезвычайно многообразны. Выделяются следующие 7 основных случаев.

1. Структурные модификации различаются первыми координационными сферами. Структурные превращения с изменениями в первой координационной сфере испытывают иодид и сульфид ртути (II) HgI_2 и HgS , карбонат стронция SrCO_3 , а также металлы, переходящие из объёмноцентрированной кубической формы в гранецентрированную.

2. Структурные модификации различаются вторыми координационными сферами. При этом в ходе полиморфного превращения химические связи в этих сферах могут деформироваться либо разрываться, восстанавливаясь в иной конфигурации. Смещения атомов во второй координационной сфере имеют место в ажурных структурах с низкими координационными числами (например, SiO_2). Превращения с разрывом связей второй координационной сферы сопровождаются сменой типа плотной упаковки и наблюдаются у TiO_2 (переходы «рутил – брукит – анатаз»), амфотерных элементов, а также у соединений, испытывающих переходы $B3-B4$.

* Следует учитывать, что в разных областях своей фазовой диаграммы одно и то же вещество может испытывать как изоморфные, так и полиморфные превращения.

3. Структурные модификации различаются мотивом расположения катионов, имея одинаковые координационные числа и один тип упаковки. Примером могут служить модификации ниобата железа FeNb_2O_6 (колумбит и моссит) и оксида сурьмы Sb_2O_3 (сенармонтит и валентинит).

4. Структурные модификации различаются вращательными степенями свободы молекул или радикалов. Этот случай полиморфизма характерен для нитрата аммония NH_4NO_3 и других веществ с компактными ионами (CO_3^{2-} , NO_3^-), а также для органических кристаллов.

5. Структурные модификации различаются природой химической связи. Вследствие этого одна из пары модификаций может быть металлической, а другая – неметаллической. Типичный пример – модификации олова (белое и серое). С более «тонким» проявлением этого варианта структурного модифицирования мы встречаемся в случае металлического иттербия. Воздействие давления изменяет электронную конфигурацию атома Yb ($\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$), так что структурные модификации иттербия различаются числом электронов в зоне проводимости.

6. Структурные модификации являются результатом замещения атомов одного сорта атомами другого сорта. Такое структурное модифицирование характерно для бинарных сплавов, а также для некоторых силикатных минералов.

7. Структурные модификации различаются способами плотнейшей упаковки, один из которых соответствует сверхплотному заполнению несферическими частицами. Примером служит титан. В обычных условиях наблюдается α -модификация титана (структурный тип $A3$), структуре которой соответствует плотнейшее заполнение пространства сферами (74,05 %). Под действием повышенного давления может возникать так называемая ω -модификация титана с ещё более плотным заполнением пространства (77 %). По некоторым данным аналогичное полиморфное превращение способен испытывать бериллий.

1.3.2. Ферроики

Дальнейшее рассмотрение основывается на концепции ранговой ферроичности. Именно, неорганические полиморфные кристаллы разделяют на ферроики различных рангов, полагая по определению, что ранг \mathcal{R} ферроика равен тензорному рангу величины, спонтанно появляющейся (или исчезающей) в результате полиморфного превращения этого ферроика.

Ферроиками первого ранга являются кристаллы, поляризующиеся при переходе в НСМ. В отечественной литературе такие кристаллы часто называют сегнетоэлектриками, тем самым подчеркивая их принадлежность к обширному классу кристаллов, «родоначальницей» которого является сегнетова соль – известный нелинейный диэлектрик. В зарубежной литературе обсуждаемые кристаллы в том же контексте называют ферроэлектриками, руководствуясь формальным сходством основных свойств ферроиков первого ранга с ферромагнетиками.

Важнейшим из этих свойств является самопроизвольная (спонтанная) поляризация НСМ, качественно аналогичная спонтанному намагничиванию ферромагнетиков. Отмеченная аналогия усиливается гистерезисной зависимостью этой поляризации от внешнего электрического поля, а также доменной структурой НСМ. Многие авторы считают электрическую доменизацию НСМ основным признаком сегнетоэлектрика и поэтому называют сегнетоэлектриком именно НСМ ферроика первого ранга.

Некоторые кристаллы относят к сегнетоэлектрикам несмотря на то, что они встречаются только в виде полярной модификации. Так, тригидроселенит лития $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ при обычных условиях обладает полярной структурой, разлагаясь (при $\sim 110^\circ\text{C}$) до перехода в неполярную ВСМ. Однако при повышенном давлении у этого кристалла наблюдается переход в неполярную модификацию ($m \rightarrow 2/m$). Гексагидрат гуанидиналюминийсульфата $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вообще известен только в полярной модификации с тригональной симметрией $3m$; при нагревании этот кристалл разлагается (при $\sim 200^\circ\text{C}$). Симметрию его гипотетической ВСМ удалось установить, изучая фигуры травления на доменах: оказалось, что структуре ВСМ гексагидрата гуанидиналюминийсульфата должна соответствовать группа симметрии $\bar{3}m$.

Ферроики второго ранга суть кристаллы, у которых переход «ВСМ \rightarrow НСМ» сопровождается возникновением спонтанной упругой деформации. Типичным (и исторически первым известным) ферроиком второго ранга является сегнетова соль. Поэтому в отечественной литературе ферроики второго ранга часто называют сегнетоэластиками. В зарубежной литературе ферроики второго ранга называют ферроэластиками, поскольку такие кристаллы являются упругими аналогами ферромагнетиков (и ферроэлектриков). Наряду с уже отмеченной самопроизвольной деформацией НСМ эту аналогию обеспечивают ещё три характерные черты ферроиков второго ранга:

- 1) гистерезисная зависимость спонтанной деформации НСМ от сопряженного ей механического напряжения;
- 2) переход «ВСМ → НСМ» сопровождается разбиением на механические двойники (домены), различающиеся знаком деформации;
- 3) сопряжённое спонтанной деформации механическое напряжение способно монодоменизировать НСМ ферроика второго ранга и переключать ориентационное состояние доменов (т. е. изменять знак деформации).

Среди ферроиков второго ранга встречаются кристаллы смешанного типа, являющиеся одновременно ферроиками первого ранга. Яркими примерами смешанных ферроиков первого–второго порядков являются уже упоминавшаяся сегнетова соль, а также дигидрофосфаты и дигидроарсенаты щелочных металлов MH_2PO_4 , MH_2AsO_4 ($M - K, Rb, Cs$).

Средние ферроики ($\mathfrak{R} = 3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathfrak{R} \geq 5$) до настоящего времени практически не изучены, поэтому их свойства рассматриваются далее в отдельной главе 3.

1.4. Монокотропный полиморфизм и смежные явления

Монокотропный полиморфный переход может произойти только в одном направлении – из метастабильной структурной модификации в стабильную. Теоретико-групповой критерий монокотропии/энантиотропии полиморфизма рассматривается в главе 3. Здесь мы предварительно обсудим некоторые качественные закономерности монокотропного полиморфизма.

С термодинамической точки зрения энантиотропия и монокотропия различаются тем, что энантиотропно полиморфные кристаллы становятся неустойчивыми по отношению к плавлению либо возгонке при нагреве выше температуры структурного перехода, а монокотропно полиморфные кристаллы плавятся либо возгоняются, не претерпевая структурного превращения. Отправной точкой монокотропного перехода является метастабильное состояние, поэтому такой переход не определяется однозначно термодинамическими условиями, а существенно зависит от способа получения метастабильной модификации. Эта модификация может быть получена кристаллизацией метастабильной же (переохлаждённой) жидкости. Отдельные мелкие кристаллы нестабильной модификации вещества также можно получить

путём его возгонки с последующим осаждением на охлаждённую поверхность. При этом получить метастабильную модификацию тем легче, чем ближе точки плавления стабильной и метастабильной модификаций.

Классические примеры монотропных переходов – превращение белого фосфора в фиолетовый и переход алмаза в графит. Исторически первый обнаруженный случай полиморфизма – CaCO_3 – также является монотропным: при нагревании ромбический арагонит необратимо переходит в тригональный кальцит. Сравнительно недавно наблюдалось монотропное полиморфное превращение глицина [42]. Некоторые вещества обнаруживают сразу несколько различных монотропных переходов. В частности, весьма сложные закономерности монотропного полиморфизма выявлены у сульфата азола [43], а также у безводных и гидратированных полифосфатов щелочных металлов [44], [45]. В последнем случае наблюдаемое при охлаждении монотропное превращение сопровождается самодроблением, обусловленным внутренними напряжениями, возникающими в результате перехода из более плотной модификации в менее плотную.

Монотропный полиморфизм тесно связан с встречающимся в минералогии явлением параморфоз (ложных форм): один минерал может замещаться другим путём перестройки структуры. При этом может сохраняться внешняя форма первоначальных кристаллов. В природе параморфозы наблюдаются как совместное существование двух различных модификаций минерала (кальцит и арагонит, кианит и андалузит, марказит и пирит).

Структурные модификации также могут сосуществовать при одних и тех же физико-химических условиях, если они различаются только одним из трёх параметров элементарной ячейки, тогда как в двух других измерениях (т. е. в слое) ячейки модификаций идентичны. Другими словами, структурные модификации могут быть построены из одних и тех же слоёв с разной последовательностью их чередования. Это кристаллохимическое явление называют политипизмом (политипией).

Политипизм связан с наличием альтернативных механизмов роста кристаллов и с неидеальностью условий этого роста. Параметр неидентичности структурной ячейки у политипов вещества может различаться в сотни раз, тогда как физические различия между политипными модификациями исчезающе малы. Эти модификации не подчиняются правилу фаз и могут образовываться в одних и тех же

термодинамических условиях, а потому часто сосуществуют в синтезе. Переходы одного политипа в другой не наблюдаются.

Политипизм наблюдается у карбида кремния SiC, сульфида цинка ZnS, йодидов свинца и кадмия PbI₂ и CdI₂, бариевых соединений BaMO₃ (M – Cr, Ni, Mn, Ru), слоистых силикатов и дихалькогенидов переходных металлов, а также у углерода. Так, графит имеет две политипные формы: структура гексагональной модификации графита соответствует двухслойной упаковке (...ABAB...), а структура ромбоэдрической модификации – трёхслойной упаковке (...ABCA...). Алмаз имеет не только две полиморфные модификации (вторую называют лонсдейлитом), но и четыре политипных формы.

В некоторых металлах и сплавах (особенно, в сталях и титановых интерметаллидах) наблюдаются специфические монотропные структурные превращения, называемые мартенситными. Мартенситное превращение заключается в закономерной перестройке решётки, при которой атомы смещаются относительно друг друга на сравнительно короткие расстояния (меньше межатомных). Существенно, что при этом возможны только строго определённые направления смещения, согласованность которых вызывает сдвиговые деформации, образование рельефа на плоской поверхности и другие макроскопические изменения формы кристалла, при которых исходная и возникшая структуры имеют характерную взаимную ориентацию и когерентную границу раздела [46].

Мартенситные превращения происходят в сильно переохлаждённых металлических системах и в целом свойственны структурам, в которых отсутствуют направленные локализованные связи. В термодинамическом смысле эти превращения необратимы; их предпосылкой является «механическая» неустойчивость исходной структуры (внутренние напряжения) либо неустойчивость электронной конфигурации. Несмотря на это, «мартенситная» модель перехода иногда применяется для истолкования закономерностей структурных превращений неметаллических систем, например, AgI. Разностороннее изучение галогенидов серебра проводилось многими авторами [47]. Тем не менее, до сих пор не удалось разрешить поставленный ещё в работе [48] вопрос, являются ли структурные модификации йодида серебра полиморфными или же эти модификации соответствуют особому случаю политипизма. В связи с этим было высказано предположение [49], что структурные изменения, наблюдаемые при охлаждении AgI, протекают по мартенситному механизму.

Вопреки мнению некоторых авторов [49], [50, с. 5], «мартенситная» модель не может служить основой для общей концепции полиморфизма ввиду принципиальной термодинамической необратимости мартенситных превращений. Более того, даже в интерметаллидах наблюдаются превращения немартенситной природы [51].

В самом деле, ещё в работах [52]–[54] было отмечено, что интерметаллиды могут образовывать фазы двух разновидностей. У одних фаз внутри области гомогенности на диаграмме «состав – свойство» имеется точка сингулярности, в которой состав фазы является стехиометрическим. Свойства других фаз монотонно изменяются внутри области гомогенности, не обнаруживая состава, отвечающего определённому стехиометрическому соединению. Позднее оказалось, что у нестехиометрических интерметаллидов упорядочению подвержены не только атомы, но и структурные вакансии [55], [56], что и обуславливает наблюдаемые в этом классе соединений структурные превращения особого типа [57], не свойственные стехиометрическим кристаллам.

Структурное модифицирование может проявляться не только в трёхмерных кристаллах, но и в двумерных адсорбированных слоях, особенно, гетерогенных (см., например, [58]). Проявление химически идентичных, но структурно различных модификаций адсорбированного слоя обуславливается существованием альтернативных (энергетически близких) атомных конфигураций. С учётом этого, для описания изотерм адсорбции применяются представления о существовании двух различных «фаз» адслоя, различающихся плотностью покрытия [59], [60]. В указанном случае кристаллохимический аспект структурной устойчивости «вытесняется» топохимическим аспектом [61]. Именно, при рассмотрении поверхностных твёрдофазных процессов, наряду с характером «объёмной» структуры твёрдой фазы, требуется дополнительно учитывать её кристаллическое совершенство, степень раздробленности и т. п. [62].

Структурные превращения нередко являются результатом внутримолекулярных перегруппировок (молекулярный полиморфизм). Такие перегруппировки наблюдаются у координационных соединений [63], а также у органических стереоизомеров. Последним свойственны особые – конформационные – превращения, происходящие в результате смены конформации молекул без разрыва ковалентных связей. В зависимости от термодинамических условий такие превращения сопровождаются стеклованием [64] либо происходят как энантиотропный переход «кристалл – кристалл» [65]. В целом полимор-

физм молекулярных кристаллов, как правило, представляет собой вторичный эффект, поскольку структурные изменения органических молекул обычно сопровождаются появлением новых стереоизомеров [66, с. 19–20]. Здесь полиморфизм молекулярных кристаллов не рассматривается, поскольку этот раздел кристаллохимии исчерпывающим образом освещён в новейшей монографии [67]. В дальнейшем изложении также не затрагиваются структурные превращения в полупроводниковых системах; этот класс структурных превращений всесторонне исследован в работах И. В. Боднаря (см. [68], [69] и имеющуюся там библиографию).

ГЛАВА 2

ПОЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

2.1. Общие свойства полярных кристаллических структур

Полярные кристаллы обладают собственной электрической поляризацией P , о которой судят по её приращению при варьировании температуры кристалла, т. е. по результатам наблюдения пироэлектрического эффекта (пироэффекта) [70]. По этой причине полярные диэлектрики часто называют пироэлектриками.

Исторически первыми были описаны кристаллы, направление поляризации которых невозможно изменить воздействием внешнего электрического поля E . Такие пироэлектрики называют жёсткими или линейными. К жёстким пироэлектрикам относят иодат лития LiIO_3 , селенат лития Li_2SeO_4 , сульфат лития Li_2SO_4 и его моногидрат $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сульфат лития-калия LiKSO_4 , гидрат $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ тартрата калия, пирониобат кальция $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, оксиды и халькогениды со структурой вюрцита (BeO , ZnO , ZnS , CdS , CdSe), а также некоторые минералы (турмалин, канкринит) и органические кристаллы (этилендиаминтартрат, сахараза, резорцин и др.).

подавляющее большинство полярных кристаллов составляют «мягкие» пироэлектрики, поддающиеся переполяризации во внешнем электрическом поле. Такие кристаллы называют сегнетоэлектриками (см. раздел 1.3.2).

Прямое измерение поляризации затрудняется тем, что спонтанно поляризованное состояние кристалла, выдержанного при постоянной температуре, внешне никак не проявляется, т. к. по мере достижения однородного прогрева образцы связанные заряды спонтанной поляризации постепенно нейтрализуются свободными зарядами проводимости кристалла и (или) внешней среды. Экспериментальное определение P возможно только в присутствии электрического поля E , когда результирующая поляризация P_Σ имеет пироэлектрическую и электроиндуцированную составляющие:

$$P_{\Sigma} = P + \chi E, \quad (2.1)$$

где χ – поляризуемость. Поскольку $P(T) = P_{\Sigma}|_{E=0}$, при заданной температуре T величина $P(T)$ определяется отрезком, отсекаемым поляризационной изотермой $P_{\Sigma}(E)$ на оси поляризации.

У жёстких пирозлектриков поляризационная изотерма (2.1) линейна, благодаря чему величину их поляризации при заданной температуре T можно определить, экстраполируя в область значений $E \leq 0$ прямую, проведённую на плоскости (E, P_{Σ}) через точки с координатами (E_1, P_{Σ_1}) и (E_2, P_{Σ_2}) , где E_1 и E_2 – произвольно заданные значения напряжённости статического электрического поля $E \parallel P$, а P_{Σ_1} и P_{Σ_2} – соответствующие им измеренные значения поляризации (рис. 2.1).

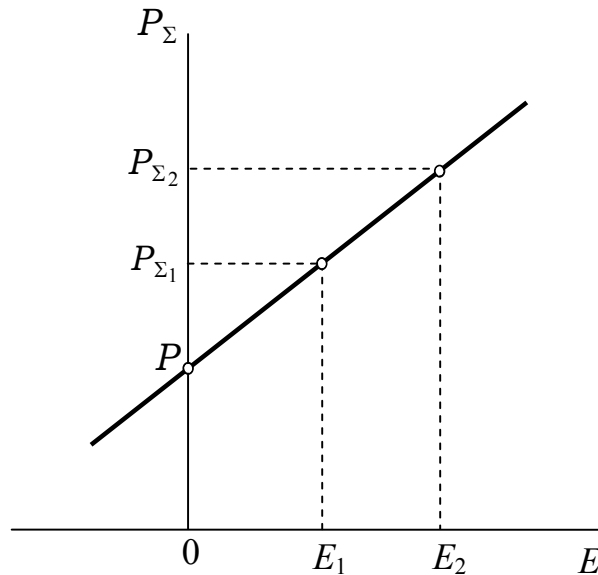


Рис. 2.1. Поляризационная изотерма жёсткого пирозлектрика

Сегнетоэлектрики обладают доменной структурой, вследствие чего зависимость их поляризации от напряжённости внешнего электрического поля имеет гистерезисный характер. Другой характерной чертой сегнетоэлектриков является наличие полиморфизма: существует температурная граница $T = T_{\lambda}$, за которой спонтанная поляризация кристалла обращается в ноль. Обычно структурная модификация с более низкой симметрией решётки существует при более низкой температуре, так что поляризация исчезает при переходе в высокотемпературную модификацию:

$$P|_{T \geq T_{\lambda}} = 0. \quad (2.2)$$

Известны и широко применяются пироэлектрики, точки полиморфных превращений которых весьма высоки (BeO , Li_2SO_4 , Li_2SeO_4 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , CsNO_3), достигаются только при сверхвысоких давлениях ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZnO) либо находятся за пределами химической или термической устойчивости твёрдой фазы. При сверхнизких температурах ($T < 70$ °К) такие кристаллы ведут себя как типичные жёсткие пироэлектрики. Обсуждаемые в следующем разделе закономерности низкотемпературной поляризации в равной степени характерны как для жёстких пироэлектриков, так и для сегнетоэлектриков с высокой температурой полиморфного превращения.

2.2. Низкотемпературная поляризация кристаллов

2.2.1. Гипотеза низкотемпературной псевдосимметрии

При анализе симметрии кристаллических структур обычно подразумевают, что распределение электронной плотности структурных единиц либо инвариантно относительно операций симметрии некоторой кристаллографической группы, либо нет. Между тем, некоторую часть («остов») кристаллической решётки могут образовывать структурные единицы, располагающиеся по специальным правильным системам точек [71]. Этот остов, являясь инвариантом группы кристаллографических преобразований, составляющих надгруппу группы симметрии структуры в целом, ориентационно обособлен по отношению к остальной, более низкосимметричной части кристаллической решётки. Наличие такого кристаллохимического явления, называемого псевдосимметрией [72], в низкотемпературных структурах жёстких пироэлектриков мы принимаем в качестве гипотезы. Эту гипотезу дополняют следующие три предположения.

I. Кристалл можно отождествить с системой структурных ячеек – наименьших (по объёму) трёхмерных фрагментов кристаллической решётки, по своей структуре кристаллохимически тождественных всей решётке. Каждая структурная ячейка содержит пироактивный структурный элемент (ПАСЭ), обладающий при $T < T_\lambda$ единственной колебательной степенью свободы: его тепловые колебания совершаются вдоль направления полярной оси кристалла. Такие структурные элементы образуют подрешётку, «встроенную» в псевдосимметричный неполярный остов кристаллической решётки пироэлектрика.

II. Энтропия S пирозлектрического кристалла выражается суммой вида

$$S = S_0 + S_P = S_0 + A_T \cdot B_E, \quad (2.3)$$

где S_0 – энтропия остова решётки; S_P – энтропия подрешётки ПАСЭ, $A_T = A_T(T)$, $B_E = B_E(E)$. При этом температурный фактор A_T определяется долевым энергетическим вкладом ПАСЭ в совокупную колебательную энергию W_v структурной ячейки при данной температуре:

$$dA_T = \xi \frac{W_P}{W_v} dT, \quad (2.4)$$

где W_P – энергия ПАСЭ; ξ – размерный коэффициент.

III. Энергия W_v равна энергии системы n_v гармонических осцилляторов с собственными частотами f , где $0 < f \leq \bar{f}$, $\bar{f} = \text{const}$.

В контексте обсуждаемой проблемы уместно рассматривать только слабые электрические поля, создающие поляризацию, сопоставимую с пирозлектрической. Исходя из этого, множитель B_E в выражении (2.3) мы разложим в ряд

$$B_E = b_0 + bE + BE^2 + \dots \quad (2.5)$$

и ограничимся квадратичным приближением.

По предположению **I** ПАСЭ обладает единственной колебательной степенью свободы. Исходя из этого, от (2.4) можно перейти к уравнению:

$$dA = \xi^\circ \frac{\kappa_B T}{W_v} dT, \quad (2.6)$$

где κ_B – постоянная Больцмана, а постоянный множитель ξ° определяется кристаллохимическими особенностями пирозлектрика.

Статистическая сумма системы, оговорённой положением **III**, равна

$$Z = \exp \left[-3n_v \left(\frac{\sigma}{8T} + \left(\frac{T}{\sigma} \right)^3 \cdot F(\bar{g}) \right) \right], \quad (2.7)$$

где

$$F(\bar{g}) = \int_0^{\bar{g}} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg,$$

$$\sigma = \frac{2\pi\hbar f}{\kappa_B}, \quad g = \frac{2\pi\hbar f}{\kappa_B T}, \quad \bar{g} = \frac{\sigma}{T}.$$

Низким температурам ($T \ll \sigma$) соответствует $\bar{g} \rightarrow \infty$, так что

$$F(\bar{g}) \approx \int_0^{\infty} g^2 \ln(1 - e^{-g}) dg = -\frac{\pi^4}{45}.$$

Возвращаясь с учётом этого к равенству (2.7), получаем:

$$W_\nu = \kappa_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \approx \kappa_B (n_\nu \tilde{\sigma} + \zeta T^4), \quad (2.8)$$

где $\tilde{\sigma} = \frac{3\sigma}{8}$, $\zeta = \frac{\pi^4 n_\nu}{5\sigma^3}$.

Воспользовавшись тем, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T,$$

из (2.3), (2.5), (2.6), (2.8) находим, что при низких температурах поляризация P и пироккоэффициент Π выражаются равенствами

$$P = L \left[T \operatorname{arctg} \left(\frac{T}{\tilde{T}} \right)^2 - \frac{\tilde{T}}{\sqrt{2}} \left(\operatorname{arctg} \left(\frac{T\tilde{T}\sqrt{2}}{\tilde{T}^2 - T^2} \right) - \ln \sqrt{\frac{T^2 - T\tilde{T}\sqrt{2} + \tilde{T}^2}{T^2 + T\tilde{T}\sqrt{2} + \tilde{T}^2}} \right) \right], \quad (2.9)$$

$$\Pi \approx L \operatorname{arctg} \left(\frac{T}{\tilde{T}} \right)^2, \quad (2.10)$$

где $\tilde{T} = (n_\nu \tilde{\sigma} / \zeta)^{1/4}$, $L = \frac{b\xi^\circ}{2\sqrt{\zeta n_\nu \tilde{\sigma}}}$.

Из (2.10) следует, что с ростом T должно достигаться «насыщение» пироккоэффициента, когда в широком интервале температур

$$\Pi \approx \Pi_\infty = \frac{\pi L}{2}. \quad (2.11)$$

На опыте такое насыщение наблюдалось, в частности, у гидрата $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ тартрата калия и у нитрата цезия CsNO_3 [73] (рис. 2.2). Общий вид зависимости $\Pi(T)$ в интервале температур от абсолютного нуля до области насыщения показан на рис. 2.3.

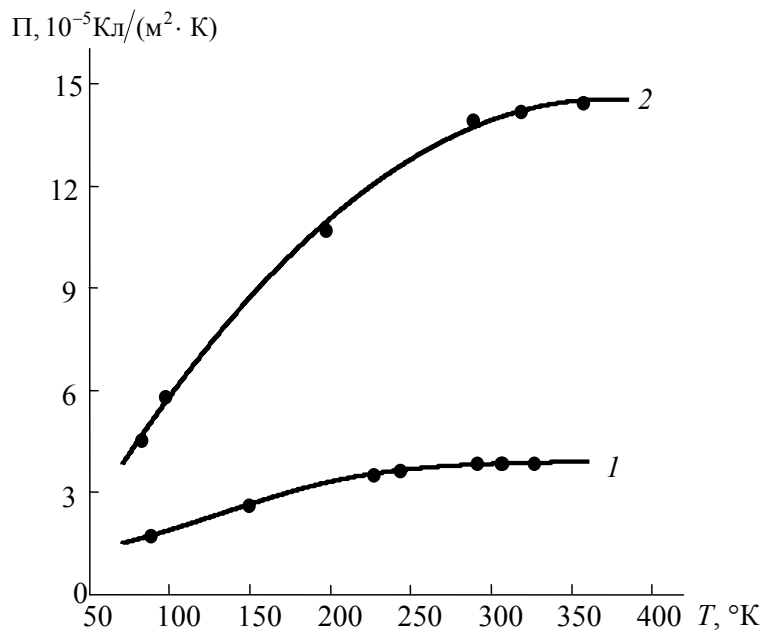


Рис. 2.2. Температурные зависимости пирозлектрических коэффициентов CsNO_3 и $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: кривая 1 – CsNO_3 ; кривая 2 – $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; сплошные линии – расчёт по формуле (2.10); точки – экспериментальные данные [73]

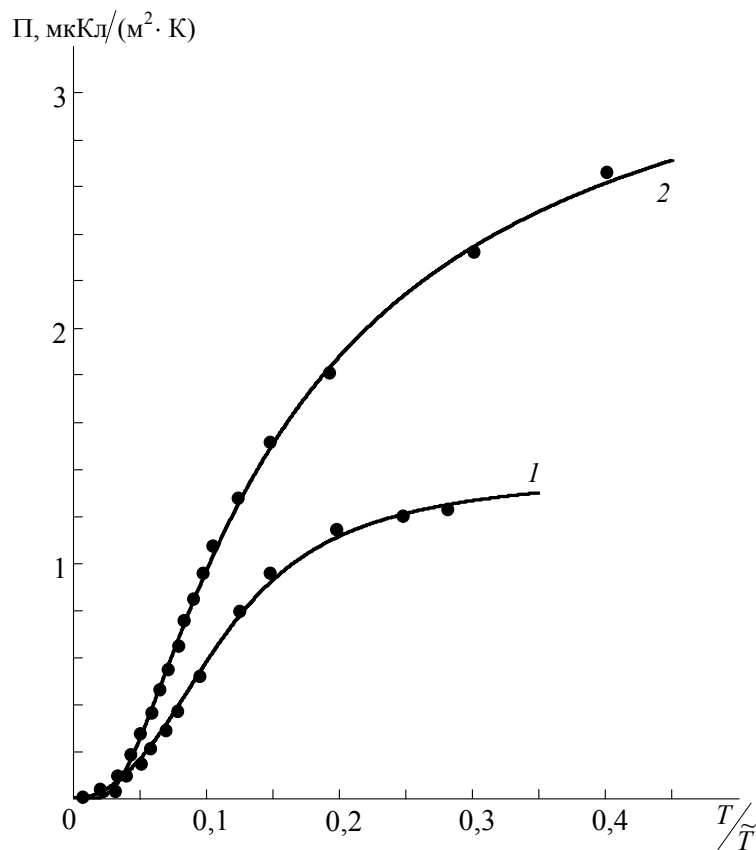


Рис. 2.3. Температурные зависимости пироккоэффициентов: кривая 1 – Li_2SO_4 ; кривая 2 – CdS ; сплошные линии – расчёт по формуле (2.10); точки – экспериментальные данные [74], [75]

Выражение (2.10) не только хорошо согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными, но и удовлетворяет вытекающему из теоремы Нернста требованию

$$\Pi|_{T=0} = 0.$$

Аналогичное ограничение накладывается на зависимость $P(T)$ [см. (2.9)]:

$$P|_{T=0} = 0. \quad (2.12)$$

Докажем равенство (2.12).

Сопоставляя изменению состояния кристалла эволюцию положения точки в пространстве соответствующих термодинамических переменных, рассмотрим поверхность свободной энергии $\phi = \phi(T, P)$. Угловые коэффициенты плоскости, касающейся этой поверхности в любой её точке, суть энтропия $S = -(\partial\phi/\partial T)_P$ и напряжённость электрического поля $E = (\partial\phi/\partial P)_T$ в состоянии, соответствующем точке касания. Множеству состояний свободного пироэлектрика ($E = 0$) соответствует цилиндрическая поверхность $\phi(T, P)$ с образующей, параллельной оси P . С учётом теоремы Нернста состояние такого кристалла при $T = 0$ изображается точкой утолщения указанной поверхности. Применяв известную методику анализа сопряжённых процессов [76], нетрудно убедиться, что на поверхности энтальпии $H = H(S, E)$ обсуждаемое состояние также изображается точкой утолщения, т. е. точкой безразличного равновесия. Последнее, в свою очередь, означает, что в точке, изображающей состояние свободного пироэлектрика при $T = 0$, касательная плоскость поверхности $H(S, E)$ параллельна (S, E) -плоскости. Следовательно, $P|_{T=0} = 0$ (см. также [77]).

Из доказанного равенства (2.12) вытекает, что для любого пироэлектрика вблизи абсолютного нуля

$$\Pi > 0. \quad (2.13)$$

С другой стороны, ввиду того, что низкосимметричная структурная модификация обычно существует при более низкой температуре, поляризация полиморфных кристаллов возрастает с понижением температуры от точки T_λ , так что

$$\Pi|_{T < T_\lambda} < 0. \quad (2.14)$$

Неравенства (2.13) и (2.14) указывают на существование у полиморфных кристаллов температуры \hat{T} , при которой пироккоэффициент изменяет знак (инверсия пироэффекта):

$$\Pi|_{0 < T < \hat{T}} > 0, \quad \Pi|_{T > \hat{T}} < 0. \quad (2.15)$$

Соответственно, поляризация кристалла при $T = \hat{T}$ достигает своего максимального значения.

Полученные выше формулы (2.9) и (2.10) относятся к области значений $T < \hat{T}$. Для области $T > \hat{T}$, полагая $T \gg \sigma$, из (2.3), (2.4)–(2.7) находим:

$$P \approx \frac{b\xi^\circ T}{n_v} \left[\frac{T}{2} + \tilde{\sigma}(1 - \ln(T + \tilde{\sigma})) \right], \quad (2.16)$$

$$\Pi \approx \frac{b\xi^\circ}{n_v} [T - \tilde{\sigma} \ln(T + \tilde{\sigma})]. \quad (2.17)$$

Исходя из (2.16) и (2.17), температуру \hat{T} и температуру полиморфного превращения T_λ можно определить трансцендентными уравнениями

$$\hat{T} = \tilde{\sigma} \ln(\hat{T} + \tilde{\sigma}); \quad T_\lambda = 2\tilde{\sigma}(1 - \ln(T_\lambda + \tilde{\sigma})). \quad (2.18)$$

Инверсия пироэффекта в точке \hat{T} , в которой поляризация достигает максимума, а пироккоэффициент изменяет знак, свойственна всем полиморфным полярным кристаллам. При этом инверсии пироэффекта предшествует его насыщение [см. (2.11)].

2.2.2. Моногидрат сульфата лития

В настоящее время считается, что моногидрат сульфата лития $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (МГСЛ) обнаруживает полиморфизм при давлениях $p \geq 2,3$ ГПА, а при $p < 2,3$ ГПА имеет моноклинную структуру $P2_1$. Между тем, полиморфные модификации МГСЛ должны обнаруживаться также при атмосферном давлении. На это указывает инверсия пироэффекта МГСЛ ($\hat{T} = 106$ °К), обнаруженная в работе [73].

Следует сразу отметить, что авторы [73] приписывали пироккоэффициенту МГСЛ при сверхнизких температурах отрицательный знак. Этот противоречащий (2.13) вывод основывался на априорном

предположении однозначной корреляции между знаком пирополяризационного заряда и знаком заряда, приобретаемого кристаллом при односторонней деформации. Между тем, при такой корреляции одномерное сжатие кристаллической пластины, вырезанной перпендикулярно полярной оси, должно уменьшать поляризацию кристалла вопреки известным закономерностям пьезоэлектричества [78]–[80]. В действительности при сверхнизких температурах пирокоэффициент МГСЛ положителен, а при $T > 106$ °К – отрицателен [81].

Возможность существования полиморфных модификаций МГСЛ при атмосферном давлении была отвергнута [82] на основании отсутствия каких-либо особенностей у температурной зависимости изобарической теплоёмкости МГСЛ. Между тем, температурный ход теплоёмкости в окрестности точки полиморфного перехода может выглядеть вполне гладким, если у кристалла три «чередующиеся» полиморфные модификации, две из которых имеют идентичные структуры [6]. В этом исключительном случае фазовое состояние кристалла в «средней» модификации определяется наложением двух противоположных факторов: всякое изменение температуры этой модификации отдаляет кристалл от точки полиморфного перехода, способствуя упорядочению его структуры, однако то же повышение T приближает температуру кристалла к другой точке полиморфного перехода, оказывая разупорядочивающее действие. По этой причине скачок теплоёмкости на границе модификаций оказывается сопоставимым с погрешностью измерений. «Чередующиеся» полиморфные модификации наблюдались у тетрагидрата тартрата калия-натрия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и его дейтерированного аналога $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$, а также у нестехиометрических кристаллогидратов $\text{Na}(\text{NH}_4^+)_x\text{K}_{1-x}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащих до 2,5 мол. % NH_4^+ [83]. Основываясь на результатах [81], можно прогнозировать существование у МГСЛ при атмосферном давлении «чередующихся» полиморфных модификаций с верхней точкой полиморфного перехода ~ 180 °К. Оценить положение нижней точки полиморфного перехода МГСЛ пока не представляется возможным.

2.2.3. Ниобат и танталат лития

В отличие от МГСЛ полиморфизм кристаллов ниобата лития LiNbO_3 (НЛ) и танталата лития LiTaO_3 (ТЛ) при атмосферном давлении надёжно установлен: для НЛ $T_\lambda = 1405$ °К, для ТЛ $T_\lambda = 890$ °К.

Вследствие того, что точки полиморфных превращений НЛ и ТЛ весьма высоки, при комнатной температуре эти кристаллы ведут себя как типичные жёсткие пьезоэлектрики [84]. Поскольку их характеристические температуры также высоки (для НЛ $\sigma = 560$ °К, для ТЛ $\sigma = 450$ °К), естественно ожидать, что пьезокоэффициенты НЛ и ТЛ удовлетворительно описываются выражением (2.10) в достаточно широкой области низких температур. Обработка экспериментальных данных [85] показала, что температурное поведение пьезокоэффициента ТЛ подчиняется зависимости (2.10) при $T < 250$ °К (рис. 2.4). В то же время, пьезокоэффициент НЛ согласно справочным данным [84] экспоненциально увеличивается с ростом T в интервале температур $60 < T < 873$ °К. Такой результат не только расходится с (2.10), но и противоречит выводам прецизионных низкотемпературных измерений: в окрестности 30 °К находится точка перегиба температурных зависимостей пьезокоэффициентов НЛ и ТЛ [86], так что при $T > 30$ °К зависимости $\Pi(T)$ этих кристаллов должны иметь отрицательную выпуклость.

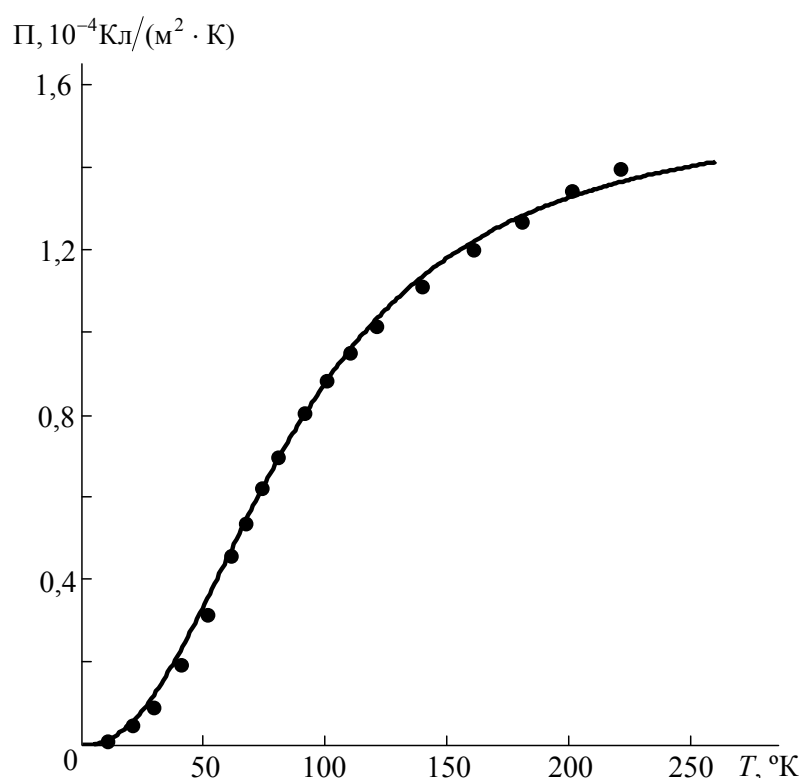


Рис. 2.4. Температурная зависимость пьезокоэффициента танталата лития LiTaO_3 : сплошные линии — расчёт по формуле (2.10); точки — экспериментальные данные [85]

2.3. Поляризация ферроиков

Ввиду того, что ВСМ обычно имеет неполярную структуру, полиморфные переходы «ВСМ – НСМ» естественным образом распадаются на две группы: 1) переходы в полярную НСМ; 2) переходы в неполярную НСМ. Переходы второй группы всесторонне анализируются в главе 3. Здесь мы рассмотрим переходы первой группы – полиморфные превращения ферроиков первого ранга (сегнетоэлектриков).

Из равенств (2.2) и (2.12) вытекает, что температура \hat{T} [см. (2.15)] соответствует максимальному значению поляризации ферроика. Обозначив

$$P|_{T=\hat{T}} = \hat{P},$$

можно ввести вспомогательный параметр сегнетоэлектрического ФП

$$q = \frac{P}{\hat{P}}$$

и разложить термодинамический потенциал кристалла в области этого ФП в ряд по степеням параметра q :

$$\varphi = \varphi_0 + A^*q + \frac{aq^2}{2} + \frac{B^*q^3}{3} + \frac{bq^4}{4} + \frac{H^*q^5}{5} + \frac{hq^6}{6} + \dots \quad (2.19)$$

Сегнетоэлектрики допускают переполяризацию, поэтому такое выражение должно быть инвариантно относительно замены $P \rightarrow -P$, или, что равносильно, относительно замены $q \rightarrow -q$. Это означает, что разложение (2.19) может содержать только чётные степени q , т. е.

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{aq^2}{2} + \frac{bq^4}{4} + \frac{hq^6}{6} + \dots \quad (2.20)$$

Поскольку $q < 1$, невыписанными слагаемыми в выражении (2.20) можно пренебречь. Тогда, в соответствии с требованиями термодинамической устойчивости, для обеих структурных модификаций

$$h > 0.$$

Переход кристалла в сегнетоэлектрическую модификацию сопровождается появлением качественно нового свойства, характери-

зуемого параметром q . Доказано [8], что термодинамический потенциал системы, испытывающей такой переход, выражается в виде

$$\varphi = [\varphi] + \{\varphi\}, \quad (2.21)$$

где $[\varphi] = \varphi|_{q=0}$, а слагаемое $\{\varphi\}$, во-первых, удовлетворяет равенству

$$\{\varphi\}|_{q=0} = 0,$$

а во-вторых, является линейной функцией температуры и давления. Возвращаясь к выражению (2.21), в котором

$$\{\varphi\} = \frac{aq^2}{2} + \frac{bq^4}{4} + \frac{hq^6}{6}, \quad (2.22)$$

с учётом сказанного полагаем

$$a = a_p(p_c - p), \quad b = b_T(T - T_c), \quad (2.23)$$

где

$$p \leq p_c, \quad T \leq T_c, \quad (2.24)$$

a_p и b_T – положительные константы.

Запись (2.23) продиктована не только требованием линейности $\{\varphi\}$ по T и по p , но и ограничениями термодинамической устойчивости. В самом деле, существование структурной модификации, соответствующей некоторому значению $q = q'$, эквивалентно наличию у функции $\varphi(q)$ минимума при $q = q'$. В области устойчивости неполярной модификации ($q' = 0$) функция $\varphi(q)$ должна иметь центральный минимум, а в области устойчивости полярной модификации ($|q'| \neq 0$) – два симметричных боковых минимума. В свете такой формализации сегнетоэлектрический ФП может произойти двумя путями (рис. 2.5):

1) изменение соотношения между глубинами минимумов $\varphi(q)$: в обеих структурных фазах профиль $\varphi(q)$ качественно одинаков (кривая 2), устойчивой модификации соответствует более глубокий минимум;

2) вырождение минимума φ (трансформация «кривая 1 \leftrightarrow кривая 3»).

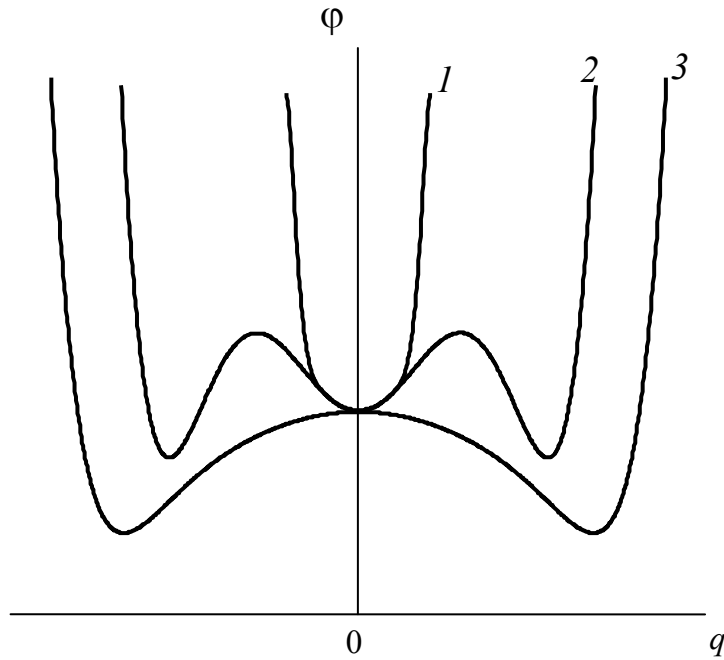


Рис. 2.5. Возможные профили термодинамического потенциала сегнетоэлектрика

Первому из названных вариантов соответствует ФП I рода. Второму варианту соответствует ФП III рода. В точках ФП III рода имеет место совпадение первых и вторых производных термодинамического потенциала, и равновесие фаз является безразличным, так что в каждой точке линии ФП III рода существует асимптотическое направление ФП, а собственное направление этой линии есть главное направление поверхности $\varphi(T, p)$ в данной точке. Сказанное означает, что линия ФП III рода образована параболическими точками и притом является линией кривизны. А поскольку линии, состоящие из параболических точек, суть геодезические, линия ФП III рода – плоская кривая. Так как асимптотическое направление ФП перпендикулярно оси φ , плоскость линии ФП III рода параллельна этой оси. Следовательно, линия ФП III рода – прямая

$$T_\lambda(p) = T_c + \gamma(p - p_c), \quad (2.25)$$

где $p \geq p_c$, $\gamma = \text{const}$; то же верно для ФП высшего рода (≥ 5). С учётом сказанного в закритической области вместо (2.23) будем иметь:

$$a = a_T(T - T_\lambda), \quad b > 0, \quad (2.26)$$

где $a_T > 0$ и b – константы.

Используя (2.21)–(2.23), находим пирополяризацию: в области ФП I рода

$$\left. \begin{aligned} -P &= \hat{P} \left[B_h (T_c - T) + \sqrt{B_h^2 (T_c - T)^2 - A} \right]^{1/2}, \quad T \leq T_\lambda, \\ P &= 0, \quad T > T_\lambda; \end{aligned} \right\} \quad (2.27)$$

в области ФП III рода

$$\left. \begin{aligned} P &= \hat{P} \left[-B + \sqrt{B^2 + A_h (T_\lambda - T)} \right]^{1/2}, \quad T \leq T_\lambda, \\ P &= 0, \quad T > T_\lambda, \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

где $A = \frac{a}{h}$, $B_h = \frac{b_T}{2h}$, $A = \frac{a}{h}$, $B = \frac{b}{2h}$.

Температурная граница существования поляризации в области ФП I рода зависит от направления изменения температуры кристалла (гистерезис). При переходе из низкотемпературной фазы в высокотемпературную полярная модификация теряет устойчивость при

$$T = T'_\lambda = T_c - \frac{2}{b_T} \sqrt{h a_p (p_c - p)}. \quad (2.29)$$

При переходе из высокотемпературной фазы в низкотемпературную неполярная модификация теряет устойчивость при

$$T = T''_\lambda = T_c - \frac{4}{b_T} \sqrt{\frac{h a_p (p_c - p)}{3}}. \quad (2.30)$$

При этом, как и следовало ожидать, «ширина» области гистерезиса

$$T'_\lambda - T''_\lambda = \frac{4 - 2\sqrt{3}}{b_T} \sqrt{\frac{h a_p (p_c - p)}{3}}$$

убывает по мере приближения к критической точке.

Наряду с рассмотренными выше переходами «неполярная ВСМ – полярная НСМ» принципиально возможны также полиморфные переходы «полярная ВСМ – полярная НСМ». До настоящего времени существование таких полиморфных превращений достоверно установлено у $\text{Ba}_2\text{NaNbO}_5$ (переход $4mm - mm2$) и двойных пропионатов $\text{Ca}_2\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ {Me – Sr, Ba, Pb} (переход $4 - 2$). В перспективе наиболее вероятным представляется обнаружение переходов $4mm - 4$, $4mm - 2$, $mm2 - 2$, $mm2 - m$, $3m - 3$, а также переходов $6 - 3$,

$6mm-3m$ и $6mm-3$, связанных с вырождением гексагональной симметрии в тригональную. Менее закономерно вырождение гексагональной симметрии в ромбическую (переходы $6-2$ и $6mm-mm2$). Ещё менее вероятно обнаружение переходов $6mm-2$, $6mm-m$, $4mm-m$, $3m-m$, $m-1$, $2-1$, $3-1$, $4-1$ с весьма слабо выраженной преемственностью структур. Замыкают обсуждаемый класс полиморфных превращений переходы $6mm-1$, $4mm-1$, $3m-1$ и $mm2-1$, которые можно рассматривать лишь как гипотетические.

2.4. Электроиндуцированная стереоизомерия глициновых клатратов

Сtereoизомерия клатратов $(Gl)_2 \cdot HNO_3$, $(Gl)_3 \cdot H_2SO_4$, $(Gl)_3 \cdot H_2SeO_4$ и $(Gl)_3 \cdot H_2BeF_4$ ($Gl - NH_3^+CH_2COO^-$) имеет две уникальные особенности, нехарактерные для большинства соединений с хиральной структурой. Во-первых, при обычных условиях перечисленные Gl -клатраты энантиомерны только при температуре $T < T_\lambda$ (табл. 2.1). Во-вторых, электрическое поле E способно при $T < T_\lambda$ «переключить» стереоконфигурацию (т. е. осуществить превращение «правый энантиомер \rightarrow левый энантиомер»), а при $T > T_\lambda$ трансформировать рацемическое состояние клатратов в правое либо левое энантиомерное.

Таблица 2.1

Некоторые характеристики глициновых клатратов

Соединение	$T_\lambda, ^\circ K$	$a_p, 10^7 \frac{H \cdot m}{Kl^2 \cdot K}$	$b_T, 10^{11} \frac{B \cdot m^5}{Kl^3}$
$(Gl)_2 \cdot HNO_3$	206,5	13,9	$\approx 10,0$
$(Gl)_3 \cdot H_2SO_4$	322,5	3,7	5,5
$(Gl)_3 \cdot H_2SeO_4$	295,7	2,63	$0,85 \pm 0,45$
$(Gl)_3 \cdot H_2BeF_4$	344,8	—	—

Названные особенности обусловлены малой длиной ($\sim 2 \text{ \AA}$) водородной связи между соседними биполярными глициновыми группами, допускающей переход протона H^+ от атома кислорода одной Gl -группы к другой [88]. При $T < T_\lambda$ эти смещения H^+ согласованы (упорядочены), а при $T > T_\lambda$ — стохастичны. Поэтому в обычных ус-

ловиях (т. е. при $E = 0$) температура T_λ – точка рацемизации: разупорядочение смещений H^+ при $T > T_\lambda$ устраняет неравнозначность правых и левых энантиомеров. В настоящем разделе рассматривается случай $E \neq 0$. Ниже показано, что при $E \neq 0$ спонтанная рацемизация в точке T_λ невозможна: молекулы G1-клатратов, энантиомерные при $T < T_\lambda$ (естественная стереоизомерия), остаются энантиомерными при $T > T_\lambda$ (индуцированная стереоизомерия).

Переход «энантиомерная модификация $\xrightarrow{\leftarrow}$ рацемическая модификация» определяется характером смещений H^+ , а потому характеристикой этого понижения служит величина возникающего при указанных смещениях электрического момента P , что, в свою очередь, позволяет воспользоваться результатами предыдущего раздела.

Поскольку здесь рассматривается случай $E \neq 0$, вместо (2.21) следует записать:

$$\phi = [\phi] + \{\phi\} - PE. \quad (2.31)$$

Очевидно, что исчерпывающей характеристикой эволюции стереоконфигурации G1-клатратов при варьировании T и E является аналитическое выражение зависимости $P(T, E)$. Равновесному состоянию системы соответствует минимум её термодинамического потенциала, поэтому при заданных T и E величина $P(T, E)$ определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial P} \right)_{T, E} = 0. \quad (2.32)$$

При не слишком высоких давлениях линия сосуществования (λ -линия) энантиомерных модификаций G1-клатратов имеет практически постоянный наклон [89, с. 230–233]:

$$\gamma \equiv \frac{dT_\lambda(p)}{dp} \approx \text{const}. \quad (2.33)$$

Это означает [см. (2.25)], что у G1-клатратов переход «энантиомерная модификация $\xrightarrow{\leftarrow}$ рацемическая модификация» близок к ФП III рода и может быть описан при помощи соотношений (2.22), (2.26). Однако после их подстановки в (2.31) уравнение типа (2.32) невозможно решить аналитически. Пригодное для практических расчётов выраже-

ние $P(T, E)$ удаётся получить лишь при малых q . Именно, оставляя в силе (2.26), вместо (2.22) запишем:

$$\{\varphi\} \approx \frac{aq^2}{2} + \frac{bq^4}{4}. \quad (2.34)$$

Из (2.31), (2.32) и (2.34) вытекает, что $P(T, E)$ – корень уравнения

$$a_p(T - T_\lambda)P + b_T P^3 - E = 0.$$

Точное решение этого уравнения громоздко и малоприспособно для практических расчетов. Приближенное аналитическое решение (погрешность приближения $< 4,5\%$) имеет вид

$$\left. \begin{aligned} P &\approx \hat{P} \left(\frac{E}{b_T} (1 + \theta_E \sqrt{1 - \theta_E}) \right)^{1/3}, & \theta_E \leq 0, \\ P &\approx \hat{P} \left[\frac{E}{b_T} \right]^{1/3} \left[(\theta_E + \sqrt{3})^{-1} + 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} \right], & \theta_E \geq 0, \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

где $\theta_E = \frac{a_p(T - T_\lambda)}{(b_T E^2)^{1/3}}$.

Значения констант a_p и b_T , найденные в ходе количественного анализа калориметрических и диэлектрических измерений [90], даны в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Некоторые характеристики глициновых клатратов

Соединение	$T_\lambda, ^\circ\text{K}$	$a_p, 10^7 \frac{\text{Н}\cdot\text{м}}{\text{Кл}^2\cdot\text{К}}$	$b_T, 10^{11} \frac{\text{В}\cdot\text{м}^5}{\text{Кл}^3}$
$(\text{Gl})_2\cdot\text{HNO}_3$	206,5	13,9	$\approx 10,0$
$(\text{Gl})_3\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$	322,5	3,7	5,5
$(\text{Gl})_3\cdot\text{H}_2\text{SeO}_4$	295,7	2,63	$0,85 \pm 0,45$
$(\text{Gl})_3\cdot\text{H}_2\text{BeF}_4$	344,8	–	–

Стереоконфигурационное состояние Gl-клатратов можно охарактеризовать величиной критического поля энантиоморфного переключения E_c , необходимого для трансформации правого энантиомера в зеркально идентичный ему левый (или наоборот). При $E = 0$ в об-

ласти значений $T > T_\lambda$ G1-клатраты неполярны ($P = 0$, $E_c = 0$) и поэтому не обладают стереоизомерией. Температура их спонтанной рацемизации может быть идентифицирована на опыте как точка обращения в ноль поля E_c :

$$E_c = \frac{[a_p(T_\lambda - T)]^{3/2}}{2b_T^{1/2}}, \quad T \leq T_\lambda. \quad (2.36)$$

При $E \neq 0$

$$-E_c = E [\theta_E + 3f_\pm^2(\theta_E)] f_\pm(\theta_E), \quad (2.37)$$

где нижний индекс «-» соответствует $\theta_E \leq 0$, нижний индекс «+» соответствует $\theta_E \geq 0$:

$$\left. \begin{aligned} f_-(\theta_E) &= [1 - \theta_E \sqrt{1 - \theta_E}]^{1/3}, & \theta_E \leq 0; \\ f_+(\theta_E) &= \left[(\theta_E + \sqrt{3})^{-1} + 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} \right], & \theta_E \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.38)$$

Результаты расчётов по формулам (2.36)–(2.38) представлены на рис. 2.6. С ростом температуры величина E_c монотонно убывает, не обращаясь в ноль ни при каком значении T . Это означает, что при $E \neq 0$ рассматриваемые клатраты энантиоморфны при любых T (точнее, во всей области термической устойчивости), а их рацемизация невозможна.

Ещё одно интересное проявление влияния электрического поля на стереоконфигурацию G1-клатратов можно наглядно проследить, проанализировав вытекающую из (2.31), (2.34), (2.35) температурную зависимость изобарической теплоёмкости при постоянном давлении:

$$\tilde{C}_p = [C_p]_+ \{C_p\}, \quad (2.39)$$

где

$$\{C_p\} = T [A'_\phi f_\pm(\theta_E)]^2 [A_\phi + 3B_\phi f_\pm^2(\theta_E)]^{-1}. \quad (2.40)$$

В формуле (2.39), а также далее в формулах (2.42)–(2.44) и (2.48) волна над символом соответствует характеристикам энантиомерной модификации, квадратные скобки – характеристикам рацемической модификации; последние подразумеваются независимыми от T и E .

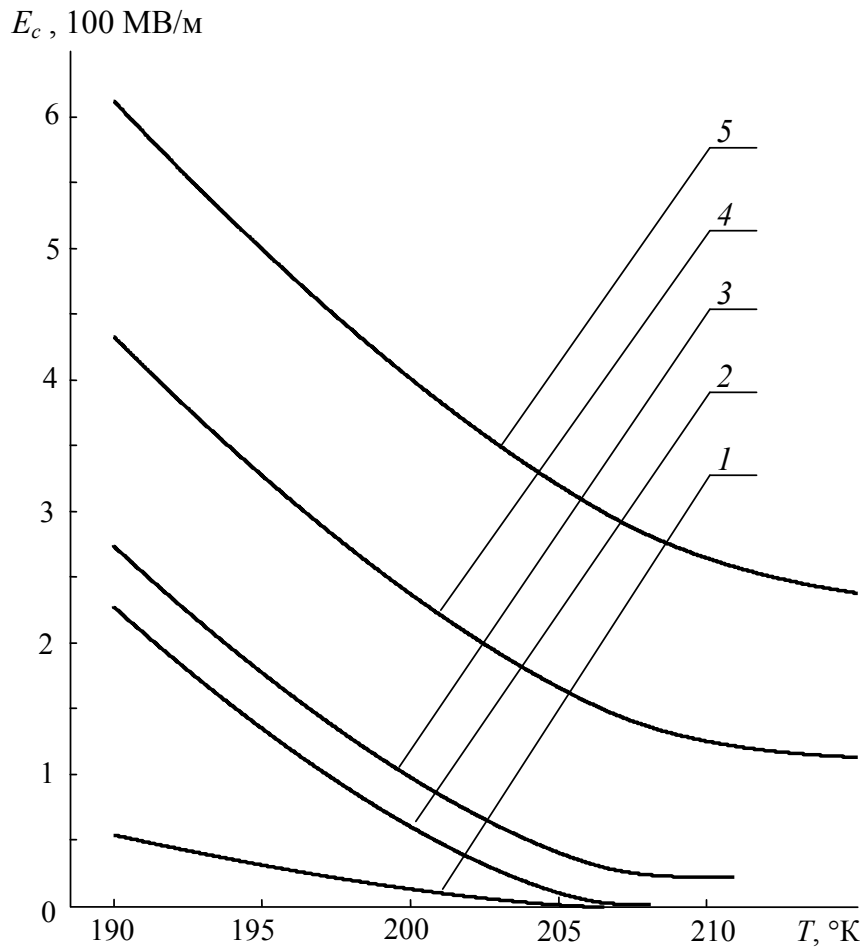


Рис. 2.6. Температурная зависимость поля энантиоморфного переключения $(\text{Gl})_2 \cdot \text{HNO}_3$:
 1 – $E = 0$; 2 – $E = 1 \text{ кВ/м}$; 3 – $E = 100 \text{ кВ/м}$;
 4 – $E = 1 \text{ МВ/м}$; 5 – $E = 10 \text{ МВ/м}$

Эволюция температурной зависимости изобарной теплоёмкости при варьировании E проиллюстрирована на рис. 2.7. При $E = 0$ теплоёмкость испытывает в точке T_λ скачок

$$\Delta C_p = T_\lambda \frac{(A'_\phi)^2}{2B_\phi}.$$

При $E \neq 0$ варьирование температуры сопровождается плавным изменением величины C_p . С ростом E зависимость $C_p(T)$ становится всё более полой, так что при достаточно сильных полях изменение теплоёмкости в окрестности точки T_λ пренебрежимо мало.

Известно, что пороговые эффекты (скачок либо обращение в ноль какой-либо физико-химической характеристики), наблюдаемые при определенной температуре в отсутствие изменения агрегат-

ного состояния, свидетельствуют о структурном превращении в этой температурной точке. В рассматриваемом случае пороговыми эффектами служат наблюдаемые в точке рацемизации скачок теплоёмкости и обращение в ноль поля энантиоморфного переключения (а также сопутствующее ему вырождение полярности структуры клатрата). При $E \neq 0$ названные эффекты размываются (рис. 2.6–2.8), что естественно интерпретировать как проявление размывания структурного перехода под действием электрического поля. Такая интерпретация соответствует схеме опыта, при которой изучается смена стереоконфигурации на границе температурных областей $T < T_\lambda$ и $T > T_\lambda$, а электрическое поле выступает в роли дополнительного управляющего параметра и может вообще отсутствовать. Вместе с тем, возможна альтернативная постановка задачи: изучение стереоизомерии GI-клатрата при переходе в состояние индуцированного упорядочения. Перейдем к выяснению природы такого перехода.

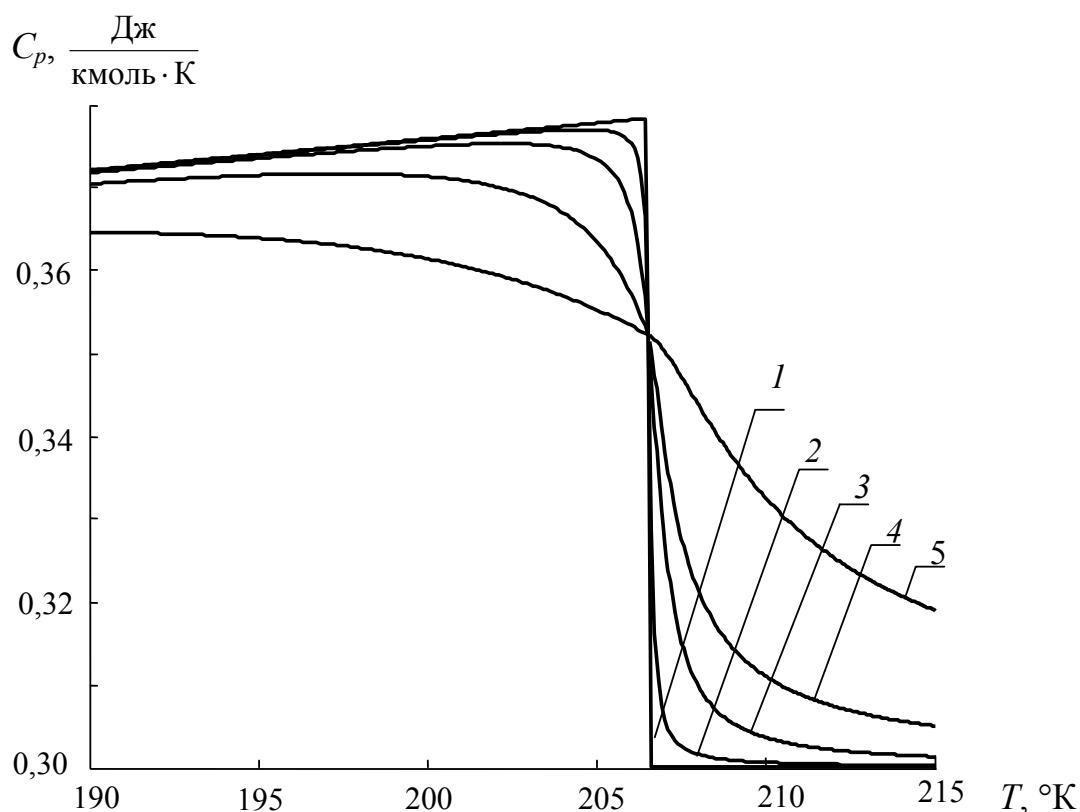


Рис. 2.7. Температурная зависимость изобарной теплоёмкости $(GI)_2 \cdot HNO_3$:

1 – $E = 0$; 2 – $E = 103$ В/м; 3 – $E = 105$ В/м;
4 – $E = 106$ В/м; 5 – $E = 107$ В/м

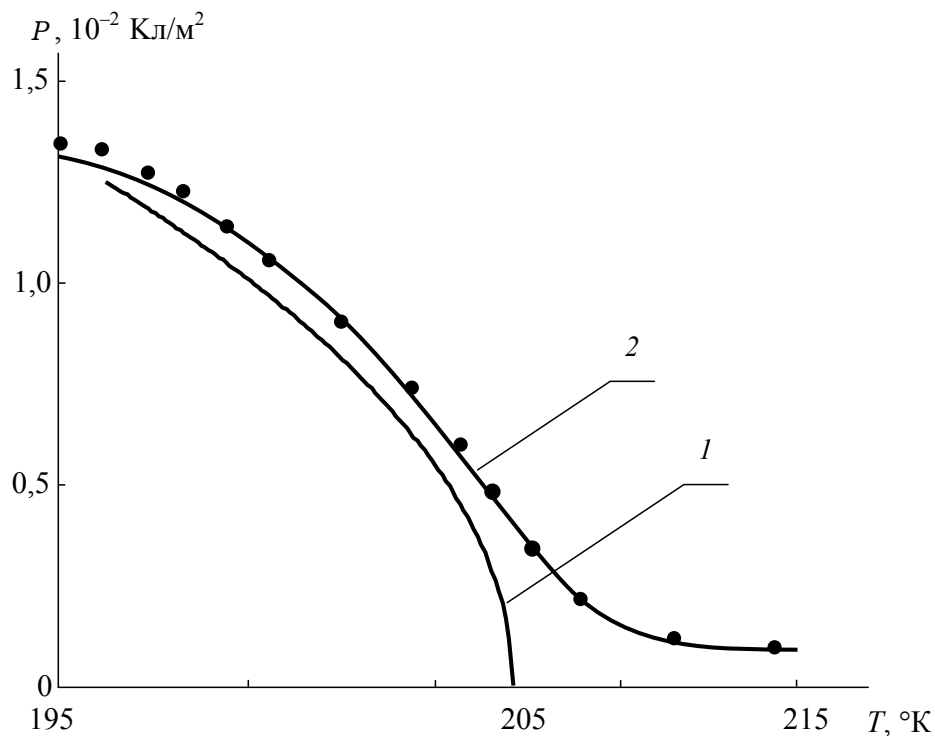


Рис. 2.8. Температурная зависимость электрического дипольного момента $(Gl)_2 \cdot HNO_3$:
 1 – $E = 0$; 2 – $E = 8 \cdot 10^5$ В/м; сплошные линии – расчёт по формулам (2.35); точки – экспериментальные данные [92]

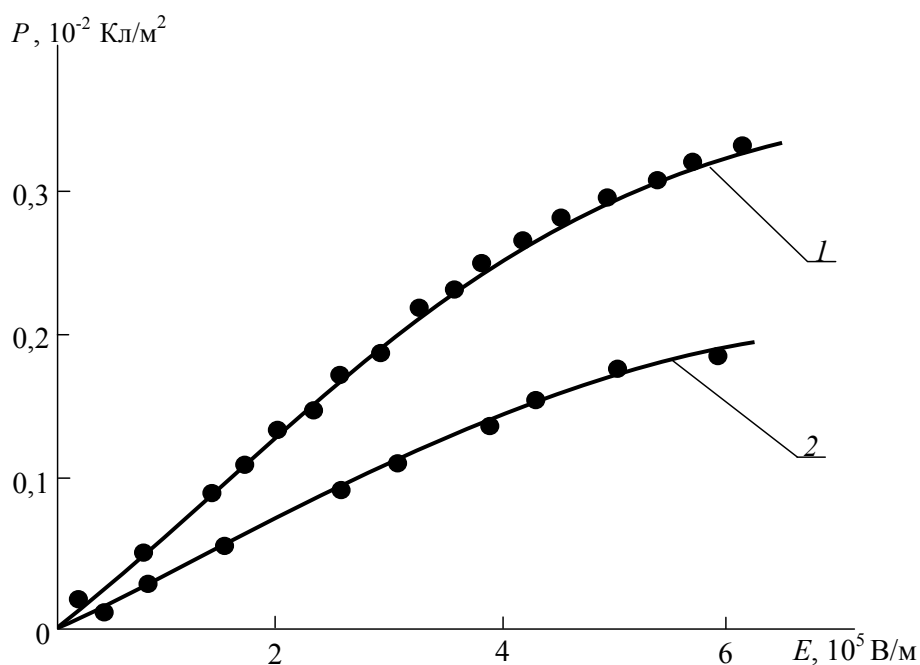


Рис. 2.9. Зависимость электрического дипольного момента $(Gl)_2 \cdot HNO_3$ от напряженности внешнего электрического поля:
 кривая 1 – при $T - T_\lambda = 0,9^\circ$; кривая 2 – при $T - T_\lambda = 1,9^\circ$;
 сплошная линия – расчёт по формулам (2.35);
 точки – экспериментальные данные [92]

Не теряя в строгости, вместо (2.33) запишем:

$$\gamma = \text{const}. \quad (2.41)$$

С учётом уравнения Клапейрона-Клаузиуса это означает, что

$$\gamma = \frac{\tilde{v} - [v]}{\tilde{S} - [S]} = \text{const}, \quad (2.42)$$

где v – удельный объём. Из (2.41) и (2.42) следует, что коэффициент теплового расширения $\alpha = (\partial v / \partial T)_p$ и сжимаемость $\beta = -(\partial v / \partial p)_T$ GI-клатратов удовлетворяют равенствам

$$\tilde{\alpha} - [\alpha] = \gamma \frac{\tilde{C}_p - [C_p]}{T}, \quad \tilde{\beta} - [\beta] = -\gamma(\tilde{\alpha} - [\alpha]). \quad (2.43)$$

В то же время, взаимосвязь характеристик рацемической модификации можно выразить в виде:

$$[\alpha] = -\frac{[C_p]}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S; \quad [\beta] = [\alpha] \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (2.44)$$

При $T \neq T_\lambda(p)$ величины $(\partial T / \partial p)_S$ и $(\partial T / \partial p)_V$ определяют характер согласованного изменения p и T при адиабатическом и изохорном процессах, которые здесь не представляют интереса. Проанализируем альтернативный случай: $T = T_\lambda(p)$, т. е. p и T принадлежат λ -линии. Тогда

$$\gamma = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V. \quad (2.45)$$

Подставляя (2.45) в выражения (2.44), получаем: при $T = T_\lambda(p)$

$$[\alpha] = -\gamma \frac{[C_p]}{T}; \quad [\beta] = \gamma[\alpha]. \quad (2.46)$$

Возвращаясь с учётом (2.46) к равенству (2.43), находим:

$$\alpha = -\gamma \frac{C_p}{T}, \quad \beta = \gamma \alpha. \quad (2.47)$$

Отсюда следует, что при $E \neq 0$ компоненты строк определителя

$$D^+ = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha \\ \alpha & -\beta \end{vmatrix}$$

пропорциональны друг другу, т. е.

$$D^+ = 0.$$

Основываясь на этом, с учётом соотношения [91]

$$D = \frac{1}{D^+},$$

где D – детерминант устойчивости, приходим к важному выводу: при $E \neq 0$

$$D = +\infty, \quad (2.48)$$

т. е. под действием электрического поля GI-клатраты переходят в состояние предельной устойчивости.

GI-клатраты – не единственный класс соединений, допускающих такой переход. Переход в состояние предельной устойчивости может индуцироваться электрическим полем во всех соединениях, у которых собственный механизм упорядочения структурных единиц – спонтанное возникновение электрического дипольного момента, а линия сосуществования структурных модификаций – прямая.

2.5. Взаимная корреляция свойств полярных кристаллов

В руководствах по кристаллографии полярных структур (например, [78], [79]) особо подчёркивается, что пирополяризация складывается из первичной ($P^{(I)}$) и вторичной ($P^{(II)}$) поляризации:

$$P = P^{(I)} + P^{(II)}. \quad (2.49)$$

Первое слагаемое в этом априорном выражении отождествляют с пирополяризацией гипотетического «зажатого» кристалла, нагрев/охлаждение которого производят при сохранении неизменными его формы и объёма («истинный пироэффект»). Второе слагаемое в выражении (2.49) связывают с изменением поляризации вследствие изменения числа связанных зарядов в единице объёма кристалла при его тепловом расширении. На этом основании заключают, что пирополяризация содержит термодформационный вклад, и постулируют существование вторичного («ложного») пироэффекта, имеющего пьезоэлектрическую природу.

Несмотря на то, что изложенная интерпретация закреплена на энциклопедическом уровне [80, с. 163], её правомерность вызывает возражения. Прямое измерение первичного пироэффекта принципиально невозможно, а косвенные оценки его вклада вынуждают признать, что доля первичного пироэффекта не превышает 5 %, т. е. сопоставима с погрешностью измерений. Последнее позволяет предположить, что упомянутых выше двух кристаллохимически различных составляющих пирополяризации просто не существует. Ниже мы убедимся в этом [равенство (2.54)], проанализировав закономерности взаимной корреляции свойств полярных кристаллов.

Распространив аппроксимацию Пиппарда-Гарланда [93] на анизотропные среды, В. Яновец предложил соотношение [94]

$$\Pi = \Psi \gamma_X^{-1} + \text{const}, \quad (2.50)$$

где Ψ – пьезокоэффициент (здесь и далее тензорные индексы опущены). Величина $\gamma_X = dT_\lambda/dX$, определяющая кривизну зависимости температуры полиморфного превращения от механического напряжения X , при этом принималась постоянной:

$$\gamma_X = \text{const}. \quad (2.51)$$

Несмотря на неопределённость константы в правой части равенства (2.50), это соотношение получило признание [95] и даже вошло в некоторые учебники (например, [96]). Между тем, допущение (2.51) неприемлемо, т. к. зависимость температуры полиморфного ФП I рода от механического напряжения не может быть линейной [77]. С учётом этого взаимосвязь характеристик полярного кристалла заслуживает отдельного обсуждения.

Пирокоэффициент действительно можно формально записать в виде суммы «первичной» и «вторичной» составляющих [сравни (2.49)]:

$$\Pi = \Pi^{(1)} + \Pi^{(2)} = \Pi^{(1)} + \Psi \frac{\alpha}{s}, \quad (2.52)$$

где $\Pi^{(1)} = (\partial P/\partial T)_x$; x – механическая деформация; α – коэффициент линейного теплового расширения, s – изотермическая сжимаемость. Однако наряду с этим, для любых полярных кристаллов верно равенство

$$\Pi = \Psi/\gamma_P, \quad (2.53)$$

где $\gamma_P = -(\partial T/\partial X)_P$. Поскольку $\Pi^{(1)}$ по определению не может зависеть от Ψ , независимые равенства (2.52) и (2.53) совместны лишь в том случае, если

$$\Pi^{(1)} \equiv 0. \quad (2.54)$$

Чтобы проанализировать вытекающее из (2.52) и (2.54) равенство

$$\Pi = \Psi \frac{\alpha}{s}, \quad (2.55)$$

докажем вспомогательное соотношение

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = \text{const}. \quad (2.56)$$

Допустим, что $\Gamma \neq \text{const}$. Тем самым допускается, что на поверхности $\tilde{H}(S, X)$ энтальпии анизотропно напряжённого кристалла существует термодинамическая траектория согласованного изменения величин X и T при неизменном значении $x = \text{const}$. Так как $x = -(\partial \tilde{H}/\partial X)_S$, требование $x = \text{const}$ выполняется лишь в том случае, если гипотетическая траектория лежит на цилиндрической поверхности, образующая которой соответствующим образом наклонена к оси X . Между тем, полная (гауссова) кривизна $K^{(\tilde{H})}$ поверхности $\tilde{H}(S, X)$ выражается равенством*

$$K^{(\tilde{H})} = \frac{D^{(\tilde{H})}}{(1 + T^2 + x^2)^2},$$

где

$$D^{(\tilde{H})} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S & -\left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_S \end{vmatrix}.$$

* Для упрощения записи все задействованные в этом равенстве величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в какой-либо реперной точке фазовой диаграммы.

Нетрудно заметить, что $K^{(\tilde{H})} < 0$. Это означает, что поверхность $\tilde{H}(S, X)$ образована точками гиперболического типа, поэтому никакая её область не может принадлежать цилиндрической поверхности. Следовательно, гипотетическая траектория не существует, т. е. $\Gamma = \text{const}$.

Поскольку

$$\frac{\alpha}{s} = \Gamma, \quad (2.57)$$

из (2.55)–(2.57) вытекает, что температурные зависимости пиро- и пьезокоэффициентов полярного кристалла, а также температурные зависимости его коэффициента теплового расширения и изотермической сжимаемости совпадают с точностью до постоянного множителя. При этом постоянные множители в формулах (2.53) и (2.57) связаны соотношением

$$\gamma_P = \Gamma^{-1},$$

которое легко получить подстановкой тождества (2.54) в формальное равенство

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x - \frac{\Pi^{(1)}}{s} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T.$$

Доказанная прямая пропорциональность величин Π и Ψ проявилась при обработке экспериментальных данных о температурных зависимостях пиро- и пьезокоэффициентов дигидрофосфата калия KH_2PO_4 [70], [97], танталата лития LiTaO_3 [98], [99] и германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [100]. Пары значений пиро- и пьезокоэффициента, соответствующих одной и той же температуре, использовались в качестве координат точек на плоскости (Π, Ψ) . Зависимости $\Psi(\Pi)$, полученные таким построением, представлены на рис. 2.10.

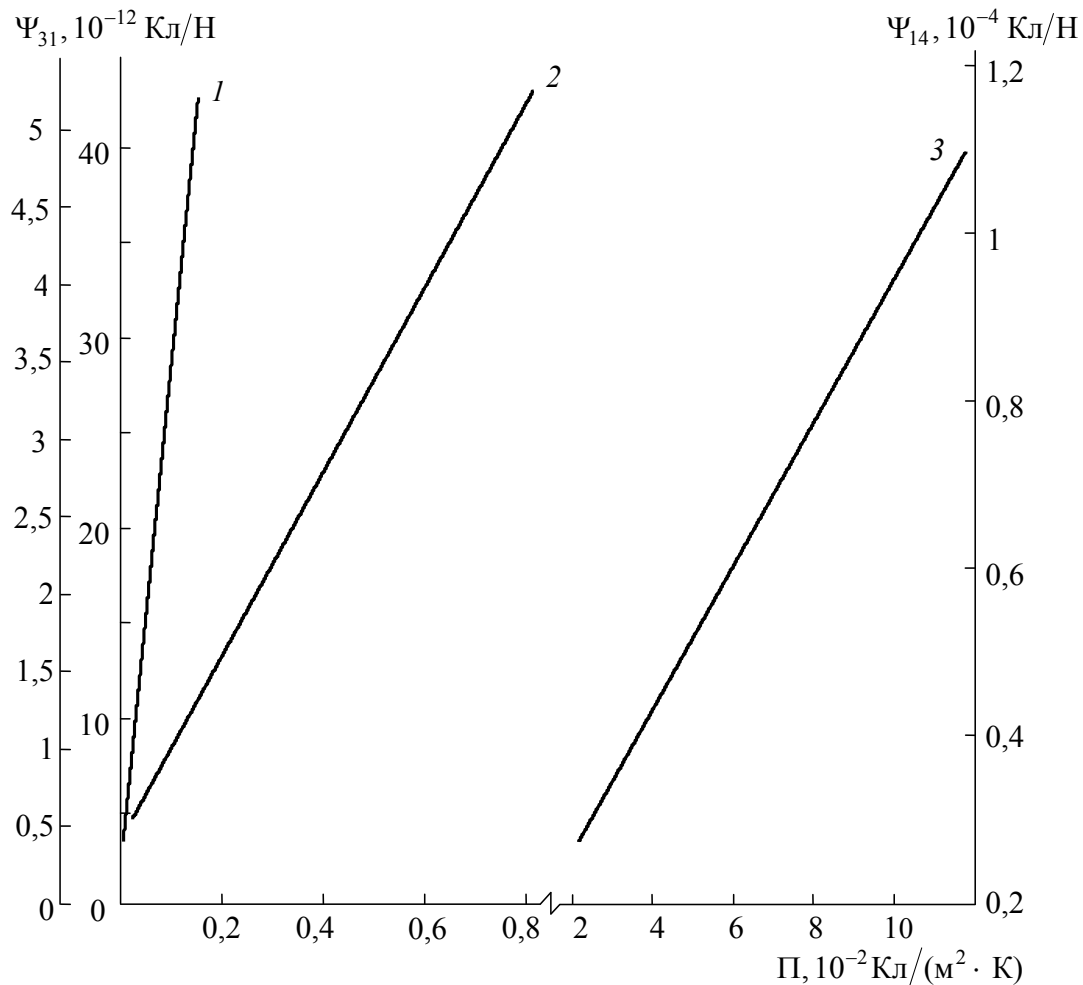


Рис. 2.10. Зависимости пьезоэлектрического коэффициента Ψ_{31} и Ψ_{14} от пирокоэффициента:

(1 – левая шкала) – германат свинца; (2 – средняя шкала) – танталата лития; (3 – правая шкала) – дигидрофосфата калия

В завершение этого раздела обратим внимание, что при обсуждении пьезоэлектрической поляризации кристаллов поляризующее механическое воздействие, как обычно, подразумевалось осевым либо сдвиговым. Между тем, все ацентричные структуры, кроме класса $\bar{4}3m$, допускают также поляризацию кручением:

$$P_m = R_{mn} \dot{M}_n,$$

где \dot{M} – аксиальный вектор момента кручения; R – несимметричный псевдотензор второго ранга (табл. 2.3). В «чистом виде» гиरोиндуцированную поляризацию можно наблюдать в опытах с кристаллами непьезоэлектрического класса 432, а также у кристаллов, принадлежащих классам $\bar{4}2m$, 222, 32, 422, 622, 23, $mm2$, $3m$, $4mm$ и $6mm$ (табл. 2.4).

Таблица 2.3

Псевдотензор второго ранга R

Класс	R_{ij}	Класс	R_{ij}	Класс	R_{ij}
1	$R_{11} \ R_{12} \ R_{13}$ $R_{21} \ R_{22} \ R_{32}$ $R_{31} \ R_{32} \ R_{33}$	222	$R_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ R_{22} \ 0$ $0 \ 0 \ R_{33}$	3, 4, 6	$R_{11} \ R_{12} \ 0$ $-R_{12} \ R_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ R_{33}$
2 ($2 \parallel c_2$)	$R_{11} \ 0 \ R_{13}$ $0 \ R_{22} \ 0$ $R_{31} \ 0 \ R_{33}$				
2 ($2 \parallel c_3$)	$R_{11} \ R_{12} \ 0$ $R_{21} \ R_{22} \ 0$ $0 \ 0 \ R_{33}$	$mm2$	$0 \ R_{12} \ 0$ $R_{21} \ 0 \ 0$ $0 \ 0 \ 0$	32, 422, 622	$R_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ R_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ R_{33}$
m ($m \perp c_2$)	$0 \ R_{12} \ 0$ $R_{21} \ R_{22} \ R_{23}$ $0 \ R_{32} \ 0$				
m ($m \perp c_3$)	$0 \ 0 \ R_{13}$ $0 \ 0 \ R_{23}$ $R_{31} \ R_{32} \ 0$	$\bar{4}2m$	$R_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ -R_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ 0$	23, 432	$R_{11} \ 0 \ 0$ $0 \ R_{11} \ 0$ $0 \ 0 \ R_{11}$

Таблица 2.4

**Условия наблюдения поляризации кручением
(в кристаллографических координатах $c_1c_2c_3$)**

Кристаллографический класс	Ориентация крутящего момента \dot{M}	Направление гироиндуцированной поляризации \hat{P}
432	$\dot{M} \parallel c_1$	$\hat{P} \parallel c_1$
	$\dot{M} \parallel c_2$	$\hat{P} \parallel c_2$
	$\dot{M} \parallel c_3$	$\hat{P} \parallel c_3$
$\bar{4}2m$	$\dot{M} \parallel c_1$	$\hat{P} \parallel c_1$
	$\dot{M} \parallel c_2$	$\hat{P} \parallel c_2$
222, 422, 622, 23	$\dot{M} \parallel c_1$	$\hat{P} \parallel c_1$
	$\dot{M} \parallel c_2$	$\hat{P} \parallel c_2$
	$\dot{M} \parallel c_3$	$\hat{P} \parallel c_3$
$mm2, 3m, 4mm, 6mm$	$\dot{M} \parallel c_1$	$\hat{P} \parallel c_2$
	$\dot{M} \parallel c_2$	$\hat{P} \parallel c_1$

ГЛАВА 3

НЕПОЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

3.1. Неполярные кристаллы как ферроики различных рангов

В силу того, что ВСМ обычно имеет неполярную структуру, полиморфные переходы «ВСМ → НСМ» естественным образом распадаются на две группы^{*}: 1) переходы в полярную НСМ; 2) переходы в неполярную НСМ.

Полиморфные переходы обеих названных разновидностей встречаются одинаково часто. Однако переходы первой группы «наглядны» с точки зрения экспериментального изучения и притом классификационно единообразны: все они соответствуют ферроикам первого ранга. Благодаря этому они гораздо чаще привлекали внимание исследователей, нежели полиморфные превращения второй группы, которые пока изучены мало.

Последнее в значительной степени обусловлено отсутствием среди соединений, испытывающих превращения второй группы, выраженного кристаллохимического единообразия: названная группа полиморфных переходов охватывает чистые ферроики второго ранга, средние ферроики (за исключением редко встречающихся переходов «полярная ВСМ → полярная НСМ») и высшие ферроики.

Следует сразу обратить особое внимание, что ферроиком второго ранга является не всякий полиморфный кристалл, у которого домены НСМ переключаются под действием механического напряжения подобно тому, как домены НСМ ферроика первого ранга переключаются внешним электрическим полем. Механическое воздействие также способно переключать домены НСМ ферроиков четвертого ранга, иногда называемых ферробиеластиками. Разграничение этих двух

^{*} Принципиально возможные полиморфные переходы «полярная ВСМ → полярная НСМ» на опыте наблюдаются чрезвычайно редко (см. раздел 2.3), поэтому здесь они исключены из рассмотрения.

классов ферроиков обеспечивается тем, что полиморфное превращение ферроика второго ранга приводит к спонтанному изменению числа ненулевых компонент у *всех* тензоров второго ранга, описывающих свойства этого кристалла, а не только у тензора упругих деформаций. Указанное изменение числа компонент затрагивает, в том числе, тензор оптической поляризуемости, что и обуславливает разориентацию оптических индикатрис доменов НСМ ферроика второго ранга. Сказанное позволяет считать простейшим достаточным критерием обнаружения НСМ ферроика второго ранга оптическую наблюдаемость его доменов в поляризованном свете по разным положениям погасания. Другими словами, если механическое воздействие переключает домены, наблюдаемые в поляризованном свете, то кристалл является ферроиком второго ранга; если же механически переключаемая доменная структура не наблюдается в поляризованном свете, то кристалл, в котором она реализуется, является ферроиком четвёртого ранга.

Проведённые до настоящего времени исследования средних и высших ферроиков весьма немногочисленны. Эти исследования носят преимущественно экспериментальный характер, причём в достаточной степени изучен лишь один средний ферроик – кварц SiO_2 . Ему же уделено основное внимание и в единичных теоретических публикациях по обсуждаемой проблеме [101].

Первое теоретическое исследование средних ферроиков [102] носило сугубо качественный характер. Позднее в работе Толедано [103] был выполнен симметричный анализ полиморфных превращений средних и высших ферроиков. Однако на выводы Толедано существенно повлиял неудачный выбор исходных положений, в частности, необоснованное исключение из рассмотрения псевдотензорных величин. Отказ от последнего ограничения позволил провести анализ качественных закономерностей полиморфизма средних ферроиков более корректно [104]. В то же время, неточности [103], допущенные при классификации средних и высших ферроиков, остались незамеченными при более поздних исследованиях [105], [106, с. 154].

Перейдём к детальному обсуждению закономерностей полиморфизма неполярных кристаллов – средних и высших ферроиков.

3.2. Структурные аспекты полиморфизма неполярных кристаллов

Среди полиморфных веществ с неполярной НСМ часто встречаются кристаллы, испытывающие монотропные переходы. Изначально считалось, что монотропия либо энантиотропия полиморфизма есть свойство данного вещества. Позднее оказалось [107], что при изменении давления монотропный переход может трансформироваться в энантиотропный (и обратно). В связи с этим укоренилась иная точка зрения: следуя [107], монотропию/энантиотропию полиморфизма рассматривают не как кристаллохимическое явление, а лишь как особенность фазовой диаграммы, свойственную любым веществам.

Чтобы внести ясность, будем исходить из того, что модификации одного и того же вещества образованы одними и теми же структурными единицами, поэтому взаимное соотношение структур модификаций не может быть произвольным. Преемственность модификаций при полиморфном переходе $\mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ обеспечивается тем, что группы симметрии структур всех кристаллических модификаций вещества имеют общую надгруппу \mathcal{G} , т. е.

$$\mathfrak{y} \subset \mathcal{G}, \quad \mathfrak{g} \subseteq \mathcal{G}. \quad (3.1)$$

Тривиальный вариант $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}$ (изоморфное превращение) для нашего рассмотрения не представляет интереса, поэтому сразу переходим к анализу вытекающих из (3.1) альтернативных соотношений:

$$\mathfrak{g} \subset \mathfrak{g} \quad (3.2)$$

либо

$$\mathfrak{g} \cap \mathfrak{g}, \quad \mathfrak{g} \neq \mathfrak{g}. \quad (3.3)$$

Строгость соотношения (3.2) обеспечивает однозначность и воспроизводимость термодинамического пути перехода $\mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ на фазовой диаграмме вещества. В то же время, соотношение (3.3) является нестрогим, поэтому термодинамический путь перехода $\mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ в случае (3.3) неоднозначен. Последнее указывает на то, что при выполнении соотношения (3.2) переход $\mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}$ энантиотропен, а в случае (3.3) этот переход может быть монотропным. Другими словами, монотро-

пия полиморфизма может проявляться лишь в том случае, если между группами \mathcal{U} и \mathcal{G} нет прямой подчинённости вида (3.2).

Любые изменения симметрии структуры в теоретической кристаллохимии рассматриваются в свете общего принципа Кюри [108]: диссимметрия, появившаяся в системе, должна наличествовать в причинах, обусловивших эту диссимметрию. Вместе с тем, на практике полиморфные превращения обычно индуцируются изотропными воздействиями – охлаждением (нагревом) и гидростатическим сжатием. Противоречие между понижением симметрии анизотропной структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропией внешнего воздействия, вызывающего это превращение, устраняется благодаря тому, что при переходе в НСМ кристаллы разбиваются на домены. Симметрия структуры отдельного домена ниже, чем симметрия структуры ВСМ, но расположение доменов в кристалле НСМ подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе, вследствие чего симметрия кристалла в целом до и после перехода неизменна. Явление доменизации хорошо известно, однако принято подразумевать, что оно свойственно сегнетоэлектрическим и магнитным материалам. В действительности, в силу принципа Кюри доменизация имеет место у всех полиморфных кристаллов.

Характер доменизации определяется соотношением (3.1): структура отдельного домена имеет симметрию группы \mathcal{U} , тогда как в целом полидоменный кристалл НСМ характеризуется симметрией группы \mathcal{G} . При этом существует определённое внешнее воздействие, способное монодоменизировать кристалл НСМ, а при своей инверсии – «переключать» (реориентировать) упорядоченную конфигурацию структурных единиц НСМ из одного стабильного состояния в другое, энергетически эквивалентное стабильное состояние. У кристаллов с полярной НСМ описанная бистабильность структуры проявляется в способности к реполяризации решётки, что широко применяется в практике экспериментальных исследований. Воздействия, обеспечивающие монодоменизацию и последующее переключение бистабильной структуры кристаллов с неполярной НСМ, указаны в табл. 3.1 и 3.2, где приняты следующие обозначения: X_ν ($\nu = 1, 2, \dots, 6$) – механическое напряжение; E_i ($i = 1, 2, 3$) – напряжённость электрического поля; M_i – момент кручения.

В табл. 3.1 перечислены полиморфные переходы в неполярную НСМ, при которых бистабильностью её структуры управляет одиночное воздействие – механическое напряжение. Кристаллы, испыты-

вающие такие переходы, являются ферроиками второго ранга. Переключение монодоменной структуры их НСМ является прямым аналогом переполяризации решётки кристаллов с полярной НСМ (ферроиков первого ранга).

Таблица 3.1

Ферроики второго ранга

Группа симметрии НСМ	Группа симметрии ВСМ	Переключающее воздействие
$\bar{4}$	$\bar{4}3m; \bar{4}2m; 4/m\bar{3}m; m\bar{3}m$	\dot{M}_3
$\bar{3}$	$\bar{3}m; m\bar{3}; m\bar{3}m; 6/m; 6/m\bar{3}m$	
$6/m$	$6/m\bar{3}m$	
$4/m$	$m\bar{3}m; 4/m\bar{3}m$	
$2/m$	$6/m; 4/m$	$\dot{M}_3; X_6$
	$m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/m\bar{3}m; 4/m\bar{3}m; m\bar{3}m$	X_6
$\bar{1}$	$m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/m\bar{3}m; 4/m\bar{3}m; 6/m; 4/m; m\bar{3}m$	X_4, X_5, X_6
	$2/m$	X_4, X_5

В табл. 3.2 перечислены полиморфные превращения средних ферроиков – переходы в неполярную НСМ, при которых бистабильностью её структуры управляет парное воздействие. Переходы, при которых переключение структуры НСМ сопровождается изменением оптической вращательной способности и может контролироваться хирооптически-ми методами [109], отмечены в табл. 3.2 знаком (\oplus).

В табл. 3.3 перечислены полиморфные превращения высших ферроиков. Переключение структуры НСМ таких соединений невозможно ввиду экспериментальной недоступности тех анизотропных эффектов (третьего и более высоких порядков), в которых проявляются различия между ВСМ и НСМ при названных переходах.

Доля ферроиков определённого ранга \mathcal{R} в общем количестве наблюдаемых на опыте структурных превращений заметно убывает с ростом \mathcal{R} . Наиболее распространены изоморфные переходы ($\mathcal{R} = 0$), а среди полиморфных соединений преобладают ферроики первого ранга и несколько реже встречающиеся ферроики второго ранга. Вместе с тем, средние и высшие ферроики – отнюдь не редкость; примеры таких соединений указаны в табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2

Средние ферроики

Переход	Соединение	Переключающие воздействия	Линейное соотношение
622 – 32	SiO ₂ , AlPO ₄	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{11} \sim c_{14}$
$m\bar{3}m - 32 (\oplus)$	HgS, HgSe, HgTe	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $E_1X_4 = -E_2X_5$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim$ $\sim g_{11} \sim g_{33} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 32 (\oplus)$	RbNO ₃ , CsNO ₃	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	
6/mmm – 32 (⊕)	–	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	
$\bar{3}m - 32 (\oplus)$	AlF ₃ , ScF ₃ , Cs ₃ As ₂ Cl ₉	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim$ $\sim g_{11} \sim g_{33}$
$\bar{6}2m - 32 (\oplus)$	Na ₂ ThF ₆	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim$ $\sim g_{33} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 23 (\oplus)$	–	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim g_{11}$
$m\bar{3}m - 23 (\oplus)$	NH ₃		
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	AgInS ₂ , AgInSe ₂ , NH ₄ NO ₃	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6$ $E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{36} \sim g_{11}$
4/mmm – $\bar{4}2m$	Mo ₅ Ga ₃ , W ₅ Ge ₃		
$m\bar{3}m - 422 (\oplus)$	In ₂ S ₃ , Zn ₂ GeO ₄ , Er ₂ Ge ₂ O ₇	$E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33}$
4/mmm – 422 (⊕)	TeO ₂		
6/mmm – 622 (⊕)	CsCuCl ₃		
$m\bar{3}m - 222 (\oplus)$	Ag ₂ Se, CsClO ₄		
$\bar{4}3m - 222 (\oplus)$	–	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6$ $E_1\dot{M}_1; E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{25} \sim \Psi_{36} \sim$ $\sim g_{11} \sim g_{22} \sim g_{33}$
mmm – 222 (⊕)	RbBeF ₃ , HgClBr		
4/mmm – 222 (⊕)	TeO ₂		
4/m – $\bar{4}$	Nb ₉ PO ₂₅	$E_1X_4 = E_2X_5;$ $E_1X_5 = -E_2X_4;$ $E_3X_1 = -E_3X_2; E_3X_6$ $E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2;$ $E_1\dot{M}_2 = E_2\dot{M}_1$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{15} \sim \Psi_{31} \sim$ $\sim \Psi_{36} \sim g_{11} \sim g_{12}$

Окончание табл. 3.2

Переход	Соединение	Переключающие воздействия	Линейное соотношение
$m\bar{3}m - \bar{3}m$	CsNO ₂ , BaCO ₃ , LaOF	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	—
$m\bar{3} - \bar{3}m$	CoTe ₂ , NiTe ₂ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃		
$6/mmm - \bar{3}m$	BaCrO ₃ , BaMnO ₃ , NbS ₂		
422 – 222	TeO ₂	E_3X_6	—
622 – 222	—		
432 – 23	—	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$	—
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$	CuBr, AgI, InAs		
$m\bar{3}m - 432 (\oplus)$	—	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	—
$\bar{4}3m - 23 (\oplus)$	ZrOS		
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	ZnSnAs ₂ , Ag-GaTe ₂	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	—
$\bar{4}2m - 222$	NH ₄ H ₂ PO ₄ , ND ₄ D ₂ PO ₄	$E_3\dot{M}_3$	—

Таблица 3.3

Высшие ферроики

Переход	Соединение	Переход	Соединение
23 – 222	K ₂ Mn ₂ (SO ₄) ₃ , Rb ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃ , Tl ₂ Cd ₂ (SO ₄) ₃	$m\bar{3} - mmm$	SiAs ₂ , CoTe ₂ , FeTe ₂ , FeSe ₂ , PdSe ₂ , IrS ₂
$m\bar{3}m - m\bar{3}$	Ag ₂ S, ReO ₃ , K ₂ Na[AlF ₆]	$4/mmm - mmm$	KSCN, LaOF, CrVO ₄ , ZnF ₂ , MnF ₂ , NiF ₂ , EuBr ₂ , GeO ₂
$m\bar{3}m - mmm$	RbBF ₄ , NH ₄ BF ₄ , Cd ₂ SiO ₄	$6/mmm - mmm$	BaCrO ₃ , HoAlO ₃ , ErVO ₃ , PtO ₂ , U ₂ O ₅

Переходы «кубическая ВСМ – гексагональная НСМ» обычно рассматриваются как переходы $g^* \rightarrow g$ при

$$g^* = c \subseteq C, \quad g = h \subseteq H,$$

где C – изометрическая подгруппа кубической голоэдри $C \equiv m\bar{3}m$; H – гексагональная подгруппа призматической голоэдри $H \equiv 6/mmm$.

В табл. 3.1–3.3 такие переходы отсутствуют в силу обсуждаемых далее особенностей гексагональной симметрии кристаллов.

Гексагональными обычно называют структуры, обладающие винтовой симметрией шестого порядка. Формально различаются пять винтовых гексагональных осей (b_1, b_2, b_3, b_4 и b_5), каждая из которых (кроме оси b_3) может, притом, быть правой либо левой. Правые оси b_1, b_2 равнозначны соответственно левым осям b_5, b_4 и наоборот, поэтому принципиально различны только оси b_1, b_2 и b_3 . Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решётки соответствует точка \mathbf{b} . Размножение этой точки всеми движениями фёдоровской группы данной решётки должно давать множество $\{\mathbf{b}\}$ точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [110, с. 238–239]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказанное означает, что множество $\{\mathbf{b}\}$ должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трёх либо из четырёх компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней мере, трём таким подмножествам. Однако размножение произвольной точки гипотетической винтовой осью b_1 даёт множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию (рис. 3.1). Поэтому ось b_1 (равно как эквивалентная ей ось b_5) в кристаллических структурах проявляться не может.

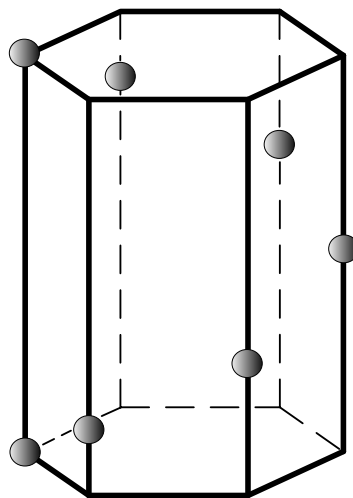


Рис. 3.1. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси b_1

Оси b_2 и b_3 , напротив, встречаются в кристаллических структурах весьма часто. Однако ввиду (3.1) переходы «кубическая ВСМ \rightarrow гексагональная НСМ» представляют собой не переходы $C \rightarrow h$, а переходы

$$C \rightarrow g \quad (3.4)$$

(если структура НСМ обладает винтовой осью b_2), либо переходы

$$C \rightarrow g_\Lambda \quad (3.5)$$

(если структура НСМ обладает винтовой осью b_3). Здесь g – подгруппа ромбической голоэдри mmm , g_Λ – подгруппа тригональной голоэдри $\bar{3}m$.

Соотношения (3.4) и (3.5) обусловлены тем обстоятельством, что винтовые оси b_2 и b_3 суть поворотные оси второго и третьего порядков соответственно. Структурные единицы реального кристалла не занимают застывшие положения, а совершают тепловые колебания, вследствие чего на макроуровне различие между винтовой симметрией и поворотной симметрией того же порядка оказывается размытым. Формальное отличие винтовых осей b_2 и b_3 от поворотной гексагональной оси b существенно только при макроскопическом рассмотрении полиморфных переходов. Вместе с тем, невинтовая гексагональная симметрия в строгом смысле её определения кристаллическим структурам не свойственна.

В самом деле, по теореме Шёнфлиса фёдоровская группа инвариантных движений кристаллического пространства (т. е. группа пространственной симметрии кристаллической структуры) содержит подгруппу трёхмерно-периодических параллельных переносов, отвечающих трём некопланарным трансляционным периодам решётки $[111]$, $[112]$. Вследствие этого выявление возможных видов симметрии кристаллических структур сводится к задаче о заполнении трёхмерного пространства конгруэнтными параллелепипедами, длины и ориентация рёбер которых определяются тремя основными трансляциями решётки. Поскольку наиболее симметричный параллелепипед есть куб, для кристаллических структур

$$\bar{r} \leq 4, \quad (3.6)$$

$$r \leq 4. \quad (3.7)$$

где \bar{r} и r – порядок инверсионной и поворотной оси симметрии соответственно.

Традиционно считается (см., например, [113], [114]), что наряду с (3.6), (3.7) допустимо также

$$\bar{r} = 6, \quad (3.8)$$

$$r = 6. \quad (3.9)$$

Обсудим вначале равенство (3.8).

Инверсионная гексагональная ось $\bar{6}$ есть сочетание тригональной оси симметрии с перпендикулярной ей плоскостью симметрии, поэтому кристаллическая структура, обладающая инверсионной гексагональной симметрией, должна соответствовать заполнению пространства тригональными (либо дитригональными) призмами или дипирамидами. Кристаллическое пространство могут заполнять только параллелоэдры – многогранники с попарно параллельными центросимметричными гранями [115]. Тригональные (дитригональные) призмы и дипирамиды не являются такими многогранниками, поэтому для кристаллических структур равенство (3.8) неправомерно. Примечательно, что до настоящего времени сообщалось лишь об одном веществе, кристаллической структуре которого приписывалась инверсионная гексагональная симметрия. Именно, принято считать, что такая симметрия свойственна структуре германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$ [116]. Между тем, исходя из имеющихся экспериментальных данных (см. [117]), с учётом сказанного выше можно заключить, что структура германата свинца, по-видимому, имеет пространственную симметрию $P6_2/m$.

Уместно обратить внимание, что параллелоэдром также не является координационный полиэдр двухслойной гексагональной сферической упаковки.* Поэтому структурный тип $A3$, соответствующий такой модельной структуре, на практике реализуется со значительными отклонениями от ожидаемой пространственной симметрии $P6_3/mmc$.

Перейдём к обсуждению равенства (3.9). Его доказательства основаны на рассмотрении плоских решёток, перпендикулярных оси симметрии, т. е. на топологии регулярных замощений плоскости [119].

* Другие модельные структуры, в которых проявляется «некристаллографическая» симметрия, обсуждаются в работе [118].

Правильные шестиугольники действительно способны непрерывно заполнить плоскость, равно как шестигранные призмы непрерывно заполняют пространство; благодаря этому гексагональная симметрия обнаруживается во многих двумерно-периодических структурах (плёнки латексов [120], графеновые слои [121] и т. п.). Однако при рассмотрении кристаллического пространства следует учитывать, что фёдоровская группа этого пространства должна однозначно воспроизводить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в некоторой наперёд выбранной ячейке разбиения. Это означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения кристаллического пространства должна быть фундаментальной областью фёдоровской группы – совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигранные призмы содержат несколько фундаментальных областей [110]. Поэтому в идеальных кристаллических структурах невинтовая гексагональная симметрия проявляться не может.

Вернёмся к исходным соотношениям (3.1)–(3.3). Из (3.2) следует, что энантиотропное превращение однозначно определяется конечным множеством \mathcal{C} элементов симметрии кристаллической структуры, утрачиваемых (либо приобретаемых) ею при этом превращении: $\mathcal{C} = \mathcal{G}^* \setminus \mathcal{G}$. Множеству \mathcal{C} естественно сопоставить набор тензорных инвариантов \mathbf{j}_k ($k = 1, 2, \dots$), описывающих свойства, которыми обладает НСМ, но не обладает ВСМ в силу того, что эти свойства запрещены симметрией ВСМ:

$$\mathbf{j}_k \in (\mathbf{I} \setminus \mathbf{I}^*), \quad (3.10)$$

где \mathbf{I} и \mathbf{I}^* – множества инвариантов групп \mathcal{G} и \mathcal{G}^* соответственно. Инвариант низшего ранга в наборе (3.10), называемый далее главным инвариантом, характеризует основной эффект, обусловленный понижением симметрии структуры, и таким образом определяет кристаллохимическую природу соответствующего полиморфного превращения.

При полиморфных превращениях ферроиков первого ранга главным инвариантом является поляризация, а при полиморфных превращениях ферроиков второго ранга – деформация. Полиморфные превращения средних ферроиков отличаются тем, что им свойственны несколько (не менее двух) эквивалентных главных инвариантов. Неоднозначность главного инварианта обуславливает существование линейной корреляции между характеристиками НСМ средних ферроиков.

В самом деле, все инварианты (3.10) по определению соответствуют одному и тому же искажению структуры $\mathbf{g}^* \rightarrow \mathbf{g}$, поэтому при любой термодинамической траектории данного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону. Следовательно, температурные зависимости инвариантов J_k совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей.

Указанная закономерность детализирована в последнем столбце табл. 3.2, где названы характеристики НСМ средних ферроиков, взаимосвязанные линейной корреляцией (знак \sim). Приняты следующие обозначения: $c_{\mu\nu}$ – жёсткость ($\mu, \nu = 1, 2, \dots, 6$); $\Psi_{i\nu}$ – пьезокоэффициент; g_{ij} – компонента псевдотензора гирации ($i, j = 1, 2, 3$).

Имеющиеся в литературе данные позволили проиллюстрировать соотношение $\Psi_{11} \sim c_{14}$ для диоксида кремния SiO_2 . Экспериментальные значения Ψ_{11} и c_{14} [122], [123], соответствующие одной и той же температуре ($293 \text{ }^\circ\text{K} \leq T \leq 846 \text{ }^\circ\text{K}$), использовались в качестве координат точек, наносимых на плоскость $(\Psi_{11}; c_{14})$. Зависимость $\Psi_{11}(c_{14})$, полученная таким построением, представлена на рис. 3.2.

Отдельного обсуждения заслуживает взаимосвязь между характеристиками кристаллов, при полиморфных превращениях которых $\mathbf{y} = \mathbf{c}$ либо $\mathbf{g} = \mathbf{t}$, где \mathbf{t} – тетрагональная аксиальная подгруппа голоэдриии $4/m\bar{3}m$. Такие переходы наблюдаются, в частности, у диоксида титана TiO_2 , гидродифторидов щелочных металлов и галогенидов аммония [124]–[127].

Запишем общее выражение для термодинамического потенциала ϕ полиморфного кристалла:

$$\phi = f(\theta) + \theta A(X_\nu) + B(X_\nu), \quad (3.11)$$

где $f(\theta)$ – скалярная функция параметра $\theta = T - T_\lambda$, T_λ – температура полиморфного перехода; $A(X_v)$ и $B(X_v)$ – некоторые тензорные функции механического напряжения. Обозначив $s_{\mu\nu} = c_{\mu\nu}^{-1}$, после формальных преобразований из (3.11) получаем:

$$s_{\mu\nu} = -\alpha_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \left(\frac{\partial A}{\partial X_\mu} \right)_{X_\mu} + \gamma_\mu \left(\frac{\partial A}{\partial X_\nu} \right)_{X_\nu} - \theta \frac{\partial^2 A}{\partial X_\mu \partial X_\nu} + B_{\mu\nu}, \quad (3.12)$$

где $\gamma_\nu = (\partial T_\lambda / \partial X_\nu)_{X_\mu}$; $B_{\mu\nu} = -\frac{\partial^2 B}{\partial X_\mu \partial X_\nu}$; α – тензор теплового расширения.

Симметрия структур, соответствующих группам **C** и **T**, обеспечивает выполнение равенств $\alpha_1 = \alpha_2$, $\gamma_1 = \gamma_2$, с учётом которых формула (3.12) даёт:

$$s_{12} - s_{11} = B_{12} - B_{11}. \quad (3.13)$$

Величины B_{11} и B_{12} зависят только от приложенного механического напряжения X_v . Следовательно, при $X_v = \text{const}$ для кристаллов с кубической либо аксиальной тетрагональной НСМ вместо (3.13) можно записать:

$$\tilde{s} \equiv \frac{1}{c_{12}} - \frac{1}{c_{11}} = \text{const}. \quad (3.14)$$

Вытекающее из (3.14) равенство

$$c_{12} = \frac{c_{11}}{1 + \tilde{s}c_{11}} \quad (3.15)$$

позволило рассчитать недоступную для прямого измерения жёсткость c_{12} хлорида аммония NH_4Cl ($\tilde{s} = 0,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [128]). Температурная зависимость $c_{12}(T)$, рассчитанная на основании (3.15) по известной из опыта [129] температурной зависимости $c_{11}(T)$, представлена на рис. 3.3.

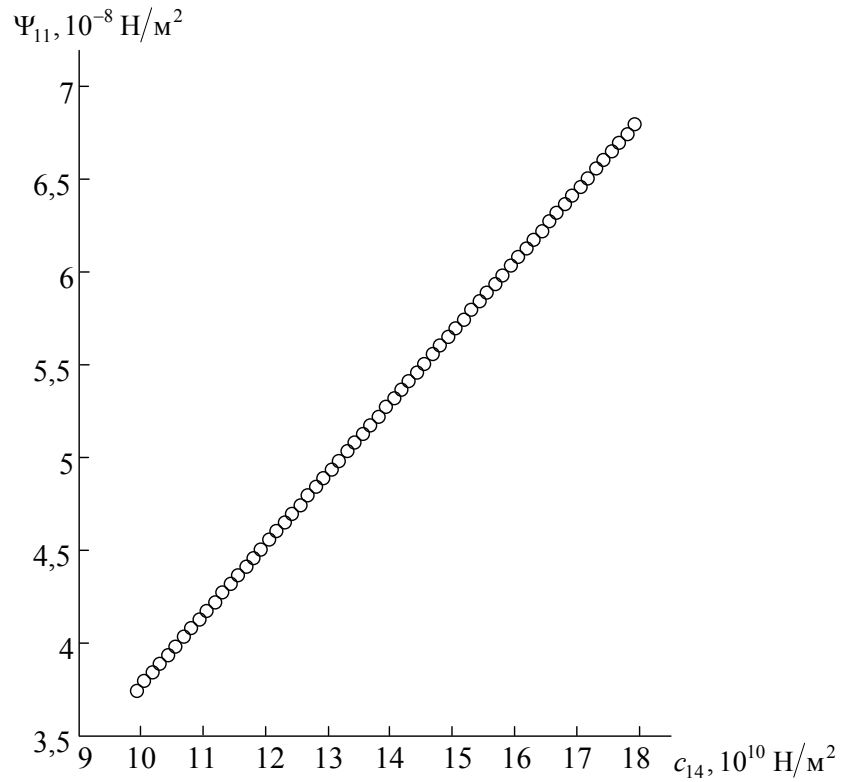


Рис. 3.2. Взаимная корреляция жёсткости c_{14} и пьезокоэффициента Ψ_{11} диоксида кремния SiO_2

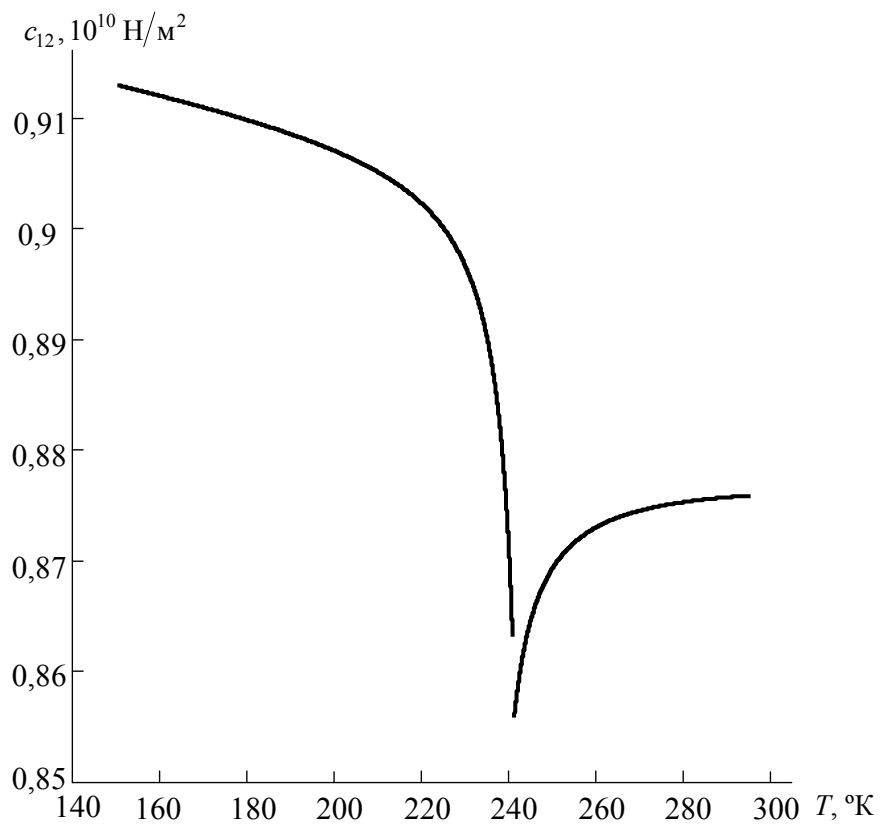


Рис. 3.3. Температурная зависимость жёсткости хлорида аммония NH_4Cl

ГЛАВА 4

ОПТИЧЕСКАЯ И АКУСТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ

Наряду с прямыми (рентгеноструктурными и нейтронографическими) методами в лабораторной практике важное место занимают косвенные методы исследования полиморфизма, основанные на измерении «структурно-чувствительных» эффектов. К таким эффектам относятся оптическая и акустическая гиротропия, фоторефракция и коническая рефракция акустических волн. Ниже обсуждаются закономерности этих явлений в полиморфных кристаллах.

4.1. Оптическая гиротропия

4.1.1. Кристаллография оптической гиротропии

Явление гиротропии было открыто в 1811 г. при изучении оптической активности кристаллического кварца. Однако уже с 1815 г., когда была обнаружена оптическая активность растворов, гиротропия кристаллов оказалась вне основного русла структурно-химических исследований. В последующем успехи стереохимии наглядно доказывали, что анализ закономерностей хиральности структуры даёт сведения, которые невозможно получить иным путём [130]. Тем не менее, длительное время упомянутое направление структурного анализа затрагивало преимущественно органические вещества с энантиомерными молекулами [131], [132]. Фундаментальное значение гиротропии неорганических кристаллов было осознано лишь после серии исследований [133]–[136], вскрывших феноменологическую и микроскопическую природу этого структурного явления, позднее нашедшего многочисленные практические приложения [137], [138].

Формальными аналогами энантиомерных молекул являются структуры одиннадцати энантиоморфных кристаллографических классов: 1, 2, 3, 4, 6, 23, 32, 222, 422, 622 и 432. Наряду с этим, гиротропией обладают также кристаллы классов m , $mm2$, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, $3m$,

$4mm$ и $6mm$. Обсудим некоторые общие закономерности оптической гиротропии [137], [139].

Распространение света в среде характеризуется вектором электрической индукции \mathbf{D} . В отсутствие гиротропии

$$\mathbf{D}_j = \tilde{\varepsilon}_{jk} \tilde{E}_k, \quad (4.1)$$

где \tilde{E} – напряжённость электрического поля световой волны; $\tilde{\varepsilon}$ – оптическая поляризуемость.

Для гиротропной среды уравнение (4.1) принимает вид

$$\mathbf{D}_j = (\tilde{\varepsilon}_{jk} + \tilde{G}_{jkl} n_l) \tilde{E}_k, \quad (4.2)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор волновой нормали. В отсутствие оптического поглощения тензор $\tilde{\mathbf{G}}$ антисимметричен по первым двум индексам: $\tilde{G}_{jkl} = -\tilde{G}_{kjl}$. Благодаря этому тензор гирации $\tilde{\mathbf{G}}$ имеет всего 9 различных компонент (табл. 4.4). При этом для четырнадцати кристаллографических классов ($\bar{1}$, $2/m$, mmm , $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $4/m$, $4/mmm$, $\bar{6}$, $\bar{6}m2$, $6/m$, $6/mmm$, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$) тензор $\tilde{\mathbf{G}}$ тождественно равен нулю.

Гиротропия, определяемая тензорными компонентами с несовпадающими индексами (G_{123} , G_{312} и G_{321}), проявляет себя так, как это обычно подразумевается: ось поворота плоскости поляризации света совпадает с направлением его распространения («нормальная» гиротропия). В то же время, отличные от нуля компоненты с совпадающими индексами (например, G_{311} и G_{322}) обуславливают «сдвиговую» гиротропию: ось поворота плоскости поляризации света перпендикулярна направлению его распространения.

С учётом антисимметрии тензора $\tilde{\mathbf{G}}$ соотношение дуальности (1.5) позволяет перейти от (4.2) к равносильному выражению

$$\mathbf{D}_j = (\tilde{\varepsilon}_{jk} + i \mathbf{I}_{jkm} G_{ml} n_l) \tilde{E}_k, \quad (4.3)$$

где \mathbf{I} – единичный тензор Леви-Чивита [формула (1.1)]. Псевдотензор гирации \mathbf{G} не обладает симметрией. Симметричная (\mathbf{g}) и антисимметричная ($\tilde{\mathbf{g}}$) части псевдотензора \mathbf{G} для всех гиротропных кристаллографических классов приведены в табл. 4.5 и 4.6.

Псевдотензор $\tilde{\mathbf{g}}$ имеет существенное значение только для кристаллов планальных классов $3m$, $4mm$ и $6mm$, у которых $\mathbf{g} \equiv 0$. Гиро-

тропию таких кристаллов принято называть слабой, т. к. она проявляется лишь в возникновении эллиптической поляризации у света, отражённого под углом к оптической оси кристалла и к его поверхности.

В кубических кристаллах классов 23 и 432 оптическая гиротропия обуславливает вращение плоскости поляризации света при любом направлении его распространения, а в кристаллах классов 2 , 3 , 4 , 6 , 222 , 32 , 422 , 622 – при распространении света вдоль оптической оси. При этом для кристаллов класса 2 вращения вдоль обеих оптических осей одинаковы, если ось симметрии лежит в плоскости оптических осей; в противном случае (ось симметрии перпендикулярна плоскости оптических осей) вращения вдоль оптических осей различны. У кристаллов классов m и $mm2$ существует аналогичная альтернатива: оптические оси могут лежать в плоскости симметрии либо вне её. В этих двух классах вращение плоскости поляризации света обнаруживают только те кристаллы, чьи оптические оси не лежат в плоскости симметрии.

Наибольшие трудности представляет измерение оптической активности в кристаллах классов 1 , $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$. В кристаллах класса 1 ни одна из главных осей тензора не определяется симметрией, поэтому для наблюдения оптической активности необходимо предварительное определение направлений главных осей. В кристаллах классов $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ оптические оси негиротропны. Вследствие этого для измерения гиротропии таких кристаллов требуются специальные методики, обеспечивающие компенсацию естественного двупреломления [137, с. 74–79]. В частности, гиротропия кристаллов класса $\bar{4}2m$ определяется при измерениях интенсивности плоскополяризованного света, прошедшего через пластинку (100)- либо (010)-среза.

4.1.2. Индуцированная оптическая гиротропия

Гиротропия может изменяться (в том числе возникать) в результате параметрических эффектов [140], когда характеристики среды зависят от управляющих параметров внешних воздействий. Для немагнитных кристаллов наиболее существенной является электроиндуцированная гиротропия.

До настоящего времени влияние статического электрического поля E на гиротропию рассматривалось в русле концепции электрогирации [140, с. 8–11], основанной на формальном разложении компонент псевдотензора G в ряд по степеням напряжённости поля E :

$$G_{ml} = G_{ml}^0 + \mathbf{b}_{mln} E_n + \mathbf{B}_{mlnp} E_n E_p + \dots, \quad (4.4)$$

где \mathbf{G}^0 соответствует естественной гиротропии, тензор \mathbf{b} описывает линейную электрогирацию, а тензор \mathbf{B} – квадратичную электрогирацию (см. табл. 4.7 и 4.8)*. Однако электрогирация – вторичный эффект, заведомо более слабый, нежели естественная гиротропия. Между тем, в статическом электрическом поле гиротропные кристаллы испытывают электрострикционное кручение, характеризуемое углом (в радианах) и направлением оси поворота, совпадающими соответственно с длиной и направлением аксиального вектора \dot{h} , дуального антисимметричной части тензора дисторсии:

$$\dot{h}_m = R_{mn} E_n,$$

где \mathbf{R} – несимметричный псевдотензор второго ранга (табл. 2.5). Под действием электрического поля кристаллографическое направление s_m становится винтовым, и в кристалле возникает электрострикционная гиротропия (ЭСГ), сопоставимая с естественной оптической гиротропией. Распространение света в кристалле при наличии ЭСГ описывается уравнением

$$\mathbf{D}_j = (\tilde{\varepsilon}_{jk} + i \mathbb{I}_{jkm} R_{mn} E_n) \tilde{E}_k. \quad (4.5)$$

При этом в случае, когда направление s_m совпадает с оптической осью кристалла, распространение вдоль s_m линейно поляризованного света сопровождается поворотом плоскости его поляризации на угол \dot{h}_m .

По формальным кристаллографическим признакам ЭСГ аналогична предсказанному ещё в 1933 г. [141] и впоследствии обнаруженному на опыте [142], [143] возникновению индуцированного винтового направления в кристалле, закрученном вокруг особенного направления. «В чистом виде» ЭСГ проявляется у слабогиротропных кристаллов: в электрическом поле кристаллы классов $3m$, $4mm$ и $6mm$ становятся энантиоморфными. Условия наблюдения ЭСГ в этих кристаллах приведены в табл. 4.1; там же указана геометрия опыта, по-

* Обратим внимание, что указанные тензоры электрогирации являются «симметризованными», т. е. описывают влияние электрического поля на симметричную часть псевдотензора гирации. В случаях, когда требуется детальное количественное описание электрогирации, следует учитывать, что в действительности тензор линейной электрогирации не обладает симметрией, а тензор квадратичной электрогирации симметричен только по двум индексам. Соответствующие тензоры приведены в табл. 4.9 и 4.10.

звоящая без искажений, вносимых линейной электрогирацией, наблюдать ЭСГ в кристаллах с симметрией $\bar{4}2m$, 422, 622, 23 и 432. В энантиоморфных кристаллах, а также в кристаллах классов m , $mm2$, $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ ЭСГ возникает на фоне естественной гиротропии. Вклад ЭСГ в измеряемое вращение плоскости поляризации света можно определить, компенсировав этот вклад (и соответствующую деформацию кручения) адекватным моментом кручения. Например, для гидрата $K_2C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ тартрата калия воздействие электрического поля напряжённостью 1 кВ/м эквивалентно воздействию момента кручения $\dot{M} = 4,5 \text{ Н} \cdot \text{м}$ [144].

Таблица 4.1

Условия наблюдения электрострикционной гиротропии
(в кристаллографических координатах $c_1c_2c_3$)

Кристаллографический класс	Направление электрического поля	Электроиндуцированное винтовое направление \tilde{c}
$\bar{4}2m$	$E \parallel c_1$	$\tilde{c} \parallel c_1$
	$E \parallel c_2$	$\tilde{c} \parallel c_2$
422, 622, 23, 432	$E \parallel c_1$	$\tilde{c} \parallel c_1$
	$E \parallel c_2$	$\tilde{c} \parallel c_2$
	$E \parallel c_3$	$\tilde{c} \parallel c_3$
$3m, 4mm, 6mm$	$E \parallel c_1$	$\tilde{c} \parallel c_2$
	$E \parallel c_2$	$\tilde{c} \parallel c_1$

Параметрическая гиротропия также может индуцироваться магнитным полем \mathbf{H} . Соответствующее явление называется эффектом Фарадея и описывается уравнением

$$D_j = (\tilde{\epsilon}_{jk} + i \mathbb{I}_{jkm} F_{mn} H_n) \tilde{E}_k,$$

где F – несимметричный тензор второго ранга. Формально это уравнение аналогично уравнениям (4.3), (4.5). Несмотря на это, фарадеевская гиротропия резко отличается от ЭСГ и от естественной гиротропии. Естественную и электрострикционную гиротропию кристалла в направлении \mathbf{n} характеризуют соответственно псевдоскаляры $\mathbf{n} \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{n}$

и $n \cdot R \cdot E$. Фарадеевскую гиротропию в том же направлении характеризует псевдоскаляр $n \cdot F \cdot H$. Векторы $G \cdot n$ и $R \cdot E$ отличны от нуля только в винтовых направлениях, тогда как вектор $F \cdot H$ отличен от нуля в аксиальных направлениях, вследствие чего эффект Фарадея возможен даже в аморфных телах. Кристаллографическое различие между векторами $G \cdot n$, $R \cdot E$ и вектором $F \cdot H$ наглядно проявляется в случае, когда прошедший через гиротропную среду свет отражается и возвращается по уже пройденному пути. При отражении направление винтового вращения изменяется, а направление аксиального вращения сохраняется. Вследствие этого циркулярное двупреломление, обусловленное естественной и (или) электрострикционной гиротропией среды, компенсируется при повторном прохождении лучом той же среды в обратном направлении. В то же время циркулярное двупреломление, обусловленное фарадеевской гиротропией, при многократных прохождениях луча через активную среду накапливается.

Отсутствие прямой аналогии между электроиндуцированной и магнитоиндуцированной гиротропией проявляется также в ограниченной возможности наблюдения магнитогирации (МГ) – прямого формального аналога электрогирации (4.4), заключающегося в возникновении магнитоиндуцированного приращения компонент псевдотензора гирации:

$$G_{ml} = G_{ml}^0 + Y_{mln} H_n + \dots \quad (4.6)$$

В обычных условиях в силу требования эрмитовости исходного выражения (4.3) МГ возможна только в магнитных материалах. Другая возможность наблюдения МГ – оптическое повреждение кристалла – обсуждается в разделе 4.2.

При рассмотрении параметрической гиротропии, индуцируемой механическим воздействием, различают два варианта.

Воздействие анизотропного (осевого либо сдвигового) механического напряжения X на гиротропный кристалл описывается выражением типа (4.6):

$$G_{ml} = G_{ml}^0 + p_{ml\mu} X_\mu + \dots$$

Такое пьезоиндуцированное возникновение новых и изменение существующих компонент псевдотензора гирации называют пьезогирацией. С кристаллографической точки зрения пьезогирация полностью экви-

валентна квадратичной электрогирации, т. к. вид тензора $\rho_{m\mu}$ совпадает с видом тензора V_{mlnp} (табл. 4.8). Однако эффект пьезогирации ещё более слабо выражен и практически недоступен для прямого наблюдения на опыте.

Альтернативный случай – изотропное (гидростатическое) сжатие кристалла – не сопровождается возникновением новых компонент псевдотензора гирации. Тем не менее, обусловленное таким сжатием изменение оптической активности довольно значительно и сопоставимо с её термоиндуцированным изменением.

4.1.3. Нормальная оптическая гиротропия

Полиморфное превращение кристалла идентифицируется по наличию порогового эффекта – скачка либо обращения в ноль какой-либо физико-химической характеристики кристалла при определённых значениях температуры и давления. Для оптически одноосных кристаллов такой пороговой характеристикой может служить нормальная оптическая гиротропия, а точнее, величина удельного оптического вращения ϑ . Избрав нормальную гиротропию пороговой характеристикой ферроика, мы выявим те закономерности, которые являются общими для полиморфных превращений сегнетоэлектриков и гиротропных ферроиков третьего порядка.

Введём вспомогательный параметр гиротропии \bar{g} . Если гиротропна только НСМ ферроика, то $\vartheta = \vartheta_\infty = \text{const}$ при $\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} \gg 1$, и для таких ферроиков

$$\bar{g} = \frac{\vartheta(T)}{\vartheta_\infty}. \quad (4.7)$$

Если гиротропны обе структурные модификации ферроика, то в подавляющем большинстве случаев при $T > T_\lambda$

$$\vartheta \approx \vartheta^+ = A_\vartheta + B'_\vartheta p + B''_\vartheta T,$$

и для таких ферроиков мы примем

$$\bar{g} = \frac{|\vartheta(T) - \vartheta^+|}{\vartheta^+}, \quad (4.8)$$

считая константы A_ϑ , B'_ϑ и B''_ϑ известными (так же, как и ϑ_∞).

Состояние ферроика можно охарактеризовать равновесным значением $\bar{g} = \bar{g}_0(p, T)$, которому соответствует минимум термодинамического потенциала φ :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \bar{g}} \right)_{p, T} \Big|_{\bar{g}=\bar{g}_0} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{g}^2} \right)_{p, T} \Big|_{\bar{g}=\bar{g}_0} > 0. \quad (4.9)$$

Поскольку $|\bar{g}| < 1$, потенциал φ можно разложить в ряд:

$$\varphi = [\varphi] + a\bar{g}^2/2 + b\bar{g}^4/4 + c\bar{g}^6/6 + \dots, \quad (4.10)$$

где $[\varphi] = \varphi|_{\bar{g}_0=0}$.

Гиротропное полиморфное превращение (ГПП) может произойти двумя путями:

1) вырождение минимума φ («центральный минимум \leftrightarrow боковые минимумы»);

2) изменение соотношения между глубинами одновременно существующих минимумов φ : устойчивой модификации соответствует более глубокий минимум, но в обеих структурных фазах профиль $\varphi(\bar{g})$ качественно одинаков.

Обозначив $\tilde{\chi} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \bar{g}^2} \right)_{p, T}$, из (4.10) находим:

$$\tilde{\chi} = a + 3b\bar{g}^2 + 5c\bar{g}^4. \quad (4.11)$$

Потенциал вида (4.10) [невывисанными слагаемыми пренебрегаем] имеет боковой минимум при

$$a < 0, \quad b > 0, \quad (4.12)$$

либо при

$$a > 0, \quad b < 0 \quad (4.13)$$

(с учётом (4.9) полагаем $c > 0$). Случай $a < 0, b < 0$ лишён смысла. Вырожденные случаи $b = 0$ в условии (4.12) и $a = 0$ в условии (4.13) соответствуют непрерывному (закритическому) переходу. Установим соответствие между двумя типами ГПП и условиями (4.12), (4.13).

ГПП первого типа возможно как в докритической, так и в закритической области фазовой диаграммы соединения, т. е. линия фазового

равновесия структурных модификаций соединения (λ -линия) имеет закритический участок. Такое превращение полностью соответствует традиционным термодинамическим представлениям, поэтому ферроики, испытывающие ГПП первого типа, можно условно назвать классическими. В то же время ГПП второго типа нельзя осуществить непрерывно, и он может реализоваться только в докритической области (λ -линия не имеет закритического участка).

Если $\frac{p_c - p_\lambda}{p_c} \rightarrow 0$, либо, что то же, если $\frac{T_c - T_\lambda}{T_c} \rightarrow 0$ (где (p_c, T_c) – координаты критической точки λ -линии), то в точке (p_λ, T_λ) должно наблюдаться уменьшение скачков фазовых характеристик по сравнению со скачками этих величин в точке (p_λ, T_λ) при $\frac{p_c - p_\lambda}{p_c} \geq 1$,

$\frac{T_c - T_\lambda}{T_c} \geq 1$. При ГФП второго типа это уменьшение может достигаться

только за счёт сближения боковых минимумов потенциала ϕ с его центральным минимумом при одновременном уменьшении глубин этих минимумов, которое должно завершиться слиянием боковых минимумов с центральным. Следовательно, ферроики, испытывающие ГПП второго типа и далее условно называемые неклассическими, в закритической области могут находиться в только в разупорядоченном состоянии.

При классическом ГПП выпуклость профиля $\phi(\bar{g})$ в точке (p_λ, T_λ) изменяет знак, т. е. в этой точке кристаллическая решётка теряет устойчивость по отношению к вариациям $\delta\bar{g}$. Это возможно лишь тогда, когда \bar{g} характеризует проявление анизотропии структуры, вырождающееся при её разупорядочении, т. к. в противном случае величина $\tilde{\chi}$ при любых p и T отлична от нуля. Основываясь на этом, с учётом (4.11) заключаем: соединения, гиротропные только в НСМ, испытывают классическое ГПП, которому соответствует вариант (4.12); соединения, гиротропные в обеих модификациях, испытывают неклассическое ГПП, которому соответствует вариант (4.13).

Обобщённые тензорные силы $H = (\partial\phi/\partial\bar{g})_{p,T}$, термодинамически сопряжённые спонтанной гиротропии, с точностью до размерного множителя совпадают с тензорными силами, переключающими ориентационное состояние доменов спонтанного упорядочения струк-

турных единиц ферроика (см. главу 3). Однако неклассические гиротропные ферроики (в отличие от классических) не способны под действием H перейти из разупорядоченного состояния в состояние с индуцированной гиротропией, поэтому существует такое значение $\Delta > 0$, что при $0 < \frac{T - T_\lambda}{T_\lambda} < \Delta$

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial H} \right)_{p,T} \approx \text{const.} \quad (4.14)$$

Тогда, учитывая, что наклон λ -линии

$$\gamma_\lambda \equiv \frac{dT}{dp} \Big|_\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{H, \bar{g}=0} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \bar{g}=0}}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \bar{g}=0}},$$

и замечая, что требование $\bar{g} = 0$ равносильно требованию $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}^+$, приходим к выводу: при неклассических ГПП

$$\gamma_\lambda \approx \gamma_\lambda|_{(p_c, T_c)} = \gamma_c = \text{const.} \quad (4.15)$$

Приняв традиционное предположение

$$\tilde{\chi} = M'_\chi + M''_\chi \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^\eta \quad (4.16)$$

(где $T \leq T_\lambda \leq T_c$, $\eta > 0$, $M'_\chi \geq 0$, M''_χ не зависит от T), получим: для классических ферроиков

$$a = -a_T \left[\frac{|T_c - T|}{T_c} \right]^\eta, \quad b = b_p \left[\frac{|p_c - p|}{p_c} \right]^{2\pi}, \quad (4.17)$$

а для неклассических ферроиков

$$a = \text{const}, \quad b = - \left[b_p \frac{|p_c - p|}{p_c} + b_T \frac{|T_c - T|}{T_c} \right]^{\eta/2}, \quad (4.18)$$

где $p \leq p_c$, a_T , b_p , b_T – положительные константы.

В общем случае λ -линия имеет две критические точки (КТ) – нижнюю (p'_c, T'_c) и верхнюю (p''_c, T''_c), так что $\bar{g}_0 \neq 0$ только при $p'_c < p < p''_c, T'_c < T < T''_c$. В определениях (4.13), (4.14) и в рассуждениях, относящихся к формулам (4.16), (4.20)–(4.24), низкотемпературная модификация ферроика подразумевается упорядоченной, а высокотемпературная – разупорядоченной, что соответствует окрестности верхней КТ, удалённой от нижней КТ настолько, что наличием последней можно пренебречь. Те же рассуждения (при очевидных переобозначениях) верны и для окрестности нижней КТ, рассматриваемой без учёта наличия на λ -линии второй (верхней) КТ. Такой подход, безусловно, справедлив, если $\frac{T''_c - T'_c}{T'_c} \gg \frac{T''_c - T'_c}{T''_c}$. Однако расчёт зависимости $\bar{g}_0(T)$ для пропионата дикальция-стронция $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})_6$ (рис. 4.1) даёт основания полагать, что это соединение является гиротропным ферроиком с двумя КТ, причём отношения $\frac{T''_c - T'_c}{T'_c}$ и $\frac{T''_c - T'_c}{T''_c}$ сопоставимы по величине, а промежуток $[T'_c, T''_c]$ относительно узок ($T'_c \approx 112$ °К, $T''_c \approx 280$ °К). При варьировании T на этом промежутке характер изменения параметра \bar{g} будет определяться наложением двух его приращений $(d\bar{g})'$ и $(d\bar{g})''$, имеющих противоположные знаки: с одной стороны, изменение T отдаляет температуру от её критического значения, способствуя росту \bar{g} , а с другой стороны, то же приращение T приближает температуру ферроика к критической, оказывая разупорядочивающее действие. Следовательно, вместо очевидного равенства

$$d\Psi = \tilde{\chi} d\bar{g} = \tilde{\chi} \left((d\bar{g})' + (d\bar{g})'' \right)$$

можно записать

$$d\Psi = [\tilde{\chi}' + \tilde{\chi}''] d\bar{g}, \quad (4.19)$$

выражая соотношением (4.19) аддитивность вкладов конфигурационных восприимчивостей $\tilde{\chi}'$ и $\tilde{\chi}''$, определяющих потерю структурной устойчивости кристаллической решётки в нижней и в верхней КТ соответственно (при этом $\tilde{\chi}'|_{T < T'_c} = \tilde{\chi}'|_{T < T'_c}, \tilde{\chi}''|_{T > T''_c} = \tilde{\chi}''|_{T > T''_c}$). Тогда с учётом (4.13) из (4.19) следует, что для ферроиков с двумя близкими КТ

$$a = a' + a'', \quad b = b' + b'', \quad (4.20)$$

где слагаемые a' и b' определяются формулами (4.17), (4.18) при $p_c = p'_c$, $T_c = T'_c$, $\eta = \eta'$, $\pi = \pi'$, а слагаемые a'' и b'' – теми же формулами при $p_c = p''_c$, $T_c = T''_c$, $\eta = \eta''$, $\pi = \pi''$. При этом если кристаллографическая симметрия разупорядоченных модификаций ферроика при $T_c < T'_c$ и при $T_c > T''_c$ совпадает, то $\eta' = \eta''$, $\pi' = \pi''$.

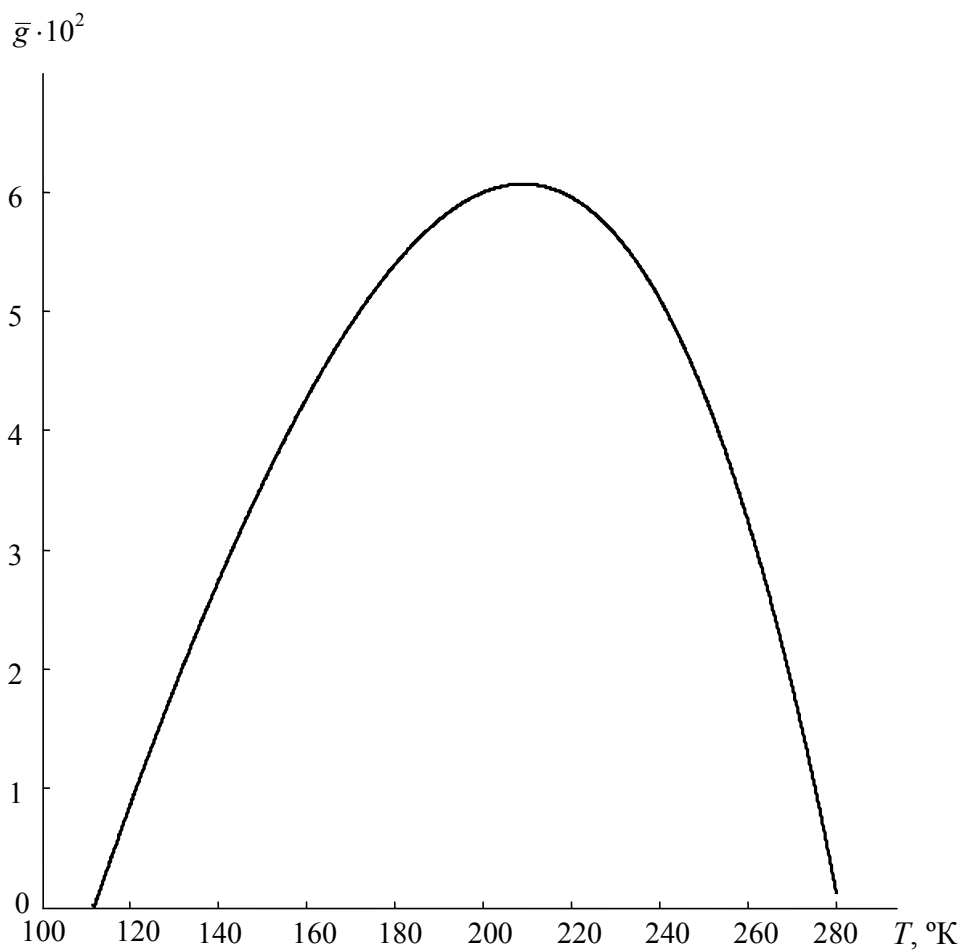


Рис. 4.1. Температурная зависимость вспомогательного параметра гиротропии пропионата дикальция-стронция $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH})_6$

4.1.4. Сдвиговая оптическая гиротропия

В данном разделе мы проанализируем закономерности влияния полиморфизма на гиротропию дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (**КДФ**) и тетрагидрата тартрата калия-натрия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**ТТКН**), имеющих две структурные модификации: полярную и неполярную. При полиморфном превращении КДФ и ТТКН изменяют кристаллографиче-

скую сингонию, оставаясь гиротропными. Гиротропия неполярной модификации ТТКН определяется тензорными компонентами G_{123} , G_{312} и G_{321} («нормальная» гиротропия). В то же время, у полярной модификации ТТКН помимо указанных тензорных компонент отличны от нуля также компоненты G_{311} и G_{322} , вследствие чего с переходом в полярную модификацию возникает «сдвиговая» гиротропия. Поведение гиротропии КДГФ ещё более необычно: появляющиеся при переходе в полярную модификацию аномальные компоненты G_{311} и G_{322} не дополняют существующие в неполярной модификации нормальные компоненты, а заменяют их.

В гиротропной среде вектор \mathbf{D} линейно поляризованной световой волны приобретает дополнительную («вторичную») составляющую, перпендикулярную направлению его первичной поляризации. Аномальная гиротропия полярных модификаций КДГФ и ТТКН наблюдается при распространении в направлении кристаллографической оси c_1 либо c_2 пучка света, поляризованного в плоскости этих осей, и проявляется в возникновении у вектора \mathbf{D} вторичной составляющей \mathbf{D}_3 , направленной вдоль оси c_3 . Естественной моделью полиморфного кристалла является система структурных ячеек – фрагментов разупорядоченной решётки, кратных (или тождественных) её элементарной ячейке и трансформирующихся при упорядочении кристаллической структуры в элементарные ячейки решётки низкосимметричной модификации. Каждая структурная ячейка кристалла на пути светового луча создаёт приращение

$$\Delta \mathbf{D}_3 = \tilde{\mathbf{p}}, \quad (4.21)$$

где

$$\tilde{\mathbf{p}} = \tilde{\mathbf{e}} \tilde{\mathbf{l}} \quad (4.22)$$

– наведённый электрический момент структурной ячейки; $\tilde{\mathbf{e}}$ – её связанный заряд; $\tilde{\mathbf{l}}$ – плечо момента.

Если напряжённость электрического поля световой волны изменяется со временем t по гармоническому закону

$$\tilde{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{E}}_0 \exp(i\omega t) \quad (4.23)$$

(где $\tilde{\mathbf{E}}_0$ – амплитуда волны, ω – её частота), то величина $\tilde{\mathbf{l}}$ изменяется вслед за осцилляциями $\tilde{\mathbf{E}}$, совершая вынужденные колебания:

$$\frac{d^2\tilde{l}}{dt^2} + a\frac{d\tilde{l}}{dt} + \omega_o^2\tilde{l} = y\tilde{E}, \quad (4.24)$$

где ω_o – собственная частота колебаний; a – коэффициент затухания; y – коэффициент электроупругой деформации связанного заряда. В рассматриваемом случае электрический момент \tilde{p} создаётся смещениями связанных зарядов вдоль полярного направления c_3 . Податливость связанных зарядов к смещениям в полярном направлении заведомо больше, чем в неполярном, поэтому можно формально записать

$$\tilde{e} = \tilde{e}' + \tilde{e}'', \quad (4.25)$$

где \tilde{e}' – связанный заряд структурной ячейки, формирующий индуцированный электрический момент в неполярном направлении, а слагаемое \tilde{e}'' обусловлено повышенной смещаемостью связанного заряда в полярном направлении и пропорционально электрической поляризуемости χ :

$$\tilde{e}'' = M\chi, \quad (4.26)$$

где M – размерная константа.

Обозначим l_m линейный размер структурной ячейки в кристаллографическом направлении c_m . Тогда из (4.21)–(4.26) следует, что прохождение света, поляризованного по оси c_k , через гиротропный кристалл толщиной r_m характеризуется углом

$$\Phi = N_m \operatorname{arctg} \sum_{j=1}^2 \frac{\Delta \mathbf{D}_3}{\mathbf{D}_j} = N_m \operatorname{arctg} \left[\frac{z_k (\tilde{e}' + M\chi)}{\omega_o^2 - \omega^2 + ia\omega} \right], \quad (4.27)$$

где $N_m = \frac{r_m}{l_m}$; $z_k = \sum_{j=1}^2 \frac{y}{\tilde{\epsilon}_{jk}}$; $k, m = 1$ либо 2 .

Все реальные гиротропные кристаллы обладают дихроизмом, поэтому величина Φ комплексна. В видимом диапазоне спектра дихроизм кристаллов КДФ и ТТКН ничтожно мал, поэтому в формуле (4.27) $a\omega \ll (\omega_o^2 - \omega^2)$. С учётом этого угол поворота плоскости поляризации света, прошедшего через гиротропный кристалл, выразится равенством

$$\Phi \approx N_m \operatorname{arctg} \left[\frac{z_k (\tilde{e}' + M\chi)}{\omega_o^2 - \omega^2} \right]. \quad (4.28)$$

Гиротропия полярных модификаций КДФ и ТТКН обладает существенно нелинейной температурной зависимостью, обусловленной высокой температурной чувствительностью электрической поляризуемости χ . Имеющиеся в литературе данные [145] о температурной зависимости поляризуемости ТТКН позволили рассчитать с помощью формулы (4.28) удельное оптическое вращение этого кристалла в области его полиморфного превращения при температуре 297 °К. Результаты этого расчёта представлены на рис. 4.2 в сравнении с экспериментальными данными [146].

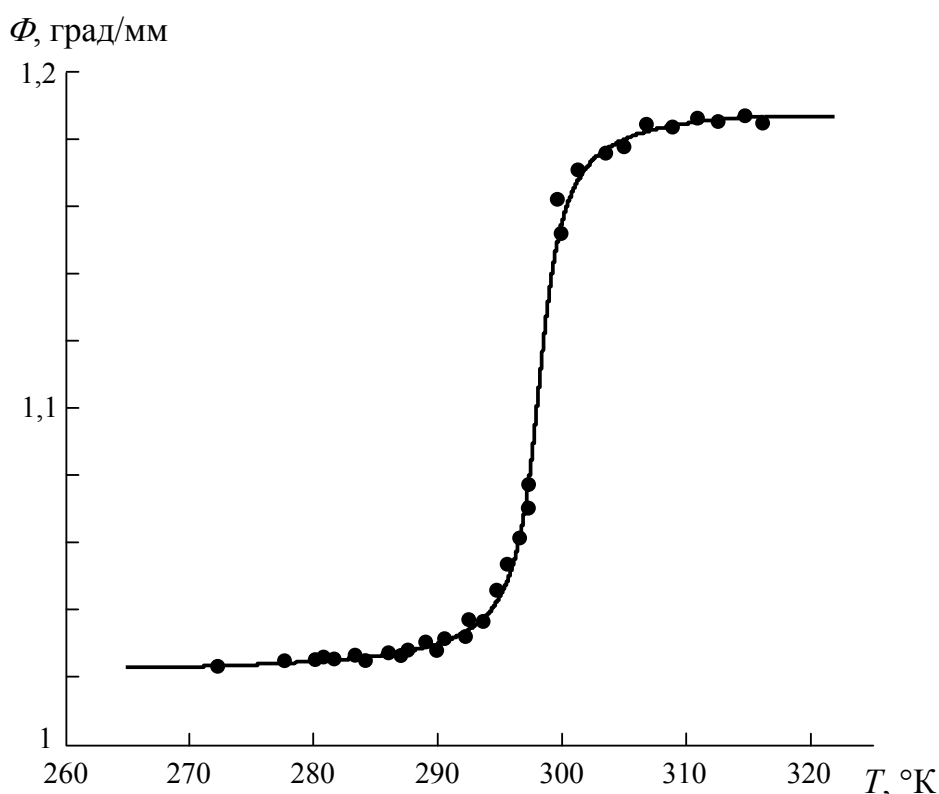


Рис. 4.2. Температурная зависимость удельного вращения плоскости поляризации света с длиной волны 632,8 нм в кристалле ТТКН

Ввиду ограниченного объема экспериментальных данных об оптической активности КДФ мы воспользовались тем, что из выражения (4.27) вытекает линейная зависимость величины $g_j = D_3/D_j$ от поляризуемости χ . Этот вывод подтвердился при обработке экспериментальных данных [147], [148] о температурных зависимостях поляризуемости КДФ и его гиротропии для поляризованного света с длиной волны 632,8 нм. Пары значений g_1 и χ , взятых при одной

и той же температуре ($103 \text{ }^\circ\text{K} \leq T \leq 123 \text{ }^\circ\text{K}$), использовались в качестве координат точек на плоскости (g_1, χ) . Зависимость $g_1(\chi)$, полученная таким построением, представлена на рис. 4.3.

Симметрия неполярных модификаций КДФФ (класс симметрии $\bar{4}2m$) и ТТКН (класс симметрии 222) исключает выделенность одного из кристаллографических направлений, вследствие чего $\tilde{e} = \tilde{e}'$ [сравни (4.6)]. По этой причине естественная гиротропия неполярных модификаций КДФФ и ТТКН нечувствительна к изменениям температуры.

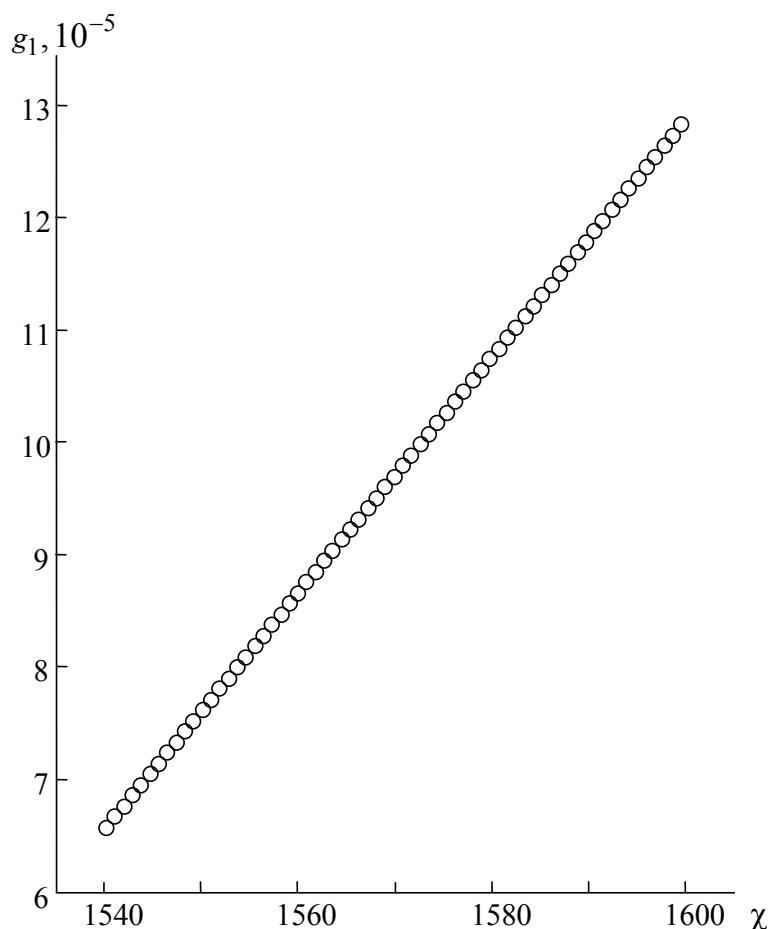


Рис. 4.3. Зависимость параметра g_1 от электрической поляризуемости для кристалла КДФФ

4.2. Фоторефракция

Интенсивное облучение способно вызывать оптическое повреждение (ОП) некоторых кристаллических материалов. Основным проявлением ОП является фоторефракция – локальное изменение дву-преломления (δn), зависящее от интенсивности повреждающего света

[149]–[151]. Поэтому материалы, которые подвержены оптическому повреждению, принято называть фоторефрактивными.

Влияние света различной интенсивности I на свойства фоторефрактивных полупроводников получило исчерпывающее количественное истолкование [151]. В то же время фотоиндуцированные свойства непроводниковых материалов (сред с проводимостью менее 10^{-6} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) изучены лишь эмпирически, хотя практика показала, что именно непроводниковые фоторефрактивные монокристаллы – наиболее перспективные материалы голографической интерферометрии и оптической обработки информации [150]. Настоящий раздел посвящён фотоиндуцированным свойствам непроводниковых кристаллических материалов с учётом их полиморфизма.

При истолковании данных экспериментального исследования фоторефрактивных сред, как правило, предполагается, что первопричина ОП – изменение электронных состояний примесных зарядовых центров при их фотовозбуждении. Прямые доказательства [152] отсутствия однозначной связи между характером примеси, её концентрацией и оптическим повреждением материала не позволяют принять это предположение в качестве исходного. Дальнейшее рассмотрение опирается на гипотезу о квазиэлектретной структуре зоны ОП:

1. Необходимые условия ОП:

- а) псевдосимметрия кристаллической структуры при $I = 0$;
- б) бистабильность конфигурации ключевых структурных элементов (КСЭ) при $I \neq 0$, $\lambda^* \in [\lambda', \lambda'']$, где λ^* – длина волны повреждающего света;
- в) ацентричность остова.

2. В диапазоне бистабильности $[\lambda', \lambda'']$ конфигурации КСЭ и остова рассогласованы:

$$\alpha^*(\lambda^*) \neq \alpha_0(\lambda^*) \quad \text{при } \lambda^* \in [\lambda', \lambda''];$$

$$\alpha^*(\lambda^*) = \alpha_0(\lambda^*) \quad \text{при } \lambda^* \in [\lambda', \lambda''],$$

где α^* – коэффициент оптического поглощения КСЭ; α_0 – коэффициент оптического поглощения остова.

3. ОП является следствием образования в зоне облучения электретоподобной структуры (квазиэлектрета) – системы пьезоэлектрических микродоменов, обладающих дипольными моментами \hat{p} , обу-

словленными локальными внутренними фотоиндуцированными деформациями ячеек решётки.

Сразу отметим ряд обстоятельств, вытекающих из этой гипотезы и служащих, в свою очередь, основой для дальнейшего рассмотрения.

Бистабильность КСЭ означает возможность вырождения псевдосимметрии кристаллической структуры, т. е. возможность реориентации КСЭ, понижающей симметрию их конфигурации (переход «надгруппа – группа») и потому сопровождающейся их упорядочением. Поскольку остов псевдосимметричной структуры по определению нечувствителен к реориентации КСЭ и к оптическому возбуждению при $\lambda^* \in [\lambda', \lambda'']$, при вырождении псевдосимметрии в ячейках зоны ОП возникают локальные внутренние напряжения $\hat{\sigma}$. В силу ацентричности остова низкосимметричная конфигурация КСЭ пьезоактивна, поэтому каждая ячейка зоны ОП под действием напряжений \hat{X} приобретает пьезоэлектрический дипольный момент:

$$\hat{p}_i = \hat{d}_{i\mu} \hat{X}_\mu, \quad (4.29)$$

где $\hat{d}_{i\mu}$ – ненулевые компоненты тензора пьезомодулей, возникающие при кристаллографическом переходе «надгруппа – группа», соответствующем вырождению псевдосимметрии.

Очевидно, что напряжения \hat{X} минимальны (а соответствующие им конфигурационные состояния структурных единиц – устойчивы), если конфигурация реориентированных КСЭ подчинена симметрии остова. Это обстоятельство и обеспечивает согласованность ориентаций пьезоиндуцированных диполей квазиэлектрета. В то же время, в силу бистабильности КСЭ, образование квазиэлектрета возможно лишь при таких условиях облучения, при которых конфигурация КСЭ, подчинённая симметрии остова, соответствует единственному устойчивому состоянию. Из общих кристаллографических соображений ясно, что такие условия достигаются воздействием электрического поля E или механического напряжения X , удовлетворяющим требованию: суперпозиция симметрии разупорядоченной конфигурации КСЭ и внешнего воздействия – подгруппа группы псевдосимметрии. Однако, поскольку экспериментально доказано [153], что поток оптического возбуждения обладает свойствами полярного вектора, упомянутое электрическое или механическое воздействие необходимо лишь тогда, когда поток I повреждающего света параллелен полярной оси кристалла: при любой иной геометрии опыта симметрия системы

«кристалл в потоке I » примитивна и названное требование выполняется автоматически.

Световая энергия, поглощаемая КСЭ при $\lambda^* \in [\lambda', \lambda'']$, трансформируется в энергию конфигурационного искажения $\hat{w} = \hat{s}\hat{X}^2/2$, где \hat{s} – упругая податливость конфигурации КСЭ (мы опускаем тензорные индексы, относящиеся к величинам, входящим в (4.29)). Развивая аналогию с электретами (а точнее, с общепринятой моделью электретного состояния [154]), естественно полагать, что изменение \hat{w} при варьировании интенсивности I определяется двумя тенденциями: при нарастании I величина \hat{w} должна достигать насыщения ($0 \leq \hat{w} \leq \bar{\hat{w}}$), а при уменьшении I абсолютное значение $\frac{d\hat{w}}{dI}$ тем больше, чем больше \hat{p} . Тогда в линейном приближении

$$d\hat{w} = \Gamma [\bar{\hat{w}} - \hat{w}] \hat{p} dI, \quad (4.30)$$

где

$$\Gamma = \hat{\Lambda} (\bar{\Gamma} + \Gamma_1); \quad (4.31)$$

$$\bar{\Gamma} = \frac{\bar{p}_j^{(E)}}{\Gamma_j^{(E)}} + \frac{\bar{p}_j^{(\sigma)}}{\Gamma_j^{(\sigma)}}; \quad \Gamma_1 = \cos \iota_1 + \cos \iota_2 + \cos \iota_3.$$

Здесь

$$\bar{p}_j^{(E)} = (\bar{p}_0)_j + \varepsilon_{jn} E_n, \quad \bar{p}_j^{(\sigma)} = d_{j\nu} X_\nu;$$

$\iota_1, \iota_2, \iota_3$ – углы между направлением повреждающего светового потока и кристаллографическими осями c_1, c_2, c_3 ; $\Gamma^{(E)}$ – электрополяризуемость КСЭ; $\Gamma^{(\sigma)}$ – пьезополяризуемость КСЭ; \bar{p}_0 – собственный дипольный момент кристалла ($\bar{p}_0 \neq 0$ только для пироэлектриков); ε_{jn} – тензор диэлектрической восприимчивости фоторефрактивного материала; $d_{j\nu}$ – тензор его пьезомодулей. «Спектральный множитель» $\hat{\Lambda}(\lambda^*) = 0$ при $\lambda^* \in [\lambda', \lambda'']$.

Характеризуя ОП величиной $\Delta[\delta n]$ фотоиндуцированного приращения оптического двупреломления $[\delta n]$ световой волны, мы полагаем:

$$\Delta[\delta n] = \frac{\kappa_Z}{\varepsilon_Z} \hat{p}, \quad (4.32)$$

где κ_Z и ε_Z – электрооптический коэффициент и диэлектрическая восприимчивость, соответствующие воздействию электрического поля $E \parallel Z$. Тогда из (4.29), (4.30), (4.32) в итоге находим:

$$\Delta[\delta n] = \kappa' \varpi \operatorname{th}(\Gamma \varpi I), \quad (4.33)$$

где $\kappa' = 2 \frac{\kappa_Z}{\varepsilon_Z}$; $\varpi = \bar{d} \left(\frac{\bar{w}}{2\bar{s}} \right)^{1/2}$.

В общем случае $\Delta[\delta n]$ зависит от фазового состояния структурной модификации кристалла, т. е. от температуры T и давления p . Из (4.33) следует, что при заданных I и λ^* ОП определяют три характеристики фоторефрактивного материала: ϖ , Γ (точнее, $\bar{\Gamma}$) и κ' . Величина ϖ нечувствительна к положению фигуративной точки (T, p) на фазовой диаграмме материала (в пределах области его кристаллического состояния), т. к. ϖ характеризует КСЭ, смена конфигурации которых вызывается оптическим возбуждением, а не изменением T и p . Зависимость величины $\bar{\Gamma}$ от T и p проявляется лишь в тех случаях, когда ОП создаётся в пироэлектрическом кристалле [формула (4.31)]. Множитель κ' , напротив, определяется свойствами кристалла, относящимися ко всей совокупности его структурных единиц, конфигурация которых явным образом зависит от (T, p) . Поскольку

$$\kappa' = 2\varepsilon_Z^{-1} \left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_Z}{\partial E_Z} \right)_T = 2\varepsilon_Z^{-1} \left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_Z}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial E_Z} \right)_V \quad (4.34)$$

[где V – молярный объём], значение κ' определяется одновременно статической диэлектрической восприимчивостью ε_Z и оптической диэлектрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}_Z$. Величина ε не требует здесь отдельного обсуждения: закономерности её поведения в области полиморфных превращений хорошо известны. В то же время, вопрос о влиянии полиморфизма на поведение $\tilde{\varepsilon}$, насколько нам известно, в литературе вообще не ставился, поэтому именно на нём мы и сосредоточим внимание.

Можно показать, что

$$\left(\frac{\partial \tilde{\varepsilon}_Z}{\partial T} \right)_V = -\tilde{\psi}_Z \frac{C_V}{T}, \quad (4.35)$$

где C_V – теплоёмкость при постоянном объёме, а $\tilde{\Psi}_Z = \frac{1}{\tilde{E}_{0z}} \left(\frac{\partial T}{\partial \tilde{E}_0} \right)_V$ не зависит ни от величины амплитуды \tilde{E}_0 волны зондирующего света, ни от температуры. Для полиморфных соединений

$$C_V = [C_V] + \{C_V\}, \quad (4.36)$$

где $[C_V]$ – регулярная составляющая теплоёмкости, совпадающая с теплоёмкостью разупорядоченной (высокосимметричной) модификации соединения, $\{C_V\}$ – аномальная составляющая теплоёмкости, обусловленная упорядочением структуры кристалла при его переходе в упорядоченную (низкосимметричную) модификацию. При этом мы не затрагиваем здесь зависимость величины $[C_V]$ от T и p , поскольку $[C_V]$ можно рассчитать с помощью классических методов [155]. Для нашего рассмотрения представляет интерес аномальная составляющая теплоёмкости

$$\{C_V\} = T \left(\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \right)^2 \chi^{-1}. \quad (4.37)$$

Можно показать, что

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_T \left(\frac{C_V}{T} - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_q \right). \quad (4.38)$$

Поскольку $\{C_V\}|_{q=0} = 0$, а при $q \neq 0$ величина $(\partial S/\partial T)_q$ характеризует приращение энтропии в условиях, при которых изменение температуры не влияет на упорядочение структуры (параметр q сохраняет заданное значение), имеем равенство

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_q = \frac{[C_V]}{T}. \quad (4.39)$$

С учётом (4.36), (4.39) вместо (4.38) получаем:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial q}{\partial S} \right)_T \frac{\{C_V\}}{T}. \quad (4.40)$$

Подставляя (4.40) в (4.37), находим:

$$\frac{\{C_V\}}{T} = \chi \left(\left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_T \right)^2. \quad (4.41)$$

Из (4.34)–(4.36), (4.41) в итоге получаем:

$$\kappa' = -2\tilde{\Psi}_Z \gamma_Z^E \varepsilon_Z^{-1} \left(\frac{[C_V]}{T} + A(p) \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^\tau \right), \quad (4.42)$$

где

$$A(p) = \left[\left(\delta_Q + 1 + \frac{\delta_Q - 1}{\tau_\chi} \right) \Delta S(p) \right]^2 \exp \left(\ln \Delta \chi(p) - \tau_\chi \ln \left(\frac{T_c - T_\lambda(p)}{T_c} \right) \right) \left[\frac{T_c - T_\lambda(p)}{T_c} \right]^{-2\tau_S};$$

$$\tau = \tau_\chi + \frac{2(\delta_Q - 1 + \delta_Q \tau_\chi)}{\delta_Q - 1};$$

$$\tau_\chi = \tau_q (\delta_Q - 1), \quad \tau_S = \tau_q (1 + \delta_Q) - 1;$$

$$\gamma_Z^E = \left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial E_Z} \right)_V.$$

Здесь δ_Q – обобщённый политропический показатель; τ_q , τ_χ и τ_S – критические индексы параметра порядка, конфигурационной восприимчивости и энтропии соответственно; $\Delta S_\lambda(p)$ и $\Delta \chi_\lambda(p)$ – величины скачков энтропии и конфигурационной восприимчивости при температуре полиморфного превращения $T = T_\lambda(p)$.

Из (4.33) следует, что при $I \leq \frac{1}{2\omega\Gamma}$ пространственное распределение двупреломления воспроизводит профиль интенсивности повреждающего потока. В этом случае

$$\Delta[\delta n] = \kappa' \Gamma \omega^2 I.$$

Это означает, что в результате ОП происходит пространственная модуляция двупреломления – неоднородное распределение величины $[\delta n]$ по объёму образца, задаваемое пространственным распределением интенсивности света в повреждающем потоке.

При больших интенсивностях $\left(I > \frac{2}{\varpi\Gamma} \right)$ модуляция двупреломления вырождается, т. к. в этом случае его фотоиндуцированное приращение не зависит от I («насыщение ОП»; рис. 4.4 и 4.5):

$$\Delta[\delta n] = \kappa' \varpi.$$

Кроме этого, из (4.31), (4.33) следует, что при

$$\Gamma_1 = -\bar{\Gamma} \neq 0$$

возможна компенсация фоторефракции ($\Delta[\delta n] = 0$) воздействием статического электрического поля и (или) механического напряжения. Значения E и X , при которых достигается компенсация ОП, зависят только от ориентации повреждающего потока (т. е. от Γ_1) и не зависят от его интенсивности.

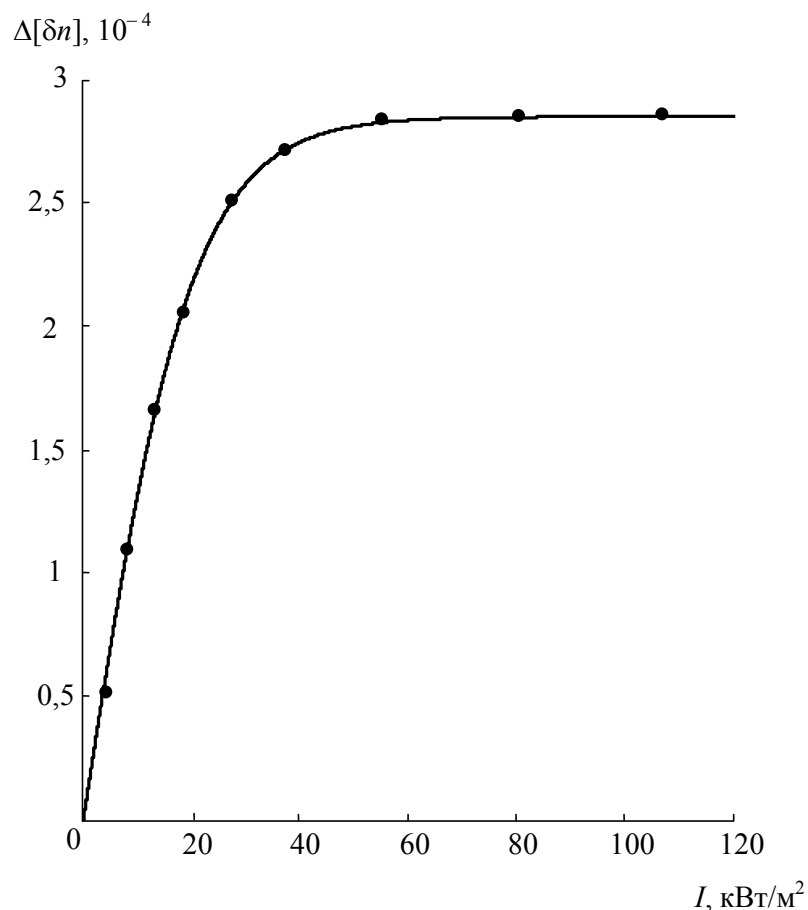


Рис. 4.4. Фотоиндуцированное приращение двупреломления номинально чистого LiNbO_3 ($\lambda_0 = 0,44 \mu\text{м}$):
 сплошная линия – расчёт по формуле (4.33);
 точки – экспериментальные данные [156]

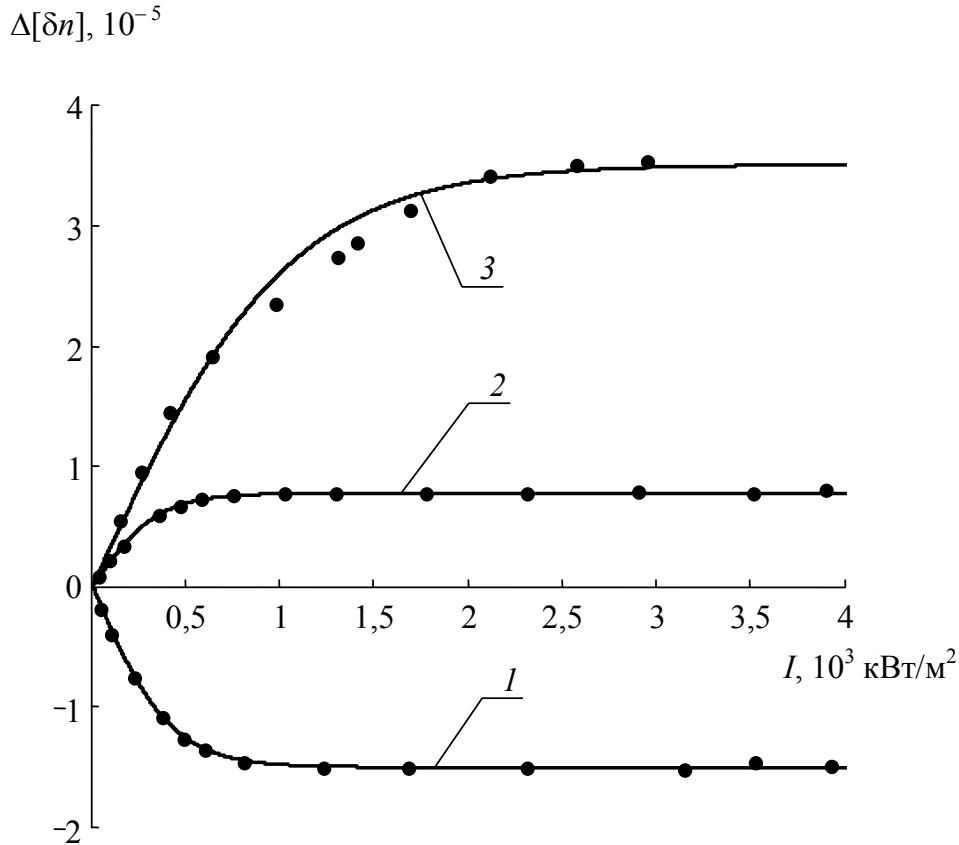


Рис. 4.5. Фотоиндуцированное приращение двупреломления легированных кристаллов LiIO_3 :
 кривая 1 – 0,05 вес. % Ni ($\lambda_0 = 0,44 \mu\text{м}$); кривая 2 – 0,05 вес. % Mn ($\lambda_0 = 0,63 \mu\text{м}$); кривая 3 – 0,05 вес. % Fe ($\lambda_0 = 0,63 \mu\text{м}$);
 сплошная линия – расчёт по формуле (4.33);
 точки – экспериментальные данные [157]

Количественный анализ «вторичного» ОП – расчёт оптического повреждения, создаваемого потоком света, дифрагирующего в объёме среды с двупреломлением, пространственно-модулированным этим же потоком – здесь неуместен: для такого анализа достаточно модифицировать известную схему расчёта [158]. Для нашего рассмотрения более интересна вытекающая из предложенной модели ОП уникальная кристаллохимическая особенность оптически повреждённых материалов – пространственно-временная асимметрия (ПВА) их структуры при $I \neq 0$: во-первых, квазиэлектрет полярен и потому неинвариантен относительно пространственной инверсии, а во-вторых, свойства кристаллов в потоке излучения неинвариантны относительно обращения времени t .

Вследствие ПВА при $I \neq 0$ неизбежна асимметрия генерации и рекомбинации носителей заряда: временная необратимость рожде-

ния пары «носитель заряда – ловушка» дополняется пространственным разделением этой пары, причём полярность квазиэлектрета обеспечивает не только упомянутое разделение как таковое, но и ориентационную скоррелированность элементарных актов этого разделения. В свою очередь, совокупность элементарных актов направленного переноса заряда создаёт в зоне ОП фотовольтаический ток J – стационарный поток заряда в однородной среде при её освещении в отсутствие внешних полей.

Поскольку ПВА стабилизирует носители заряда по отношению к рекомбинации независимо от их энергии, участие носителей в фотовольтаическом переносе заряда не требует преодоления ими запрещённой энергетической зоны E : при $I \neq 0$

$$E = 0. \quad (4.43)$$

В таких условиях рост электропроводности кристалла не сопровождается увеличением числа дефектов кристаллической решётки, поэтому энергия фотовольтаических носителей заряда сопоставима с энергией флуктуаций ориентации КСЭ. Исходя из этого, можно оценить скорость v этих носителей:

$$\begin{aligned} v_o &\cong \Pi_o (1 + p/p_c)^{3/2} T^{5/4}; \\ v_d &\cong \Pi_d T^{5/4}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Здесь $\Pi_o = \sqrt[4]{\frac{64}{15}} \frac{(\tilde{n}_o v_o)^{1/4} (\pi \kappa_B)^{5/4}}{(v_J m_e)^{1/2} (2\pi \hbar u_o)^{3/4}}$; $\Pi_d = \sqrt[4]{\frac{64}{15}} \frac{(\tilde{n}_d v_d)^{1/4} (\pi \kappa_B)^{5/4}}{(v_J m_e)^{1/2} (2\pi \hbar u_d)^{3/4}}$;

индекс o соответствует упорядоченной полиморфной модификации, индекс d – разупорядоченной модификации; \tilde{n} – число колебательных степеней свободы КСЭ; v – объём структурной ячейки; u – скорость передачи квазиупругих колебаний в коллективе ионов КСЭ; \hbar – постоянная Планка; κ_B – постоянная Больцмана; v_J – число зарядовых центров в структурной ячейке; m_e – масса носителя заряда e ; p_c – критическое значение давления.

Обозначим ΔE_0 и ΔE^* соответственно приращения собственной и фотоиндуцированной проводимости, обусловленные обращением E в ноль. Легко показать, что

$$\Delta E^* = \zeta I \Delta E_0,$$

где $\mathfrak{I} = \mathfrak{I}(\lambda^*)$ определяется спектральной чувствительностью фотовозбудимых зарядовых центров. Вследствие этого фотовольтаическая проводимость $\Xi = \frac{J}{E_Z}$, где $E_Z = \frac{\hat{p}}{\varepsilon_Z}$, $\hat{p} = 2\varpi \operatorname{th}(\Gamma\varpi I)$, выражается соотношением

$$\Xi = (1 + \mathfrak{I}I) \cdot \Delta\Xi_0. \quad (4.45)$$

Концентрация v_n носителей заряда e с энергией E_n , создающих приращение $\Delta\Xi_0$, подчиняется классическому распределению Гиббса, так что совокупное изменение $\Delta v = \sum_{n=0}^{\infty} v_n$ концентрации носителей заряда равно

$$\Delta v = \sum_{n=0}^{\infty} v^{(0)} \exp\left(\frac{-E_n}{\kappa_B T}\right), \quad (4.46)$$

где $v^{(0)}$ – общее число зарядовых центров в единице объёма. Величины E_n представляют собой дискретный набор значений энергии носителей заряда в условиях ПВА. Мерой ПВА служит величина $\hat{p} = 2\varpi \operatorname{th}(\Gamma\varpi I)$, а точнее, безразмерная величина

$$\Theta = \operatorname{th}(\Gamma\varpi I),$$

поэтому, с учётом (4.43), при заданном I значения E_n зависят только от химической природы зарядовых центров:

$$E_n = n\Theta\bar{E}, \quad (4.47)$$

где \bar{E} – энергия носителей заряда e при наличии пространственно-временной асимметрии в состоянии насыщения ОП, являющаяся константой материала.

Подставляя (4.47) в соотношение (4.46) и преобразуя последнее с помощью известного математического равенства

$\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-cn) = \frac{1}{1 - \exp(-c)}$, где $c > 0$, получаем:

$$\Xi_0 \cong \Pi_o e v^{(0)} (1 + \mathfrak{I}I) \left(1 + \frac{p}{p_c}\right)^{3/2} \frac{T^{5/4}}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta\bar{E}}{\kappa_B T}\right)}; \quad (4.48)$$

$$\Xi_d \cong \Pi_d e v^{(0)} (1 + \Im I) \frac{T^{5/4}}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta \bar{E}}{\kappa_B T}\right)}. \quad (4.49)$$

В разделе 4.1.2 отмечалось, что в обычных условиях ($I = 0$) на выражение (4.3) накладывалось требование эрмитовости, которое исключает возможность наблюдения в немагнитных кристаллах явления магнитогирации (4.6). В зоне ОП вследствие её пространственно-временной асимметрии упомянутое требование эрмитовости неправомерно, и МГ принципиально возможна. Для немагнитных фоторефрактивных сред тензор магнитогирационный тензор \mathbf{Y} кристаллографически аналогичен пьезоэлектрическому тензору (табл. 4.11), поэтому при $I \neq 0$ МГ возможна во всех ацентричных кристаллографических классах, в том числе, в классах $3m$, $4mm$, $6mm$, для которых $\mathbf{g} \equiv 0$ (табл. 4.5). У кристаллов, принадлежащих этим трём классам (турмалин, BaTiO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , CdS , кристаллогидраты $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{M}(\text{AO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [где $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{V}$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$] и их дейтерированные аналоги) магнитогирация может быть непосредственно измерена по величине угла поворота плоскости поляризации зондирующего пучка света.

Таблица 4.2

Условия наблюдения магнитогирации в негиротропных немагнитных материалах

Кристаллографический класс	Направление магнитного поля	Ориентация зондирующего пучка
$3m$	$\mathbf{H} \parallel c_1$	$l_1 l_2 \neq 0; l_1 l_3 \neq 0$
	$\mathbf{H} \parallel c_2$	$l \parallel c_1; l \parallel c_2; l_1 l_3 \neq 0$
	$\mathbf{H} \parallel c_3$	l произволен
$4mm, 6mm$	$\mathbf{H} \parallel c_1$	$l_1 l_3 \neq 0$
	$\mathbf{H} \parallel c_2$	$l_2 l_3 \neq 0$
	$\mathbf{H} \parallel c_3$	l произволен

В работе [159] сообщалось об экспериментальном наблюдении МГ в кристаллах LiIO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Ba}^{2+}$, у которых была обнаружена надёжно воспроизводимая магнитоиндуцированная

составляющая оптической вращательной способности \mathfrak{F} в условиях, исключавших вклад эффекта Фарадея в измеряемую величину \mathfrak{F} . Позднее результаты этих наблюдений были представлены в диссертации [160]. Однако резкая критика [161] заставила авторов [159], [160] пересмотреть предлагаемое ими истолкование обнаруженного явления. В работе [162], завершившей цикл магнитогирационных исследований, они претендовали лишь на обнаружение у полярных кристаллов «магнитополяризационной поправки к коэффициенту фарадеевского вращения, обусловленной наличием у кристалла собственной пироэлектрической поляризации». Между тем, непредвзятый анализ результатов [159], [160], [162] даёт основания полагать, что в ходе названных опытов в кристаллах LiIO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:\text{Ba}^{2+}$ действительно наблюдалась магнитогирация, тем более что измерения проводились для света с длиной волны 632,8 нм, т. е. в спектральной области, в которой ОП этих веществ проявляется наиболее отчётливо [157], [163].

4.3. Акустическая анизотропия

Исходя из характера акустической анизотропии, выделяют 9 групп кристаллов, различающихся видом тензора упругих жёсткостей (табл. 4.12). Далее мы проанализируем влияние полиморфизма на акустическую анизотропию кристаллов, уделяя основное внимание акустической активности и конической рефракции акустических волн.

4.3.1. Акустическая активность кристаллов

Акустически активными принято называть материалы с «раздвоенным» акустическим откликом: в нецентросимметричной среде упругое воздействие, периодически изменяющееся во времени с частотой Ω , возбуждает две поперечные акустические волны, эллиптически (в частном случае – циркулярно) поляризованные в противоположных направлениях и распространяющиеся со скоростями v_+ и v_- .

Акустическая активность наиболее наглядно проявляется в случае, когда исходное волновое воздействие направлено вдоль кристаллографической оси c_3 , совпадающей с акустической осью кристалла. Воспользуемся обобщённым законом Гука:

$$X_{jk} = c_{jkmn} u_{mn} + B_{jkmng} \frac{\partial u_{mn}}{\partial a_g}, \quad (4.50)$$

где B_{jkmng} – компоненты тензора акустической активности (табл. 4.11); a_g – декартовы координаты; $j, k, m, n, g = 1, 2, 3$. Тогда

$$\rho v_{\pm}^2 = c_{2323} \pm \kappa B, \quad (4.51)$$

где

$$B = (B_{31233} - B_{32133}); \quad (4.52)$$

$\kappa = \Omega/v$; v – скорость упругой волны при $B_{jkmng} \rightarrow 0$ (т. е. в отсутствие акустической активности); ρ – плотность. При переходе в centrosymmetrichnyuyu fazu величина $\Delta v = |v_+ - v_-|$ при температуре перехода $T = T_{\lambda}$ обращается в ноль, тогда как в случае ацентричности обеих структурных фаз Δv в точке T_{λ} испытывает скачок. Благодаря этому измерения Δv дают дополнительную информацию о фазовом состоянии полиморфного материала. При этом существенно, что в отличие от аналогичных оптических методов, эти измерения могут проводиться на образцах любого оптического качества, в том числе, для непрозрачных материалов. Исследуем поведение в окрестности точки T_{λ} тензорных компонент B_{jkmng} и комплексного параметра акустической активности B .

Характер искажения структуры при переходе «ВСМ \rightarrow НСМ» определяют базисные тензорные функции, преобразующиеся в соответствии с вещественными унитарными матрицами управляющего неприводимого представления – неприводимого представления (НП) группы симметрии прототипной фазы, соответствующего понижению симметрии при данном способе упорядочения. Базисные функции одного и того же НП кристаллографически эквивалентны и в равной степени адекватно характеризуют влияние симметрии структуры соединения на его свойства. Поэтому в случае, когда базисные функции управляющего НП исследуемого полиморфного превращения однокомпонентны, в качестве параметра q может использоваться скалярная величина – абсолютное значение любой из базисных функций управляющего НП. При этом предпочтителен такой способ выбора q , при котором ясный кристаллохимический смысл имеет не только q , но и величина

$$Q = \left(\frac{\partial \phi}{\partial q} \right)_{T, y_i}$$

как обобщённая сила, термодинамически сопряженная параметру перехода. Здесь ϕ – свободная энергия; y_l – обобщённая координата; $l = 1, 2, \dots, \iota$; ι – число изотермических степеней свободы. В нашем случае $\iota = 2$:

$$y_1 = u_{mn}; \quad y_2 = \zeta_{mng} \equiv \partial u_{mn} / \partial a_g.$$

В стационарных условиях ($\Omega = 0$) при упорядочении реализуется равновесное значение параметра перехода, которое при заданных T и y_l удовлетворяет условию

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial q} \right)_{T, y_l} \Big|_{q=q_0} = 0. \quad (4.53)$$

Волновое воздействие возмущает стационарное равновесие системы: при $\Omega > 0$ вместо (4.53) будем иметь

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial q} \right)_{T, y_l} \Big|_{q=q_0} = -\wp \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (4.54)$$

где t – время, \wp – положительная константа. В линейном приближении

$$\frac{\partial \phi}{\partial q} \approx \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q^2} \right)_0 \delta q + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \zeta_{mng}} \right)_0 \delta \zeta_{mng}, \quad (4.55)$$

где индекс 0 обозначает равновесное значение; δq и $\delta \zeta_{mng}$ – вариации соответствующих величин. Дальнейшее рассмотрение опирается на предположение, что осцилляции δq следуют за изменениями внешнего воздействия с запаздыванием по фазе (как обычно, полагаем, что исходное упругое воздействие изменяется во времени по гармоническому закону). Тогда $\delta q \sim \exp(i\Omega t)$, и с учётом (4.55) уравнение (4.54) приобретает вид

$$\delta q = -\frac{\chi}{1 + i\Omega t_r} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \zeta_{mng}} \right)_0 \delta \zeta_{mng}, \quad (4.56)$$

где $t_r = \wp \chi$ – время релаксации параметра перехода. Релаксацию упорядочивающихся структурных единиц можно рассматривать как

результат воздействия некоторого внутреннего напряжения, выражая компоненты результирующего напряжения X_{jk} в виде

$$X_{jk} = (X_{jk})_0 + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{u}_{jk} \partial q} \right)_0 \delta q + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{u}_{jk} \partial \zeta_{mng}} \right)_0 \delta \zeta_{mng},$$

где $(X_{jk})_0 = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{u}_{jk}^2} \right)_0 \delta \mathbf{u}_{jk}$. Отсюда с учетом (4.56) получаем соотношение

$$X_{jk} = (X_{jk})_0 + \left[\left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{u}_{jk} \partial \zeta_{mng}} \right)_0 - \frac{\chi}{1 + i\Omega t_r} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \mathbf{u}_{jk}} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \zeta_{mng}} \right)_0 \right] \delta \zeta_{mng},$$

которое с точностью до очевидных переобозначений совпадает с выражением (4.50). В итоге получаем:

$$B_{jkmng} = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \mathbf{u}_{jk} \partial \zeta_{mng}} \right)_0 - \frac{\chi}{1 + i\Omega t_r} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \mathbf{u}_{jk}} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial \zeta_{mng}} \right)_0. \quad (4.57)$$

Для выявления вида зависимости $\phi(q, \mathbf{u}, \zeta)$ будем исходить из предположения, что существует такое положительное число Δ , что при $\frac{|T - T_\lambda|}{T_\lambda} < \Delta < 1$

$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial T} \right)_{Q=0} \approx \text{const}. \quad (4.58)$$

Благодаря термодинамическому тождеству

$$\frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{y_l}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial y_l} \right)_T} \equiv - \left(\frac{\partial y_l}{\partial T} \right)_Q,$$

где в силу (4.53)

$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial T} \right)_Q \equiv \left(\frac{\partial y_l}{\partial T} \right)_{Q=0},$$

при выполнении условия (4.58) зависимость Q от температуры и обобщённых координат в нашем случае сводится к линейной комбинации T и произведения $y_1 y_2$. Тогда, используя то, что вне критиче-

ской точки $T = T_c$ устойчивы состояния, для которых $(\partial^2 \phi / \partial q^2)_{T, y_l} > 0$, а для устойчивости критического состояния должно существовать такое натуральное число n_c , что при $T = T_c$

$$\left(\frac{\partial^n \phi}{\partial q^n} \right)_{T, y_l} \Big|_{T=T_c} = 0 \quad \text{при } n < 2n_c + 4;$$

$$\left(\frac{\partial^n \phi}{\partial q^n} \right)_{T, y_l} \Big|_{T=T_c} > 0 \quad \text{при } n < 2n_c = 4,$$

приходим к следующей форме представления свободной энергии:

$$\phi(T, y_1, y_2; q) = \phi_0 + (T - T_c)F_T(q) + y_1 y_2 F_y(q) + K' q^{2n_c + 4}, \quad (4.59)$$

где $\phi_0 = \phi_0(T, y_1, y_2)$, $K' > 0$ – константа, а на функции $F_T(q)$ и $F_y(q)$ налагаются ограничения

$$F_T(q=0) = F_y(q=0) = 0; \quad \left. \frac{d^2 F_T(q)}{dq^2} \right|_{q \geq 0} \geq 0, \quad \left. \frac{d^2 F_y(q)}{dq^2} \right|_{q \geq 0} \geq 0.$$

Из (4.59) следует, что если полиморфное превращение описывается одним скалярным параметром перехода q и при этом удовлетворяет условию (4.58), то свободная энергия соединения выражается суммой вида

$$\phi = \phi_0 + \{\phi\}, \quad (4.60)$$

где ϕ_0 – регулярная составляющая, не зависящая от q ; $\{\phi\}$ – аномальная составляющая, обусловленная упорядочением структуры. Функция $\phi(T, y_1, y_2; q)$ должна быть инвариантом кристаллографической группы рассматриваемой фазы. Отсюда вывод: $\{\phi\}$ содержит только те сочетания $y_1 y_2$, которые преобразуются либо по единичному НП (т. е. являются кристаллографическими инвариантами обеих структурных фаз) либо по управляющему НП (эти сочетания $y_1 y_2$ – кристаллографические инварианты искажения прототипной структуры, ответственного за упорядочение). С другой стороны, как уже отмечалось выше, базисные функции одного НП кристаллографически эквивалентны. Отсюда второй вывод: функция $F_y(q)$ не зависит от выбора

координат y_1 и y_2 , если они взяты из набора функций, преобразующихся по одному НП. При этом $F_y(q) = \text{const}$, если y_1 и y_2 преобразуются по разным НП. Примем *a priori*

$$F''(q) = A'' q^{\xi''}, \quad (4.61)$$

где A'' , ξ'' – положительные константы, исходя из следующего. Нетрудно заметить связь между $F_y(q)$ и аномальной составляющей

обобщённой жесткости $\Xi^{(1,2)} \equiv \frac{\partial^2 \phi}{\partial y_1 \partial y_2}$:

$$\{\Xi^{(1,2)}\} \equiv \frac{\partial^2 \{\phi\}}{\partial y_1 \partial y_2} = F_y(q). \quad (4.62)$$

Та же функция $F_y(q)$ удовлетворяет равенству

$$F_y(q) = \{\Xi\}, \quad (4.63)$$

где $\Xi \equiv \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$ характеризует ту же систему, но с одной изотермической

координатой y , подчиняющейся тому же НП, что и координаты y_1, y_2 в формуле (4.62). Применяя стандартные приёмы, получаем два независимых соотношения:

$$\{\Xi\} = -\frac{\{C_Y/T\}}{\{\alpha\}^2}; \quad \{\Xi\} = -\frac{\chi}{\left(\frac{\partial q}{\partial Y}\right)_T^2}. \quad (4.64)$$

Здесь $Y \equiv (\partial \phi / \partial y)_T$ – обобщённая сила, термодинамически сопряжённая координате y ; C_Y – теплоёмкость при $Y = \text{const}$; $\alpha = (\partial y / \partial T)_Y$.

Температурную зависимость аномальной составляющей $\{Z\}$ какой-либо величины Z в окрестности точки фазового превращения формально представим в виде

$$\{Z\} = M_Z^{(T)} \left(\frac{T_\lambda - T}{T_\lambda} \right)^{\tau_Z}, \quad (4.65)$$

где критический показатель τ_Z – универсальная физико-химическая характеристика структурной фазы соединения; множитель $M_Z^{(T)}$ не

зависит явно от T . Это позволяет из формул (4.61), (4.63) получить равенство

$$\xi'' = \frac{\tau_{\Xi}}{\tau_q} \quad (4.66)$$

и перейти от (4.64) к соотношениям:

$$\tau_{\Xi} = \tau_{C/T} - 2\tau_{\alpha}; \quad \tau_{\Xi} = 2\tau_q \left(\frac{1}{\xi_{\Xi q}} - 1 \right) + \tau_{\chi}. \quad (4.67)$$

Здесь ξ_q – изотермический критический показатель параметра перехода в выражении

$$q = N_q^{(l)} \left(\frac{(Y_l)_c - Y_l}{(Y_l)_c} \right)^{\xi_q^{(l)}}, \quad (4.68)$$

где $Y_l \leq (Y_l)_{\lambda} \leq (Y_l)_c$.

Уместно отметить, что выводы, получаемые на основе предлагаемой феноменологической модели, не зависят от вида $F_T(q)$. В рамках принятой постановки задачи выбор $F_T(q)$ влияет только на зависимость τ_q от параметров модели. В частности, выбрав с учетом (4.60)

$$F_T(q) = A' q^{\xi'},$$

где A' , ξ' – положительные константы, из (4.59) получим:

$$\tau_q = \frac{1}{2n_c + 4 - \xi'}.$$

Применим выявленные выше общие закономерности к исследованию влияния полиморфизма на акустическую активность LiNbO_3 , LiTaO_3 и кислых солей типа MeH_2PO_4 , MeH_2AsO_4 .

Ненулевые компоненты B_{jkmng} метаниобата и метатанталата лития преобразуются по одному НП. Поэтому в области полиморфного превращения все 7 ненулевых компонент имеют одну и ту же температурную зависимость с точностью до постоянного множителя, т. е. характеризуются одним и тем же критическим показателем τ [см. далее формулы (4.69) и (4.70)]. Значение $\xi'' = 0$ для метаниобата и метатанталата лития найдено по формуле (4.66) на основе данных [164].

В неупорядоченной фазе кислых солей типа MeH_2PO_4 , MeH_2AsO_4 компоненты $B_{11231} = B_{22231} = B_{22132} = B_{11132}$ не зависят от тем-

пературы. Группа компонент B_{jk123} ($j = k = 1, 2, 3$) ведёт себя иначе: эти компоненты обладают такой же температурной зависимостью (с точностью до постоянного множителя), что и восприимчивость χ .

Из формул (4.52), (4.57), (4.59) следует:

$$B = B_0 + \{B^* + iB^{**}\},$$

где

$$B_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial u_{31} \partial \zeta_{233}} - \frac{\partial^2 \phi_0}{\partial u_{32} \partial \zeta_{133}} \right].$$

Для соединений с centrosymmetric неупорядоченной фазой $B_0 = 0$. В двух наиболее важных для практики случаях ($\Omega t_r \ll 1$ и $\Omega t_r \gg 1$) выражения для температурных зависимостей B^* и B^{**} могут быть представлены в форме типа (4.65), что позволяет найти критические показатели акустической активности.

Случай $\Omega t_r \ll 1$:

$$\tau_{B^*} = 2(\tau_q(\xi'' - 1) + 1) + \tau_\chi, \quad \tau_{B^{**}} = 2(\tau_q(\xi'' - 1) + 1 + \tau_\chi). \quad (4.69)$$

Случай $\Omega t_r \gg 1$:

$$\tau_{B^*} = 2(\tau_q(\xi'' - 1) + 1) - \tau_\chi, \quad \tau_{B^{**}} = 2(\tau_q(\xi'' - 1) + 1). \quad (4.70)$$

Приведём результаты расчётов по формулам (4.69) и (4.70) для метатанталата лития и дигидрофосфата калия. По данным [164], [165] для LiTaO_3 $\tau_q = 0,52$, $\tau_\chi = -1,03$, а для KN_2PO_4 $\tau_q = 0,235$, $\tau_\chi = -1,0$. Для LiTaO_3 имеем:

$$\begin{aligned} \tau_{B^*} &= -0,07, \quad \tau_{B^{**}} = -1,1 \quad (\Omega t_r \ll 1); \\ \tau_{B^*} &= 2,0, \quad \tau_{B^{**}} = 0,96 \quad (\Omega t_r \gg 1). \end{aligned} \quad (4.71)$$

Для KN_2PO_4 , приняв $\xi'' = 1$ [формулы (4.52), (4.68)], находим:

$$\begin{aligned} \tau_{B^*} &= 1, \quad \tau_{B^{**}} = 0 \quad (\Omega t_r \ll 1); \\ \tau_{B^*} &= 1, \quad \tau_{B^{**}} = 2 \quad (\Omega t_r \gg 1). \end{aligned} \quad (4.72)$$

Мы не приводим здесь выражения для $M_{B^*}^{(T)}$ и $M_{B^{**}}^{(T)}$. Отсутствие достоверных экспериментальных сведений о влиянии полиморфизма на акустическую активность пока не позволяет воспользоваться вы-

ражениями для $M_{B^*}^{(T)}$ и $M_{B^{**}}^{(T)}$ в практических расчётах. На данном этапе нам удалось вычислить только $M_{B^*}^{(T)}$ для тригональной фазы SiO_2 : обработка результатов измерений [166] на частоте 28,9 ГГц даёт для упорядоченной фазы кварца значение $M_{B^*}^{(T)} = 0,5827 \text{ Н/м}^2$. Это позволило, исходя из рассчитанных нами значений

$$\tau_{B^*} = 1,36, \quad \tau_{B^{**}} = 0,72 \quad (\text{случай } \Omega t_r \ll 1),$$

$$\tau_{B^*} = 2,64, \quad \tau_{B^{**}} = 2,0 \quad (\text{случай } \Omega t_r \gg 1),$$

прогнозировать для SiO_2 температурную зависимость величины B^* , представленную на рис. 4.6.

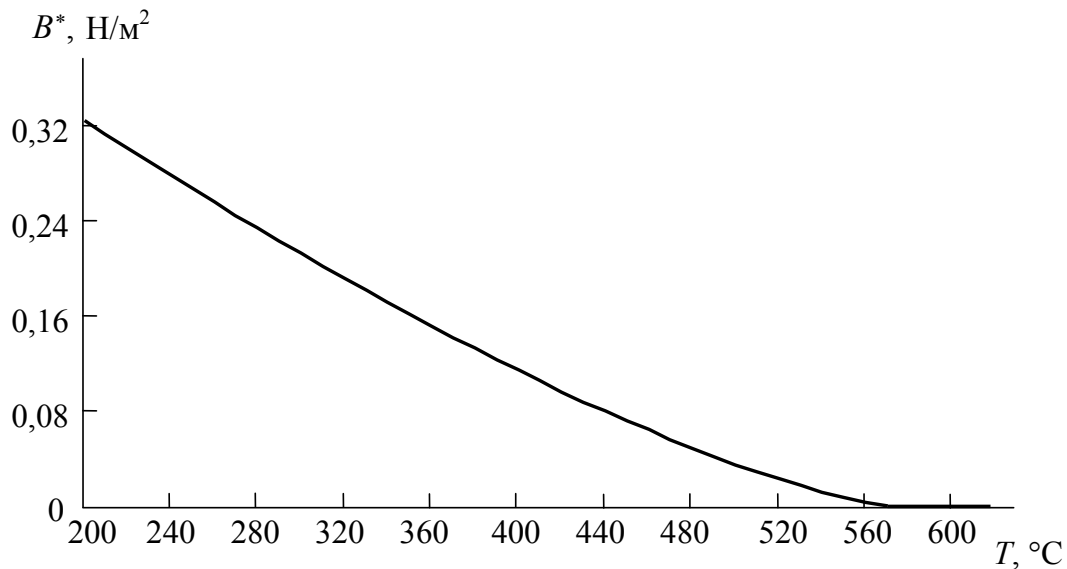


Рис. 4.6. Прогнозируемая температурная зависимость акустической активности SiO_2

Введём формально величину

$$\vartheta = \Omega \left[\frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right], \quad (4.73)$$

имеющую смысл удельного комплексного угла вращения плоскости поляризации акустической волны. Выражение (4.73) можно преобразовать к виду

$$\vartheta = [\vartheta] + \vartheta^* + i\vartheta^{**}, \quad (4.74)$$

где

$$\vartheta^* = N_g B^*; \quad \vartheta^{**} = N_g B^{**}; \quad N_g = \frac{\rho \Omega^2}{(c_{2323})^2}; \quad (4.75)$$

[ϑ] – регулярная составляющая, несущественная для дальнейшего (для соединений с центросимметричной неупорядоченной фазой [ϑ] = 0). Величина ϑ^* определяет угол поворота плоскости поляризации поперечной акустической волны, прошедшей через слой единичной толщины, точнее, угол поворота большой оси эллипса поляризации волны. Величина ϑ^{**} характеризует эллиптичность прошедшей волны – отношение малой полуоси эллипса поляризации к его большой полуоси. Соли LiMO_3 и MeH_2PO_4 , MeH_2AsO_4 – ферроики первого порядка, для которых в области структурного превращения $c_{jkmn} \approx \text{const}$. Тогда из (4.74), (4.75) следует, что для LiMO_3 и MeH_2PO_4 , MeH_2AsO_4

$$\tau_{\vartheta^*} = \tau_{B^*}; \quad \tau_{\vartheta^{**}} = \tau_{B^{**}}.$$

Возвращаясь к (4.71), (4.72), с учетом (4.76) можем записать:
для LiTaO_3

$$\begin{aligned} \tau_{B^*} &= -0,07, \quad \tau_{B^{**}} = -1,1 \quad (\text{случай } \Omega t_r \ll 1); \\ \tau_{B^*} &= 2,0, \quad \tau_{B^{**}} = 0,96 \quad (\text{случай } \Omega t_r \gg 1); \end{aligned} \quad (4.76)$$

для KN_2PO_4

$$\begin{aligned} \tau_{B^*} &= 1, \quad \tau_{B^{**}} = 0 \quad (\text{случай } \Omega t_r \ll 1); \\ \tau_{B^*} &= 1, \quad \tau_{B^{**}} = 2 \quad (\text{случай } \Omega t_r \gg 1). \end{aligned} \quad (4.77)$$

С помощью полученных выше соотношений можно рассчитать τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$ для $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ – единственного полиморфного соединения, для которого до сих пор предпринималась попытка теоретического описания акустической активности [167]. В табл. 4.3 значения τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$, к которым приводят формулы [167], сопоставлены со значениями τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$, рассчитанными для $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ по формулам (4.67), (4.69) и (4.70) на основе экспериментальных данных $\tau_{\Xi} = 0$, $\tau_q = 0,2425$ [168], $\tau_{\chi} = -1,0$ [169]. Для выяснения причин расхожде-

ния сравниваемых значений τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$ был выполнен анализ базовых соотношений работы [167]. Теоретический подход [167], в отличие от предлагаемого здесь, допускает только два возможных значения τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$: 0 либо $\frac{1}{2}$. Следовательно, все ацентричные полиморфные соединения должны обнаруживать одну и ту же температурную зависимость акустической активности. Экспериментальные свидетельства, подтверждающие или опровергающие этот вывод, отсутствуют. Однако всякий акустически активный материал благодаря ацентричности обладает оптической активностью (при условии оптической прозрачности). Проявления акустической активности, определяемые величинами τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$, аналогичны соответствующим проявлениям оптической активности. Температурные зависимости оптической активности полиморфных соединений далеки от единообразия (см., например, [139]). Это служит косвенным подтверждением правомерности предложенного здесь подхода, приводящего к различным значениям τ_{B^*} и $\tau_{B^{**}}$ у разных соединений.

Таблица 4.3

Критические показатели акустической активности $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$

Источник	τ_{B^*}		$\tau_{B^{**}}$	
	$\Omega t_r \ll 1$	$\Omega t_r \gg 1$	$\Omega t_r \ll 1$	$\Omega t_r \gg 1$
Расчет по формулам (4.69) и (4.70)	0,515	2,515	-0,485	1,515
Расчет по формулам [167]	0,5	0	0	0,5

Акустическая активность может быть индуцирована внешним электрическим полем в результате размывания структурного перехода «полярная НСМ \rightarrow неполярная ВСМ» (см. разд. 2.4). Считая, что упругая волна в кристалле подчиняется соотношению

$$u = u_0 \exp[i(\Omega t - \mathbf{na})], \quad (4.78)$$

для анализа упомянутой возможности удобно ввести вместо тензора B_{jkmng} эквивалентный тензор

$$\tilde{B}_{jkmn} = B_{jkmng} a_g.$$

Тогда, воспользовавшись выражениями (4.50), (4.56) и (4.78), вместо (4.57) получим:

$$\tilde{B}_{jkmn} = i \frac{\chi}{1 + i\Omega t_r} \Psi_{jk}^{-1} \Psi_{mn}^{-1}, \quad (4.79)$$

где Ψ_{jk} и Ψ_{mn} – пьезомодули, определяющие изменение равновесной электрической поляризации кристалла при действии компонент тензора механических напряжений X_{jk} и X_{mn} соответственно. От выражения (4.79) можно перейти к равенству

$$\tilde{B}_{jkmn} = \tilde{B}_{jkmn}^* + i \tilde{B}_{jkmn}^{**}, \quad (4.80)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{jkmn}^* &= \frac{\wp\Omega}{1 + \Omega^2 t_r^2} \chi^2 \Psi_{jk}^{-1} \Psi_{mn}^{-1}; \\ \tilde{B}_{jkmn}^{**} &= \frac{\chi}{1 + \Omega^2 t_r^2} \Psi_{jk}^{-1} \Psi_{mn}^{-1}. \end{aligned} \quad (4.81)$$

Индукцирование акустической активности вследствие размывания полиморфного перехода внешним электрическим полем наиболее наглядно проявляется у тригональных ферроиков первого порядка, которые, однако, редко встречаются на практике. Типичным представителем таких кристаллов является германат свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$, который при температуре $T_\lambda = 451 \text{ K}^*$ испытывает структурный фазовый переход, связанный с поворотом тетраэдров GeO_4 вокруг тригональной кристаллографической оси [169]. В работе [170] были измерены электрострикционные константы этого кристалла: $\mathfrak{R}_{11} = \mathfrak{R}_{22} = 0,141 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ и $\mathfrak{R}_{33} = 0,203 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. По этим данным можно рассчитать \tilde{B}_{1133} или, что равносильно, компоненты $B_{11331} = -B_{22331} = B_{33122}$, $B_{11332} = -B_{22332} = -B_{33121}$, $B_{11333} = B_{22333}$. Воспользовавшись результатами разд. 2.4, найдём:

$$\frac{\Psi_{jk}}{\mathfrak{R}_{jk}} = \frac{\Psi_{mn}}{\mathfrak{R}_{mn}} = (b_T^2 E)^{-1/3} (\theta_E + \sqrt{3})^{-2}. \quad (4.82)$$

Температурные зависимости величин \tilde{B}_{1133}^* и \tilde{B}_{1133}^{**} в области индуцированного упорядочения, рассчитанные с помощью (4.80)–(4.82), представлены на рис. 4.7 и 4.8.

* При атмосферном давлении.

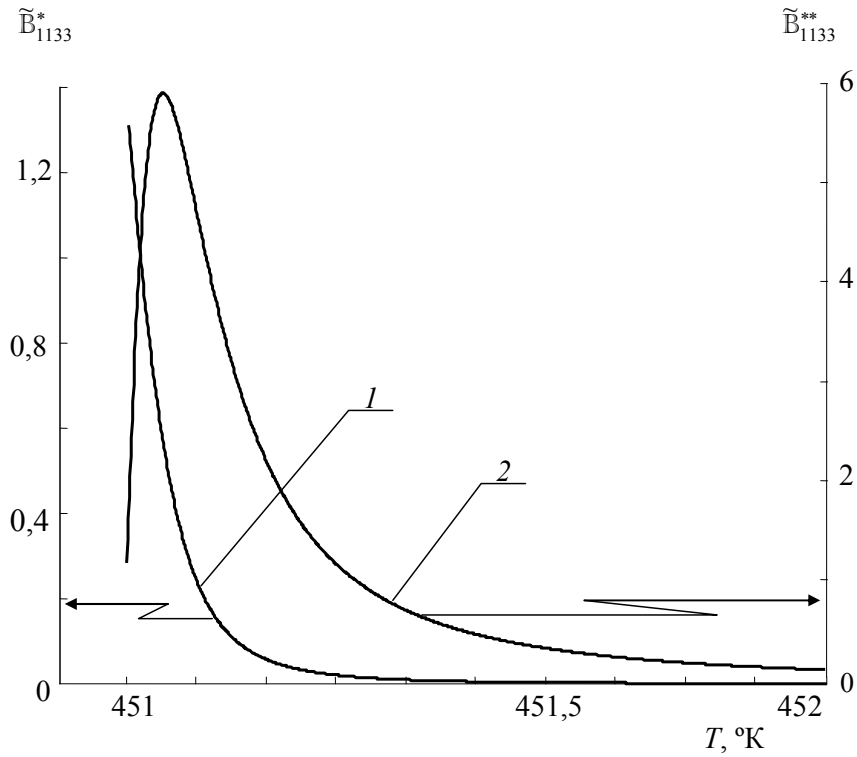


Рис. 4.7. Температурные зависимости при $E = 10^5$ В/м, $\Omega = 10^9$ Гц:
 1 – температурная зависимость \tilde{B}_{1133}^* ; 2 – температурная зависимость \tilde{B}_{1133}^{**}

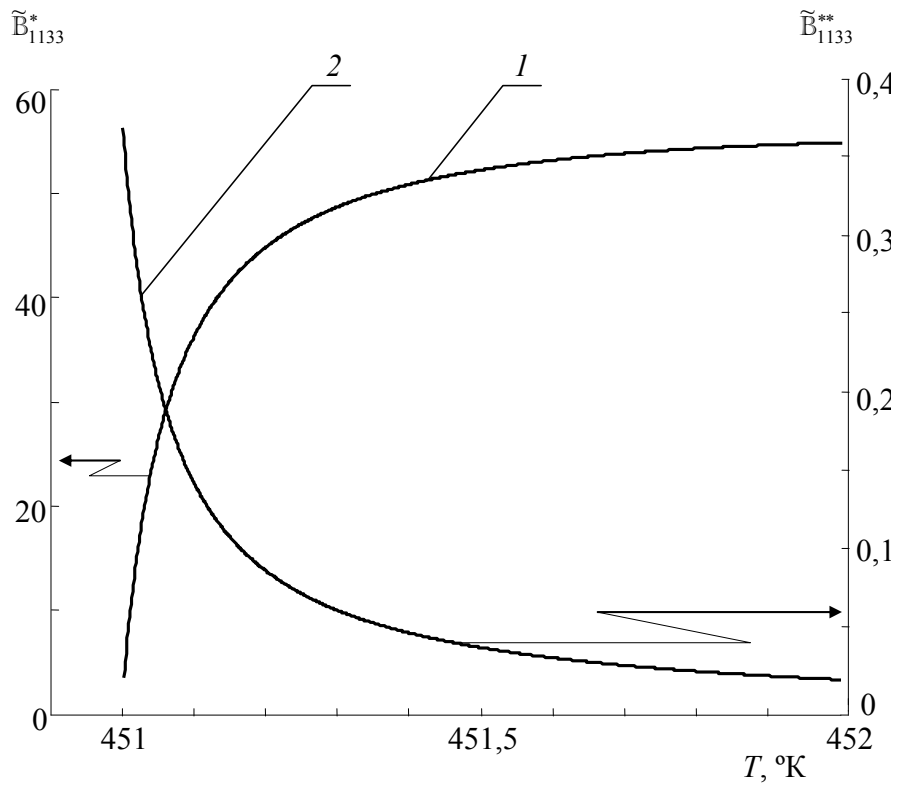


Рис. 4.8. Температурные зависимости при $E = 10^6$ В/м, $\Omega = 10^{11}$ Гц:
 1 – температурная зависимость \tilde{B}_{1133}^* ; 2 – температурная зависимость \tilde{B}_{1133}^{**}

4.3.2. Коническая рефракция акустических волн

При распространении упругой волны вдоль акустической оси кристалла существует бесконечное множество возможных направлений потока энергии волны, образующих конус. «Волновые» закономерности упомянутого явления конической рефракции (КР) установлены достаточно давно. Здесь рассматривается влияние полиморфизма на КР акустических волн в средних ферроиках.

Для измерения КР необходимо точное совпадение направления волнового вектора с акустической осью r_{ac} , достижимое лишь в случаях, когда r_{ac} – кристаллографическая ось, т. е. для r_{ac} вдоль осей порядка $r > 2$. Кроме того, КР можно наблюдать только для чисто поперечной волны. Это вынуждает ограничиться кристаллами, имеющими оси третьего порядка, т. е. тригональными и кубическими кристаллами.

Количественной характеристикой КР является величина ϑ плоского угла при вершине конуса рефракции:

– для кристаллов классов 3 и $\bar{3}$

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} = \frac{\sqrt{c_{14}^2 + c_{25}^2}}{c_{44}}; \quad (4.83)$$

– для кристаллов классов 32 , $3m$ и $\bar{3}m$

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} = \frac{c_{14}}{c_{44}}; \quad (4.84)$$

– для кубических кристаллов

$$\operatorname{tg} \frac{\vartheta}{2} = \frac{c_{11} - c_{12} - 2c_{44}}{\sqrt{2}(c_{11} - c_{12} + c_{44})}, \quad (4.85)$$

где $c_{\mu\nu}$ – компоненты тензора жёсткостей.

Обозначим $Q = \vec{Y}_1 \vec{Y}_2$ произведение тех компонент тензорных сил \vec{Y} , парное сочетание которых переключает (переориентирует) конфигурационное состояние структурных единиц НСМ ферроика. Тогда аномальная составляющая обобщённой жёсткости (4.62) выразится равенством

$$\{\Xi^{(1,2)}\} = - \frac{\chi}{1 + i\Omega t_r} \left(\frac{\partial Q}{\partial y_1} \right)_0 \left(\frac{\partial Q}{\partial y_2} \right)_0. \quad (4.86)$$

Используя (4.59), (4.61), (4.65) и (4.68), вместо (4.86) можно получить:

$$\{\Xi^{(1,2)}\} = a'' \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{\tau_{\Xi}}, \quad (4.87)$$

где

$$\tau_{\Xi} = \tau_q \left[\frac{1}{\xi_{\zeta q}^{(1)}} + \frac{1}{\xi_{\zeta q}^{(2)}} - \delta - 1 \right]; \quad (4.88)$$

$a'' = A'' \frac{\chi}{1 + i\Omega t_r}$; δ – обобщённый политропический показатель.

Формулы (4.87), (4.88) неприменимы к случаю, когда $y_1 = \vec{y}_1$, $y_2 = \vec{y}_2$, где \vec{y}_1 и \vec{y}_2 термодинамически сопряжены силам \vec{Y}_1 и \vec{Y}_2 соответственно. Этот случай можно описать, используя разложение δQ в ряд по степеням δq . Поскольку δQ – нечётная функция δq [формула (4.57)], имеем:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial q} \right)_0 \delta q + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 Q}{\partial q^3} \right)_0 (\delta q)^3 + \dots$$

Ограничившись выписанными здесь слагаемыми, получим: при $y_1 = \vec{y}_1$, $y_2 = \vec{y}_2$

$$\{\Xi^{(1,2)}\} = q + Y a' \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^{\tau_q}, \quad (4.89)$$

где

$$Y = \left(\frac{A' \xi' (\xi' - 1) + K \delta (\delta + 1)}{3 A' \xi' (\xi' - 1) (\xi' - 2) (\xi' - 3)} \right)^{1/2};$$

$$a' = a^* + i a^{**}; \quad a^* = (-1 + \varpi)^{1/2}; \quad a^{**} = (1 + \varpi)^{1/2}; \quad \varpi = \sqrt{1 + (\Omega t_r)^2}.$$

От общих выражений (4.87) и (4.89) легко перейти к выражениям для $\{c_{\mu\nu}\}$, после чего вычисление интересующего нас угла ϑ сведётся к применению известных формул (4.83)–(4.85). В качестве иллюстрации работоспособности предложенного здесь подхода на рис. 4.9 и 4.10 представлены рассчитанные с помощью соотношений (4.87)–(4.89) температурные зависимости угла КР в диоксиде кремния SiO_2 и в хлориде аммония NH_4Cl . Необходимые для расчётов числовые значения констант были заимствованы из [122], [123], [128], [129].

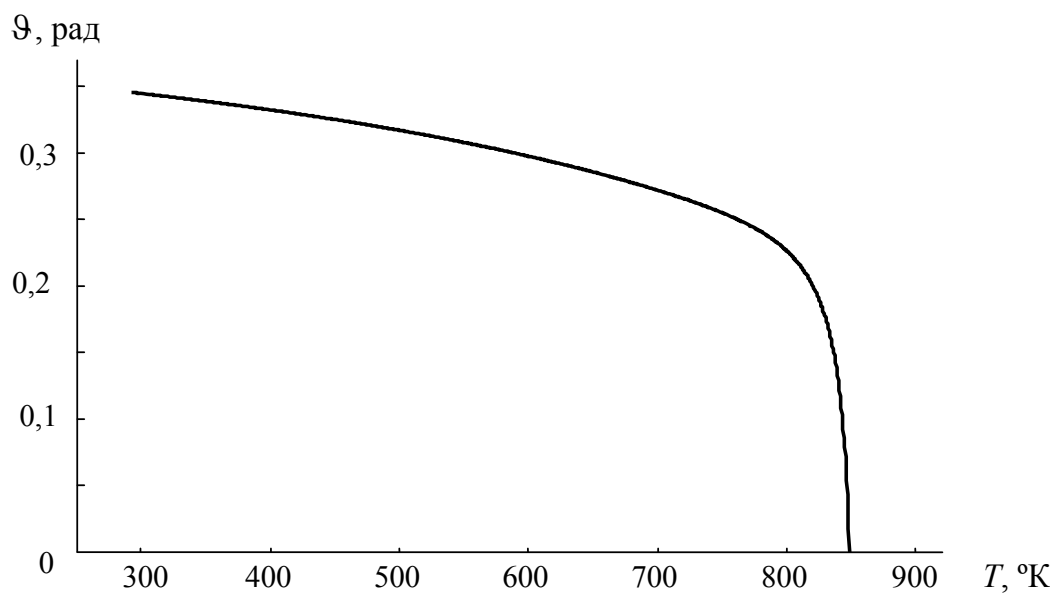


Рис. 4.9. Температурная зависимость угла конической рефракции в области полиморфного превращения SiO_2

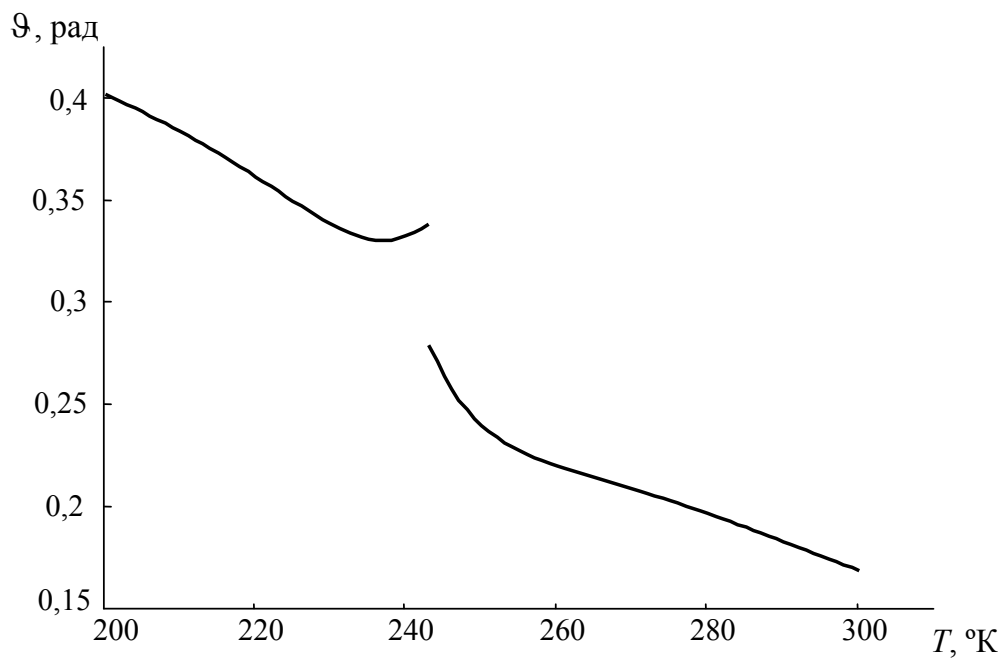


Рис. 4.10. Температурная зависимость угла конической рефракции в области полиморфного превращения NH_4Cl

4.4. Тензоры оптической и акустической анизотропии

Таблица 4.4

Тензор гирации

Классы	Матрица тензора	Классы	Матрица тензора
1	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & \tilde{G}_{232} & \tilde{G}_{233} \\ \tilde{G}_{311} & \tilde{G}_{312} & \tilde{G}_{313} \\ \tilde{G}_{121} & \tilde{G}_{122} & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$	222	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{G}_{312} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$
1 (2 c ₂)	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & 0 & \tilde{G}_{233} \\ 0 & \tilde{G}_{312} & 0 \\ \tilde{G}_{121} & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$	mm2	$\begin{matrix} 0 & \tilde{G}_{232} & 0 \\ \tilde{G}_{311} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
2 (2 c ₃)	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & \tilde{G}_{232} & 0 \\ \tilde{G}_{311} & \tilde{G}_{312} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$	4	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & \tilde{G}_{232} & 0 \\ \tilde{G}_{232} & -\tilde{G}_{231} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
m (m ⊥ c ₂)	$\begin{matrix} 0 & \tilde{G}_{232} & 0 \\ \tilde{G}_{311} & 0 & \tilde{G}_{313} \\ 0 & \tilde{G}_{122} & 0 \end{matrix}$	$\bar{4}2m$	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & 0 & 0 \\ 0 & -\tilde{G}_{231} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
m (m ⊥ c ₃)	$\begin{matrix} 0 & 0 & \tilde{G}_{233} \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{313} \\ \tilde{G}_{121} & \tilde{G}_{122} & 0 \end{matrix}$	3, 4, 6	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & \tilde{G}_{232} & 0 \\ -\tilde{G}_{232} & \tilde{G}_{231} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$
32, 422, 622	$\begin{matrix} \tilde{G}_{231} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{G}_{231} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$	23, 432	$\begin{matrix} \tilde{G}_{123} & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{G}_{123} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{G}_{123} \end{matrix}$
3m, 4mm, 6mm	$\begin{matrix} 0 & \tilde{G}_{232} & 0 \\ -\tilde{G}_{232} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$		

Таблица 4.5

Псевдотензор гирации ($G \neq g$)

Кристаллографический класс	Матрица тензора					
	Симметричная часть			Антисимметричная часть		
1	g_{11}	g_{12}	g_{13}	0	\tilde{g}_{12}	\tilde{g}_{13}
		g_{22}	g_{23}	$-\tilde{g}_{12}$	0	\tilde{g}_{23}
			g_{33}	$-\tilde{g}_{13}$	$-\tilde{g}_{23}$	0
$m \parallel c_3$	0	g_{12}	0	0	\tilde{g}_{12}	0
		0	g_{23}	$-\tilde{g}_{12}$	0	\tilde{g}_{23}
			0	0	$-\tilde{g}_{23}$	0
2	g_{11}	g_{12}	0			
		g_{22}	0			
			g_{33}			
$mm2$	0	g_{12}	0			
		0	0	0	\tilde{g}_{12}	0
			0	$-\tilde{g}_{12}$	0	0
$3m, 4mm, 6mm$	0	0	0	0	0	0
		0	0			
			0			
3, 4, 6	g_{11}	0	0			
		g_{11}	0			
			g_{33}			

Таблица 4.6

Псевдотензор гирации ($G = g$)

Кристаллографический класс	Матрица тензора		
$\bar{4}$	g_{11}	g_{12}	0
		$-g_{11}$	0
			g_{33}
$\bar{4}2m$	g_{11}	0	0
		$-g_{11}$	0
			0

Окончание табл. 4.6

Кристаллографический класс	Матрица тензора
222	$\begin{matrix} g_{11} & 0 & 0 \\ & g_{22} & 0 \\ & & g_{33} \end{matrix}$
422, 622	$\begin{matrix} g_{11} & 0 & 0 \\ & g_{11} & 0 \\ & & g_{33} \end{matrix}$
23, 432	$\begin{matrix} g_{11} & 0 & 0 \\ & g_{11} & 0 \\ & & g_{11} \end{matrix}$

Таблица 4.7

Тензор линейной электрогирации (симметризованный)

Класс	Матрица тензора	Класс	Матрица тензора
1	$\begin{matrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} & b_{15} & b_{16} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} & b_{25} & b_{26} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} & b_{35} & b_{36} \end{matrix}$	32, 3m, $\bar{3}m$	$\begin{matrix} b_{11} & -b_{11} & 0 & b_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -b_{14} & -b_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
2, m, 2/m	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & 0 & b_{16} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & 0 & b_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{34} & 0 & b_{36} \end{matrix}$	4, $\bar{4}, 4/m,$ 6, $\bar{6}, 6/m$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{15} & -b_{14} & 0 \\ b_{31} & b_{31} & b_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
2, m, 2/m	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & b_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{24} & b_{25} & 0 \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & 0 & 0 & b_{36} \end{matrix}$	$\bar{4}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -b_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
222, mm2, mmm	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{36} \end{matrix}$	$\bar{4}2m$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & b_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{14} \end{matrix}$
3, $\bar{3}$	$\begin{matrix} b_{11} & -b_{12} & 0 & b_{14} & b_{15} & -b_{22} \\ -b_{22} & b_{22} & 0 & b_{15} & -b_{14} & -b_{11} \\ b_{31} & b_{31} & b_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$		

Таблица 4.8

Тензор квадратичной электрогирации (симметризованный)

Класс	Матрица тензора
1	$ \begin{matrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & \mathbf{B}_{14} & \mathbf{B}_{15} & \mathbf{B}_{16} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} & \mathbf{B}_{23} & \mathbf{B}_{24} & \mathbf{B}_{25} & \mathbf{B}_{26} \\ \mathbf{B}_{31} & \mathbf{B}_{32} & \mathbf{B}_{33} & \mathbf{B}_{34} & \mathbf{B}_{35} & \mathbf{B}_{36} \\ \mathbf{B}_{41} & \mathbf{B}_{42} & \mathbf{B}_{43} & \mathbf{B}_{44} & \mathbf{B}_{45} & \mathbf{B}_{46} \\ \mathbf{B}_{51} & \mathbf{B}_{52} & \mathbf{B}_{53} & \mathbf{B}_{54} & \mathbf{B}_{55} & \mathbf{B}_{56} \\ \mathbf{B}_{61} & \mathbf{B}_{62} & \mathbf{B}_{63} & \mathbf{B}_{64} & \mathbf{B}_{65} & \mathbf{B}_{66} \end{matrix} $
2(2 c ₃)	$ \begin{matrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & 0 & 0 & \mathbf{B}_{16} \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} & \mathbf{B}_{23} & 0 & 0 & \mathbf{B}_{26} \\ \mathbf{B}_{31} & \mathbf{B}_{32} & \mathbf{B}_{33} & 0 & 0 & \mathbf{B}_{36} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & \mathbf{B}_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{54} & \mathbf{B}_{55} & 0 \\ \mathbf{B}_{61} & \mathbf{B}_{62} & \mathbf{B}_{63} & 0 & 0 & \mathbf{B}_{66} \end{matrix} $
m(m ⊥ c ₃)	$ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{14} & 0 & \mathbf{B}_{16} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{24} & 0 & \mathbf{B}_{26} \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{34} & 0 & \mathbf{B}_{36} \\ \mathbf{B}_{41} & \mathbf{B}_{42} & \mathbf{B}_{43} & 0 & \mathbf{B}_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{54} & 0 & \mathbf{B}_{56} \\ \mathbf{B}_{61} & \mathbf{B}_{62} & \mathbf{B}_{63} & 0 & \mathbf{B}_{65} & 0 \end{matrix} $
222	$ \begin{matrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{21} & \mathbf{B}_{22} & \mathbf{B}_{23} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{31} & \mathbf{B}_{32} & \mathbf{B}_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{66} \end{matrix} $

Продолжение табл. 4.8

Класс	Матрица тензора
<i>mm2</i>	$ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{54} & 0 & 0 \\ B_{61} & B_{62} & B_{63} & 0 & 0 & 0 \end{array} $
3	$ \begin{array}{cccccc} B_{11} & B_{12} & B_{13} & B_{14} & B_{15} & B_{16} \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & -B_{14} & -B_{15} & -B_{16} \\ B_{31} & B_{31} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ B_{41} & -B_{41} & 0 & B_{44} & B_{45} & -B_{51} \\ B_{51} & -B_{51} & 0 & -B_{45} & B_{44} & B_{41} \\ -B_{16} & B_{16} & 0 & -B_{15} & B_{14} & B_{16} \end{array} $
32	$ \begin{array}{cccccc} B_{11} & B_{12} & B_{13} & B_{14} & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & -B_{14} & 0 & 0 \\ B_{31} & B_{31} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ B_{41} & -B_{41} & 0 & B_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{41} & B_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{14} & B_{41} \end{array} $
<i>3m</i>	$ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & B_{15} & B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{15} & -B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{45} & -B_{51} \\ B_{51} & -B_{51} & 0 & -B_{45} & 0 & 0 \\ -B_{16} & B_{16} & 0 & -B_{15} & 0 & 0 \end{array} $

Продолжение табл. 4.8

Класс	Матрица тензора
4	$ \begin{matrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & B_{16} \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & -B_{16} \\ B_{31} & B_{31} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{45} & -B_{44} & 0 \\ B_{61} & -B_{61} & 0 & 0 & 0 & B_{66} \end{matrix} $
$\bar{4}$	$ \begin{matrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & B_{16} \\ -B_{12} & -B_{11} & -B_{13} & 0 & 0 & B_{16} \\ B_{31} & -B_{31} & 0 & 0 & 0 & B_{36} \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{45} & -B_{44} & 0 \\ B_{61} & B_{61} & B_{63} & 0 & 0 & 0 \end{matrix} $
$\bar{4}2m$	$ \begin{matrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ -B_{12} & -B_{11} & -B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{31} & -B_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} $
$4mm$	$ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{45} & 0 & 0 \\ B_{61} & -B_{61} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} $

Продолжение табл. 4.8

Класс	Матрица тензора
6	$ \begin{array}{cccccc} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & B_{16} \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & -B_{16} \\ B_{31} & B_{31} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{45} & B_{44} & 0 \\ -B_{16} & B_{16} & 0 & 0 & 0 & B_{16} \end{array} $
$\bar{6}$	$ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & B_{14} & B_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{14} & -B_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ B_{41} & -B_{41} & 0 & 0 & 0 & -B_{51} \\ B_{51} & -B_{51} & 0 & 0 & 0 & B_{41} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{15} & B_{14} & 0 \end{array} $
622	$ \begin{array}{cccccc} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{31} & B_{31} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{16} \end{array} $
6mm	$ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{16} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{45} & 0 & 0 \\ -B_{16} & B_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} $

Окончание табл. 4.8

Класс	Матрица тензора
$\bar{6}m2$	$ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\mathbf{B}_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\mathbf{B}_{51} \\ \mathbf{B}_{51} & -\mathbf{B}_{51} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\mathbf{B}_{15} & 0 & 0 \end{matrix} $
23	$ \begin{matrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{13} & \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{13} & \mathbf{B}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} \end{matrix} $
432	$ \begin{matrix} \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{11} & \mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{12} & \mathbf{B}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{B}_{44} \end{matrix} $
$\bar{4}3m$	$ \begin{matrix} 0 & \mathbf{B}_{12} & -\mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ -\mathbf{B}_{12} & 0 & \mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{B}_{12} & -\mathbf{B}_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} $

Таблица 4.9

Тензор линейной электрогирации (не симметризованный)

Классы	Матрица тензора								
1, $\bar{1}$	γ_{111}	γ_{112}	γ_{113}	γ_{121}	γ_{122}	γ_{123}	γ_{131}	γ_{132}	γ_{133}
	γ_{211}	γ_{212}	γ_{213}	γ_{221}	γ_{222}	γ_{223}	γ_{231}	γ_{232}	γ_{233}
	γ_{311}	γ_{312}	γ_{313}	γ_{321}	γ_{322}	γ_{323}	γ_{331}	γ_{332}	γ_{333}
2, m , $2/m$ ($2 \parallel c_2$, $m \perp c_2$)	0	γ_{112}	0	γ_{121}	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	γ_{211}	0	γ_{213}	0	γ_{222}	0	γ_{231}	0	γ_{233}
	0	γ_{312}	0	γ_{321}	0	γ_{323}	0	γ_{332}	0
2, m , $2/m$ ($2 \parallel c_3$, $m \perp c_3$)	0	0	γ_{113}	0	0	γ_{123}	γ_{131}	γ_{132}	0
	0	0	γ_{213}	0	0	γ_{223}	γ_{231}	γ_{232}	0
	γ_{311}	γ_{312}	0	γ_{321}	γ_{322}	0	0	0	γ_{333}
222, $mm2$, mmm	0	0	0	0	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	0	0	γ_{213}	0	0	0	γ_{231}	0	0
	0	γ_{312}	0	γ_{321}	0	0	0	0	0
3, $\bar{3}$	γ_{111}	γ_{112}	γ_{113}	γ_{112}	$-\gamma_{111}$	γ_{123}	γ_{131}	γ_{132}	0
	γ_{112}	$-\gamma_{111}$	$-\gamma_{123}$	$-\gamma_{111}$	$-\gamma_{112}$	γ_{113}	$-\gamma_{132}$	γ_{131}	0
	γ_{311}	γ_{312}	0	$-\gamma_{312}$	γ_{311}	0	0	0	γ_{333}
32, $3m$, $\bar{3}m$ ($2 \parallel c_1$, $m \perp c_1$)	γ_{111}	0	0	0	$-\gamma_{111}$	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	0	$-\gamma_{111}$	$-\gamma_{123}$	$-\gamma_{111}$	0	0	$-\gamma_{132}$	0	0
	0	γ_{312}	0	$-\gamma_{312}$	0	0	0	0	0
32, $3m$, $\bar{3}m$ ($2 \parallel c_2$, $m \perp c_2$)	0	γ_{112}	0	γ_{112}	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	γ_{112}	0	$-\gamma_{123}$	0	$-\gamma_{112}$	0	$-\gamma_{132}$	0	0
	0	γ_{312}	0	$-\gamma_{312}$	0	0	0	0	0
4, $\bar{4}$, $4/m$, 6 , $\bar{6}$, $6/m$	0	0	γ_{113}	0	0	γ_{123}	γ_{131}	γ_{132}	0
	0	0	$-\gamma_{123}$	0	0	γ_{113}	$-\gamma_{132}$	γ_{131}	0
	γ_{311}	γ_{312}	0	$-\gamma_{312}$	γ_{311}	0	0	0	γ_{333}
422, $4mm$, $\bar{4}2m$, $4/mmm$, 622 , $6mm$, $\bar{6}2m$, $6/mmm$	0	0	0	0	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	0	0	$-\gamma_{123}$	0	0	0	$-\gamma_{132}$	0	0
	0	γ_{312}	0	$-\gamma_{312}$	0	0	0	0	0
23, $m\bar{3}$	0	0	0	0	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0
	0	0	γ_{132}	0	0	0	γ_{123}	0	0
	0	γ_{123}	0	γ_{132}	0	0	0	0	0
432, $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$	0	0	0	0	0	γ_{123}	0	$-\gamma_{123}$	0
	0	0	$-\gamma_{123}$	0	0	0	γ_{123}	0	0
	0	γ_{123}	0	$-\gamma_{123}$	0	0	0	0	0

Таблица 4.10

Тензор квадратичной электрогирации (симметризованный)

Класс	Матрица тензора
1	$ \begin{matrix} \Gamma_{1111} & \Gamma_{1112} & \Gamma_{1113} & \Gamma_{1112} & \Gamma_{1122} & \Gamma_{1123} & \Gamma_{1113} & \Gamma_{1123} & \Gamma_{1133} \\ \Gamma_{1211} & \Gamma_{1212} & \Gamma_{1213} & \Gamma_{1212} & \Gamma_{1222} & \Gamma_{1223} & \Gamma_{1213} & \Gamma_{1223} & \Gamma_{1233} \\ \Gamma_{1311} & \Gamma_{1312} & \Gamma_{1313} & \Gamma_{1312} & \Gamma_{1322} & \Gamma_{1323} & \Gamma_{1313} & \Gamma_{1323} & \Gamma_{1333} \\ \Gamma_{2111} & \Gamma_{2112} & \Gamma_{2113} & \Gamma_{2112} & \Gamma_{2122} & \Gamma_{2123} & \Gamma_{2113} & \Gamma_{2123} & \Gamma_{2133} \\ \Gamma_{2211} & \Gamma_{2212} & \Gamma_{2213} & \Gamma_{2212} & \Gamma_{2222} & \Gamma_{2223} & \Gamma_{2213} & \Gamma_{2223} & \Gamma_{2233} \\ \Gamma_{2311} & \Gamma_{2312} & \Gamma_{2313} & \Gamma_{2312} & \Gamma_{2322} & \Gamma_{2323} & \Gamma_{2313} & \Gamma_{2323} & \Gamma_{2333} \\ \Gamma_{3111} & \Gamma_{3112} & \Gamma_{3113} & \Gamma_{3112} & \Gamma_{3122} & \Gamma_{3123} & \Gamma_{3113} & \Gamma_{3123} & \Gamma_{3133} \\ \Gamma_{3211} & \Gamma_{3212} & \Gamma_{3213} & \Gamma_{3212} & \Gamma_{3222} & \Gamma_{3223} & \Gamma_{3213} & \Gamma_{3223} & \Gamma_{3233} \\ \Gamma_{3311} & \Gamma_{3312} & \Gamma_{3313} & \Gamma_{3312} & \Gamma_{3322} & \Gamma_{3323} & \Gamma_{3313} & \Gamma_{3323} & \Gamma_{3333} \end{matrix} $
2 ($2 \parallel c_2$)	$ \begin{matrix} \Gamma_{1111} & 0 & \Gamma_{1113} & 0 & \Gamma_{1122} & 0 & \Gamma_{1113} & 0 & \Gamma_{1133} \\ 0 & \Gamma_{1212} & 0 & \Gamma_{1212} & 0 & \Gamma_{1223} & 0 & \Gamma_{1223} & 0 \\ \Gamma_{1311} & 0 & \Gamma_{1313} & 0 & \Gamma_{1322} & 0 & \Gamma_{1313} & 0 & \Gamma_{1333} \\ 0 & \Gamma_{2112} & 0 & \Gamma_{2112} & 0 & \Gamma_{2123} & 0 & \Gamma_{2123} & 0 \\ \Gamma_{2211} & 0 & \Gamma_{2213} & 0 & \Gamma_{2222} & 0 & \Gamma_{2213} & 0 & \Gamma_{2233} \\ 0 & \Gamma_{2312} & 0 & \Gamma_{2312} & 0 & \Gamma_{2323} & 0 & \Gamma_{2323} & 0 \\ \Gamma_{3111} & 0 & \Gamma_{3113} & 0 & \Gamma_{3122} & 0 & \Gamma_{3113} & 0 & \Gamma_{3133} \\ 0 & \Gamma_{3212} & 0 & \Gamma_{3212} & 0 & \Gamma_{3223} & 0 & \Gamma_{3223} & 0 \\ \Gamma_{3311} & 0 & \Gamma_{3313} & 0 & \Gamma_{3322} & 0 & \Gamma_{3313} & 0 & \Gamma_{3333} \end{matrix} $
2 ($2 \parallel c_3$)	$ \begin{matrix} \Gamma_{1111} & \Gamma_{1112} & 0 & \Gamma_{1112} & \Gamma_{1122} & 0 & 0 & 0 & \Gamma_{1133} \\ \Gamma_{1211} & \Gamma_{1212} & 0 & \Gamma_{1212} & \Gamma_{1222} & 0 & 0 & 0 & \Gamma_{1233} \\ 0 & 0 & \Gamma_{1313} & 0 & 0 & \Gamma_{1323} & \Gamma_{1313} & \Gamma_{1323} & 0 \\ \Gamma_{2111} & \Gamma_{2112} & 0 & \Gamma_{2112} & \Gamma_{2122} & 0 & 0 & 0 & \Gamma_{2133} \\ \Gamma_{2211} & \Gamma_{2212} & 0 & \Gamma_{2212} & \Gamma_{2222} & 0 & 0 & 0 & \Gamma_{2233} \\ 0 & 0 & \Gamma_{2313} & 0 & 0 & \Gamma_{2323} & \Gamma_{2313} & \Gamma_{2323} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{3113} & 0 & 0 & \Gamma_{3123} & \Gamma_{3113} & \Gamma_{3123} & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_{3213} & 0 & 0 & \Gamma_{3223} & \Gamma_{3213} & \Gamma_{3223} & 0 \\ \Gamma_{3311} & \Gamma_{3312} & 0 & \Gamma_{3312} & \Gamma_{3322} & 0 & 0 & 0 & \Gamma_{3333} \end{matrix} $

Продолжение табл. 4.10

Класс	Матрица тензора								
m $(m \perp c_2)$	0	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	0	Γ_{1123}	0	Γ_{1123}	0
	Γ_{1211}	0	Γ_{1213}	0	Γ_{1222}	0	Γ_{1213}	0	Γ_{1233}
	0	Γ_{1312}	0	Γ_{1312}	0	Γ_{1323}	0	Γ_{1323}	0
	Γ_{2111}	0	Γ_{2113}	0	Γ_{2122}	0	Γ_{2113}	0	Γ_{2133}
	0	Γ_{2212}	0	Γ_{2212}	0	Γ_{2223}	0	Γ_{2223}	0
	Γ_{2311}	0	Γ_{2313}	0	Γ_{2322}	0	Γ_{2313}	0	Γ_{2333}
	0	Γ_{3112}	0	Γ_{3112}	0	Γ_{3123}	0	Γ_{3123}	0
	Γ_{3211}	0	Γ_{3213}	0	Γ_{3222}	0	Γ_{3213}	0	Γ_{3233}
	0	Γ_{3312}	0	Γ_{3312}	0	Γ_{3323}	0	Γ_{3323}	0
m $(m \perp c_3)$	0	0	Γ_{1113}	0	0	Γ_{1123}	Γ_{1113}	Γ_{1123}	0
	0	0	Γ_{1213}	0	0	Γ_{1223}	Γ_{1213}	Γ_{1223}	0
	Γ_{1311}	Γ_{1312}	0	Γ_{1312}	Γ_{1322}	0	0	0	Γ_{1333}
	0	0	Γ_{2113}	0	0	Γ_{2123}	Γ_{2113}	Γ_{2123}	0
	0	0	Γ_{2213}	0	0	Γ_{2223}	Γ_{2213}	Γ_{2223}	0
	Γ_{2311}	Γ_{2312}	0	Γ_{2312}	Γ_{2322}	0	0	0	Γ_{2333}
	Γ_{3111}	Γ_{3112}	0	Γ_{3112}	Γ_{3122}	0	0	0	Γ_{3133}
	Γ_{3211}	Γ_{3212}	0	Γ_{3212}	Γ_{3222}	0	0	0	Γ_{3233}
	0	0	Γ_{3313}	0	0	Γ_{3323}	Γ_{3313}	Γ_{3323}	0
222	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{1313}	0	0	0	Γ_{1313}	0	0
	0	Γ_{2112}	0	Γ_{2112}	0	0	0	0	0
	Γ_{2211}	0	0	0	Γ_{2222}	0	0	0	Γ_{2233}
	0	0	0	0	0	Γ_{2323}	0	Γ_{2323}	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	0	Γ_{3113}	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{3223}	0	Γ_{3223}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3322}	0	0	0	Γ_{3333}

Продолжение табл. 4.10

Класс	Матрица тензора								
<i>mm2</i>	0	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	0	0	0	0	0
	Γ_{1211}	0	0	0	Γ_{1222}	0	0	0	Γ_{1233}
	0	0	0	0	0	Γ_{1323}	0	A_{1323}	0
	Γ_{2111}	0	0	0	Γ_{2122}	0	0	0	Γ_{2133}
	0	Γ_{2212}	0	Γ_{2212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{2313}	0	0	0	Γ_{2313}	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{3123}	0	Γ_{3123}	0
	0	0	Γ_{3213}	0	0	0	Γ_{3213}	0	0
	0	Γ_{3312}	0	Γ_{3312}	0	0	0	0	0
3	Γ_{1111}	Γ_{1112}	Γ_{1113}	Γ_{1112}	Γ_{1122}	Γ_{1123}	Γ_{1113}	Γ_{1123}	Γ_{1133}
	Γ_{1211}	Γ_{1212}	Γ_{1123}	Γ_{1212}	Γ_{1222}	$-\Gamma_{1113}$	Γ_{1132}	$-\Gamma_{1113}$	Γ_{1233}
	Γ_{1311}	Γ_{1312}	Γ_{1313}	Γ_{1312}	$-\Gamma_{1311}$	Γ_{1323}	Γ_{1313}	Γ_{1323}	0
	$-\Gamma_{1222}$	Γ_{1212}	Γ_{1123}	Γ_{1212}	$-\Gamma_{1211}$	$-\Gamma_{1113}$	Γ_{1123}	$-\Gamma_{1113}$	$-\Gamma_{1233}$
	Γ_{1122}	$-\Gamma_{1112}$	$-\Gamma_{1113}$	$-\Gamma_{1112}$	Γ_{1111}	$-\Gamma_{1123}$	$-\Gamma_{1113}$	$-\Gamma_{1123}$	Γ_{1133}
	Γ_{1312}	$-\Gamma_{1311}$	$-\Gamma_{1323}$	$-\Gamma_{1311}$	$-\Gamma_{1312}$	Γ_{1313}	$-\Gamma_{1323}$	Γ_{1313}	0
	Γ_{3111}	Γ_{3112}	Γ_{3113}	Γ_{3112}	$-\Gamma_{3111}$	Γ_{3123}	Γ_{3113}	Γ_{3123}	0
	Γ_{3112}	$-\Gamma_{3111}$	$-\Gamma_{3123}$	$-\Gamma_{3111}$	$-\Gamma_{3112}$	Γ_{3113}	$-\Gamma_{3123}$	Γ_{3113}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3333}
32 ($2 \parallel c_1$)	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	Γ_{1123}	0	Γ_{1123}	Γ_{1133}
	0	Γ_{1212}	Γ_{1123}	Γ_{1212}	0	0	Γ_{1123}	0	0
	0	Γ_{1312}	Γ_{1313}	Γ_{1312}	0	0	Γ_{1313}	0	0
	0	Γ_{1212}	Γ_{1123}	Γ_{1212}	0	0	Γ_{1123}	0	0
	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1111}	$-\Gamma_{1123}$	0	$-\Gamma_{1123}$	Γ_{1133}
	Γ_{1312}	0	0	0	$-\Gamma_{1312}$	Γ_{1313}	0	Γ_{1313}	0
	0	Γ_{3112}	Γ_{3113}	Γ_{3112}	0	0	Γ_{3113}	0	0
	Γ_{3112}	0	0	0	$-\Gamma_{3112}$	Γ_{3113}	0	Γ_{3113}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3333}

Продолжение табл. 4.10

Класс	Матрица тензора								
4	Γ_{1111}	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	Γ_{1211}	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	Γ_{1222}	0	0	0	Γ_{1233}
	0	0	Γ_{1313}	0	0	Γ_{1323}	Γ_{1313}	Γ_{1323}	0
	$-\Gamma_{1222}$	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	$-\Gamma_{1211}$	0	0	0	$-\Gamma_{1233}$
	Γ_{1122}	$-\Gamma_{1112}$	0	$-\Gamma_{1112}$	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	0	$-\Gamma_{1323}$	0	0	Γ_{1313}	$-\Gamma_{1323}$	Γ_{1313}	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	Γ_{3123}	Γ_{3113}	Γ_{3123}	0
	0	0	$-\Gamma_{3123}$	0	0	Γ_{3113}	$-\Gamma_{3123}$	Γ_{3113}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3333}
$\bar{4}$	Γ_{1111}	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	Γ_{1211}	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	Γ_{1222}	0	0	0	Γ_{1233}
	0	0	Γ_{1313}	0	0	Γ_{1323}	Γ_{1313}	Γ_{1323}	0
	Γ_{1222}	$-\Gamma_{1212}$	0	$-\Gamma_{1212}$	Γ_{1211}	0	0	0	Γ_{1233}
	$-\Gamma_{1122}$	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	$-\Gamma_{1111}$	0	0	0	$-\Gamma_{1133}$
	0	0	Γ_{1323}	0	0	$-\Gamma_{1313}$	Γ_{1323}	$-\Gamma_{1313}$	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	Γ_{3123}	Γ_{3113}	Γ_{3123}	0
	0	0	Γ_{3123}	0	0	$-\Gamma_{3113}$	Γ_{3123}	$-\Gamma_{3113}$	0
	Γ_{3311}	Γ_{3312}	0	Γ_{3312}	$-\Gamma_{3311}$	0	0	0	0
422	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{1313}	0	0	0	Γ_{1313}	0	0
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	0	0	0	0	Γ_{1313}	0	Γ_{1313}	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	0	Γ_{3113}	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{3113}	0	Γ_{3113}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3333}

Продолжение табл. 4.10

Класс	Матрица тензора								
$4mm$	0	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	0	0	0	0	0
	Γ_{1211}	0	0	0	Γ_{1222}	0	0	0	Γ_{1233}
	0	0	0	0	0	Γ_{1323}	0	Γ_{1323}	0
	$-\Gamma_{1222}$	0	0	0	$-\Gamma_{1211}$	0	0	0	$-\Gamma_{1233}$
	0	$-\Gamma_{1112}$	0	$-\Gamma_{1112}$	0	0	0	0	0
	0	0	$-\Gamma_{1323}$	0	0	0	$-\Gamma_{1323}$	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{3123}	0	Γ_{3123}	0
	0	0	$-\Gamma_{3123}$	0	0	0	$-\Gamma_{3123}$	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\bar{4}2m$ ($2 \parallel c_1$)	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{1313}	0	0	0	Γ_{1313}	0	0
	0	$-\Gamma_{1212}$	0	$-\Gamma_{1212}$	0	0	0	0	0
	$-\Gamma_{1122}$	0	0	0	$-\Gamma_{1111}$	0	0	0	$-\Gamma_{1133}$
	0	0	0	0	0	$-\Gamma_{1313}$	0	$-\Gamma_{1313}$	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	0	Γ_{3113}	0	0
	0	0	0	0	0	$-\Gamma_{3113}$	0	$-\Gamma_{3113}$	0
	Γ_{3311}	0	0	0	$-\Gamma_{3311}$	0	0	0	0
6	Γ_{1111}	Γ_{1112}	0	Γ_{1112}	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	Γ_{1211}	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	Γ_{1222}	0	0	0	Γ_{1233}
	0	0	Γ_{1313}	0	0	Γ_{1323}	Γ_{1313}	Γ_{1323}	0
	$-\Gamma_{1222}$	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	$-\Gamma_{1211}$	0	0	0	$-\Gamma_{1233}$
	Γ_{1122}	$-\Gamma_{1112}$	0	$-\Gamma_{1112}$	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	0	$-\Gamma_{1323}$	0	0	Γ_{1313}	$-\Gamma_{1323}$	Γ_{1313}	0
	0	0	Γ_{3113}	0	0	Γ_{3123}	Γ_{3113}	Γ_{3123}	0
	0	0	$-\Gamma_{3123}$	0	0	Γ_{3113}	$-\Gamma_{3123}$	Γ_{3113}	0
	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3311}	0	0	0	Γ_{3333}

Продолжение табл. 4.10

Класс	Матрица тензора								
$\bar{6}m2$	0	0	Γ_{1113}	0	0	0	Γ_{1113}	0	0
	0	0	0	0	0	$-\Gamma_{1113}$	0	$-\Gamma_{1113}$	0
	Γ_{1311}	0	0	0	$-\Gamma_{1311}$	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	$-\Gamma_{1113}$	0	$-\Gamma_{1113}$	0
	0	0	$-\Gamma_{1113}$	0	0	0	$-\Gamma_{1113}$	0	0
	0	$-\Gamma_{1311}$	0	$-\Gamma_{1311}$	0	0	0	0	0
	Γ_{3111}	0	0	0	$-\Gamma_{3111}$	0	0	0	0
	0	$-\Gamma_{3111}$	0	$-\Gamma_{3111}$	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{1313}	0	0	0	Γ_{1313}	0	0
	0	Γ_{1313}	0	Γ_{1313}	0	0	0	0	0
	Γ_{1133}	0	0	0	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}
	0	0	0	0	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0
	0	0	Γ_{1212}	0	0	0	Γ_{1212}	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{1313}	0	Γ_{1313}	0
	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1133}	0	0	0	Γ_{1111}
432	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1122}
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	0	0	Γ_{1212}	0	0	0	Γ_{1212}	0	0
	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0	0	0	0	0
	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1111}	0	0	0	Γ_{1122}
	0	0	0	0	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0
	0	0	Γ_{1212}	0	0	0	Γ_{1212}	0	0
	0	0	0	0	0	Γ_{1212}	0	Γ_{1212}	0
	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1122}	0	0	0	Γ_{1111}

Окончание табл. 4.11

Класс	Матрица тензора	Класс	Матрица тензора
m ($m \perp c_3$)	$\begin{matrix} \Psi_{11} & \Psi_{12} & \Psi_{13} & 0 & 0 & \Psi_{16} \\ \Psi_{21} & \Psi_{22} & \Psi_{23} & 0 & 0 & \Psi_{26} \\ 0 & 0 & 0 & \Psi_{34} & \Psi_{35} & 0 \end{matrix}$	32 ($2 \parallel c_2$)	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 & -2\Psi_{22} \\ -\Psi_{22} & \Psi_{22} & 0 & 0 & -\Psi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
222	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{36} \end{matrix}$	$3m$ ($m \perp c_1$)	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{15} & -2\Psi_{22} \\ -\Psi_{22} & \Psi_{22} & 0 & \Psi_{15} & 0 & 0 \\ \Psi_{31} & \Psi_{31} & \Psi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
4, 6	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & \Psi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Psi_{15} & -\Psi_{14} & 0 \\ \Psi_{31} & \Psi_{31} & \Psi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	$\bar{4}m2$ ($m \perp c_1$)	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Psi_{15} & 0 & 0 \\ \Psi_{31} & -\Psi_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
$4mm$, $6mm$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Psi_{15} & 0 & 0 \\ \Psi_{31} & \Psi_{31} & \Psi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	$\bar{6}$	$\begin{matrix} \Psi_{11} & -\Psi_{11} & 0 & 0 & 0 & -2\Psi_{22} \\ -\Psi_{22} & \Psi_{22} & 0 & 0 & 0 & -2\Psi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
$\bar{4}$	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & \Psi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Psi_{15} & \Psi_{14} & 0 \\ \Psi_{31} & -\Psi_{31} & 0 & 0 & 0 & \Psi_{36} \end{matrix}$	$\bar{6}2m$ ($2 \parallel c_1$)	$\begin{matrix} \Psi_{11} & -\Psi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2\Psi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$
$\bar{4}2m$ ($2 \parallel c_1$)	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{36} \end{matrix}$	$\bar{4}3m$, 23	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Psi_{14} \end{matrix}$

Таблица 4.12

Тензор жёсткостей

Класс	$c_{\lambda\mu}$ и $s_{\lambda\mu}$	Класс	$c_{\lambda\mu}$ и $s_{\lambda\mu}$
$1, \bar{1}$	c_{11} c_{12} c_{13} c_{14} c_{15} c_{16} c_{22} c_{23} c_{24} c_{25} c_{26} c_{33} c_{34} c_{35} c_{36} c_{44} c_{45} c_{46} c_{55} c_{56} c_{66}	$32,$ $3m, \bar{3}m$	c_{11} c_{12} c_{13} c_{14} 0 0 c_{11} c_{13} $-c_{14}$ 0 0 c_{33} 0 0 0 c_{44} 0 0 c_{44} c_{14} c_{66}
$2, m,$ 2 $(2\parallel c_3,$ $m \perp c_3)$	c_{11} c_{12} c_{13} 0 0 c_{16} c_{22} c_{23} 0 0 c_{26} c_{33} 0 0 c_{36} c_{44} c_{45} 0 c_{55} 0 c_{66}	$4, \bar{4},$ $4/m$	c_{11} c_{12} c_{13} 0 0 c_{16} c_{11} c_{13} 0 0 $-c_{16}$ c_{33} 0 0 0 c_{44} 0 0 c_{44} 0 c_{66}
$222,$ $mm2,$ mmm	c_{11} c_{12} c_{13} 0 0 0 c_{22} c_{23} 0 0 0 c_{33} 0 0 0 c_{44} 0 0 c_{55} 0 c_{66}	$422,$ $4mm,$ $\bar{4}2m,$ $4/mmm$ $6, \bar{6},$ $6/m,$ $622,$ $6/m2,$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	c_{11} c_{12} c_{13} 0 0 0 c_{11} c_{13} 0 0 0 c_{33} 0 0 0 c_{44} 0 0 c_{44} 0 c_{66}
$3, \bar{3}$	c_{11} c_{12} c_{13} c_{14} $-c_{25}$ 0 c_{11} c_{13} $-c_{14}$ c_{25} 0 c_{33} 0 0 0 c_{44} 0 c_{25} c_{44} c_{14} c_{66}	$23,$ $m3,$ $432,$ $\bar{4}3m,$ $m3m$	c_{11} c_{12} c_{12} 0 0 0 c_{11} c_{12} 0 0 0 c_{11} 0 0 0 c_{44} 0 0 c_{44} 0 c_{44}

Таблица 4.13

Тензор акустической активности

1	$\begin{pmatrix} 0 & B_{121} & B_{131} & B_{141} & B_{151} & B_{161} \\ 0 & B_{122} & B_{132} & B_{142} & B_{152} & B_{162} \\ 0 & B_{123} & B_{133} & B_{143} & B_{153} & B_{163} \\ -B_{121} & 0 & B_{231} & B_{241} & B_{251} & B_{261} \\ -B_{122} & 0 & B_{232} & B_{242} & B_{252} & B_{262} \\ -B_{123} & 0 & B_{233} & B_{243} & B_{253} & B_{263} \\ -B_{131} & -B_{231} & 0 & B_{341} & B_{351} & B_{361} \\ -B_{132} & -B_{232} & 0 & B_{342} & B_{352} & B_{362} \\ -B_{133} & -B_{233} & 0 & B_{343} & B_{353} & B_{363} \\ -B_{141} & -B_{241} & -B_{341} & 0 & B_{451} & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{242} & -B_{342} & 0 & B_{452} & B_{462} \\ -B_{143} & -B_{243} & -B_{343} & 0 & B_{453} & B_{463} \\ -B_{151} & -B_{251} & -B_{351} & -B_{451} & 0 & B_{561} \\ -B_{152} & -B_{252} & -B_{352} & -B_{452} & 0 & B_{562} \\ -B_{153} & -B_{253} & -B_{353} & -B_{453} & 0 & B_{563} \\ -B_{161} & -B_{261} & -B_{361} & -B_{461} & -B_{561} & 0 \\ -B_{162} & -B_{262} & -B_{362} & -B_{462} & -B_{562} & 0 \\ -B_{163} & -B_{263} & -B_{363} & -B_{463} & -B_{563} & 0 \end{pmatrix}$
---	---

Продолжение табл. 4.13

3	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & B_{121} & B_{131} & B_{141} & B_{151} & -\frac{1}{2} B_{122} \\ 0 & B_{122} & B_{132} & B_{142} & B_{152} & \frac{1}{2} B_{121} \\ 0 & 0 & B_{133} & B_{143} & B_{153} & B_{163} \\ -B_{121} & 0 & -B_{131} & -B_{152} & B_{142} & -\frac{1}{2} B_{122} \\ -B_{122} & 0 & -B_{132} & B_{151} & -B_{141} & \frac{1}{2} B_{121} \\ 0 & 0 & B_{133} & -B_{143} & -B_{153} & -B_{163} \\ -B_{131} & B_{131} & 0 & B_{341} & B_{342} & -B_{132} \\ -B_{132} & B_{132} & 0 & B_{342} & -B_{341} & B_{131} \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & B_{462} \\ -B_{143} & B_{143} & 0 & 0 & B_{453} & B_{153} \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{153} & B_{153} & 0 & -B_{453} & 0 & -B_{143} \\ \frac{1}{2} B_{122} & \frac{1}{2} B_{122} & B_{132} & -B_{461} & B_{462} & 0 \\ -\frac{1}{2} B_{121} & -\frac{1}{2} B_{121} & -B_{131} & -B_{462} & -B_{461} & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & -B_{153} & B_{143} & 0 \end{array} \right)$
	$B_{461} = \frac{1}{2} \cdot (B_{142} - B_{151}); \quad B_{462} = -\frac{1}{2} \cdot (B_{141} + B_{152})$

Продолжение табл. 4.13

$\bar{6}$	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & B_{121} & B_{131} & 0 & 0 & -\frac{1}{2}B_{122} \\ 0 & B_{122} & B_{132} & 0 & 0 & \frac{1}{2}B_{121} \\ 0 & 0 & 0 & B_{143} & B_{153} & 0 \\ -B_{121} & 0 & -B_{131} & 0 & 0 & -\frac{1}{2}B_{122} \\ -B_{122} & 0 & -B_{132} & 0 & 0 & \frac{1}{2}B_{121} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{143} & -B_{153} & 0 \\ -B_{131} & B_{131} & 0 & 0 & 0 & -B_{132} \\ -B_{132} & B_{132} & 0 & 0 & 0 & B_{131} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{143} & B_{143} & 0 & 0 & 0 & B_{153} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{153} & B_{153} & 0 & 0 & 0 & -B_{143} \\ \frac{1}{2}B_{122} & \frac{1}{2}B_{122} & B_{132} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}B_{121} & -\frac{1}{2}B_{121} & -B_{131} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{153} & B_{143} & 0 \end{array} \right)$
-----------	---

Продолжение табл. 4.13

32	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & B_{121} & B_{131} & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & \frac{1}{2} B_{121} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{153} & B_{163} \\ -B_{121} & 0 & -B_{131} & -B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{141} & \frac{1}{2} B_{121} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{153} & -B_{163} \\ -B_{131} & B_{131} & 0 & B_{341} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{341} & B_{131} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & B_{153} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ -B_{153} & B_{153} & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} & 0 \\ -\frac{1}{2} B_{121} & -\frac{1}{2} B_{121} & -B_{131} & -B_{462} & 0 & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & -B_{153} & 0 & 0 \end{array} \right)$
	$B_{462} = -\frac{1}{2} \cdot (B_{141} + B_{152})$

Продолжение табл. 4.13

$\bar{6}m2$	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}B_{122}$
	0	B_{122}	B_{132}	0	0	0
	0	0	0	B_{143}	0	0
	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}B_{122}$
	$-B_{122}$	0	$-B_{132}$	0	0	0
	0	0	0	$-B_{143}$	0	0
	0	0	0	0	0	$-B_{132}$
	$-B_{132}$	B_{132}	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	$-B_{143}$	B_{143}	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	$-B_{143}$
	$\frac{1}{2}B_{122}$	$\frac{1}{2}B_{122}$	B_{132}	0	0	0
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	B_{143}	0

Продолжение табл. 4.13

$3m$	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & B_{151} & -\frac{1}{2} B_{122} \\ 0 & B_{122} & B_{132} & B_{142} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & B_{143} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{142} & -\frac{1}{2} B_{122} \\ -B_{122} & 0 & -B_{132} & B_{151} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & -B_{143} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{342} & -B_{132} \\ -B_{132} & B_{132} & 0 & B_{342} & 0 & 0 \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ -B_{143} & B_{143} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{143} \\ \frac{1}{2} B_{122} & \frac{1}{2} B_{122} & B_{132} & -B_{461} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{143} & 0 \end{array} \right)$
	$B_{461} = \frac{1}{2} \cdot (B_{142} - B_{151})$

Продолжение табл. 4.13

222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{241} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{252} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{263} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{352} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{363} \\ -B_{141} & -B_{241} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{561} \\ -B_{152} & -B_{252} & -B_{352} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{561} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & 0 & 0 \\ -B_{163} & -B_{263} & -B_{363} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
<i>mm2</i>	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & 0 & 0 \\ 0 & B_{123} & B_{133} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{251} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{242} & 0 & 0 \\ -B_{123} & 0 & B_{233} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{351} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & 0 & 0 \\ -B_{133} & -B_{233} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{242} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{151} & -B_{251} & -B_{351} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{562} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{562} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Продолжение табл. 4.13

$\bar{4}$	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & B_{141} & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & B_{152} & 0 \\ 0 & B_{123} & B_{133} & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & -B_{142} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{151} & B_{141} & 0 \\ -B_{123} & 0 & -B_{133} & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & -B_{342} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & B_{341} & 0 \\ -B_{133} & B_{133} & 0 & 0 & 0 & B_{363} \\ -B_{141} & -B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{151} & B_{142} & B_{342} & 0 & 0 & B_{462} \\ -B_{152} & -B_{141} & -B_{341} & 0 & 0 & -B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & -B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & B_{461} & 0 \\ -B_{163} & -B_{163} & -B_{363} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$
$\bar{4}2m$	$\left(\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{341} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{363} \\ -B_{141} & -B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ -B_{152} & -B_{141} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & 0 & 0 \\ -B_{163} & -B_{163} & -B_{363} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right)$

Продолжение табл. 4.13

4	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{152} & B_{142} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{151} & -B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & -B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & B_{342} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & -B_{341} & 0 \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & -B_{461} & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
6	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{152} & B_{142} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{151} & -B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & -B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & B_{342} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & -B_{341} & 0 \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & -B_{461} & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Продолжение табл. 4.13

422	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{341} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & 0 & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
622	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{341} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{341} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{141} & B_{152} & -B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{462} \\ -B_{152} & B_{141} & B_{341} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{462} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{462} & 0 & 0 \\ -B_{163} & B_{163} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	$B_{461} = \frac{1}{2} \cdot (B_{142} - B_{151}) \quad B_{462} = -\frac{1}{2} \cdot (B_{141} + B_{152})$

Продолжение табл. 4.13

$4mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{142} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{151} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{342} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & 0 & 0 \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$6mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & B_{151} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{142} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{142} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{151} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & B_{133} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{342} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{342} & 0 & 0 \\ -B_{133} & -B_{133} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ -B_{142} & -B_{151} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{151} & -B_{142} & -B_{342} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{461} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{461} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	$B_{461} = \frac{1}{2} \cdot (B_{142} - B_{151})$

Продолжение табл. 4.13

23	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} \\ 0 & 0 & 0 & B_{163} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{163} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{141} \\ -B_{141} & -B_{163} & -B_{152} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{453} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} \\ -B_{152} & -B_{141} & -B_{163} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 & 0 \\ -B_{163} & -B_{152} & -B_{141} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
432	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{152} \\ 0 & 0 & 0 & -B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B_{152} & -B_{152} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{453} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{453} \\ -B_{152} & 0 & B_{152} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -B_{453} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{453} & 0 & 0 \\ B_{152} & -B_{152} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Окончание табл. 4.13

$\bar{43m}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{141} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} \\ 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{152} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{141} \\ -B_{141} & -B_{152} & -B_{152} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{152} & -B_{141} & -B_{152} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -B_{152} & -B_{152} & -B_{141} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
-------------	---

ГЛАВА 5

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

В предыдущих главах анализировались свойства монокристаллической фазы, состояние поверхности которой никоим образом не учитывалось, поскольку влияние поверхностных явлений на объёмные характеристики твёрдой фазы проявляется лишь в дисперсиях [171]. Поверхностные явления оказываются определяющим фактором во всех случаях, когда начальное, промежуточное либо конечное состояние системы является мелкодисперсным [172], [173].

В микро- и нанокристаллических системах изменение состояние поверхности способно обуславливать фазовые и структурные превращения, принципиально невозможные в монокристаллах [174]–[177]. При измельчении твёрдого вещества увеличение площади его поверхности и уменьшение среднего координационного числа образующих его атомов происходят одновременно. Вследствие этого в зёрнах порошка может оказаться не та структурная модификация вещества, которая была взята для измельчения [178], [179]. Предмет нашего дальнейшего исследования – дисперсные системы с полиморфной кристаллической дисперсной фазой: в таких системах поверхностный и координационный факторы взаимосвязаны особенно тесно.

5.1. Влияние дисперсности на фазовые равновесия

Последующее рассмотрение основывается на трёх предположениях:

1. Поверхностный слой кристалла дисперсной фазы (КДФ) имеет конечную толщину, не зависящую от размера КДФ.
2. Структура поверхностного слоя грани КДФ совпадает со структурой кристаллической решётки подповерхностного вещества КДФ с точностью до сжатия этой решётки в направлении её трансляции, некомпланарной данной грани.

3. Многогранники КДФ конгруэнтны и целиком заполняют пространство, занимаемое твёрдой фазой.

Многогранники, заполняющие пространство, центросимметричны. Поэтому в свете последнего предположения КДФ, имеющий n_f граней, можно рассматривать как совокупность n_f попарно конгруэнтных пирамид, основаниями которых служат грани кристалла, а вершины совпадают с его центром. Тогда объём КДФ:

$$v_0 = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{n_f} s_n l_n, \quad (5.1)$$

где l_n – высота перпендикуляра, опущенного из центра КДФ на его n -ю грань; s_n – площадь этой грани.

Поверхностная свободная энергия КДФ выражается суммой

$$\phi_\omega = \sum_{n=1}^{n_f} (\sigma s_n + \bar{\sigma}_n \Pi_n), \quad (5.2)$$

где σ – термодинамическое поверхностное натяжение (работа образования поверхности единичной площади); Π_n – периметр n -й грани. При этом, исходя из предположения 2, удельная (на единицу длины) рёберная энергия n -й грани:

$$\bar{\sigma}_n = \sigma \bar{\tau}_n, \quad (5.3)$$

где

$$\bar{\tau}_n = \sum_{j=1}^{K_n} \tau_{jn},$$

где τ_{jn} – величина трансляции кристаллической решётки, параллельной j -му ребру n -й грани (рис. 5.1); K_n – число рёбер, принадлежащих этой грани.

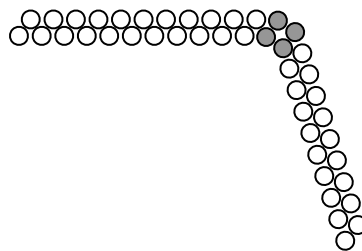


Рис. 5.1. Ребро кристалла как квазиодномерный поверхностный слой его граней. Схематически изображён фрагмент сечения модели поверхностного слоя пары граней с общим ребром (затемнённые кружки), перпендикулярным плоскости сечения

Если поликристаллическое вещество сосуществует со своим расплавом или паром, то изотермическому равновесию такой двухфазной системы отвечает равенство

$$\delta(\phi_{\omega} + \phi' + \phi'') = 0. \quad (5.4)$$

Здесь ϕ – объёмная свободная энергия фазы, а один и два штриха относятся соответствующие характеристики вещества к кристаллической и к изотропной (жидкой либо паровой) фазе. При равновесии

$$v' + v'' = \text{const}; \quad v' + v'' = \text{const},$$

где v – число молей фазы; v – её объём. С учётом этого равенство (5.4) даёт:

$$\delta\phi_{\omega} + (\mu' - \mu'')\delta v' - (p' - p'')\delta v' = 0, \quad (5.5)$$

где μ – химический потенциал. Вариацию $\delta\phi_{\omega}$ поверхностной свободной энергии выразим, воспользовавшись соотношениями

$$s_n = a_n l_n^2; \quad \Pi_n = \bar{a}_n l_n, \quad (5.6)$$

где множители a_n и \bar{a}_n определяются геометрическими свойствами многогранника КДФ. Подставляя (5.1)–(5.3) и (5.6) в равенство (5.5), получаем условие равновесия в следующем виде:

$$(\mu' - \mu'')\delta v' + \sum_{n=1}^{n_f} \left[\sigma(2a_n l_n + \bar{a}_n \bar{\tau}_n) - (p' - p'')a_n l_n^2 \right] \delta l_n = 0. \quad (5.7)$$

Поскольку вариации $\delta v'$ и δl_n заведомо независимы, равенство (5.7) выполняется лишь тогда, когда равны нулю множители при этих вариациях. Это означает, что, наряду с очевидным требованием

$$\mu' = \mu'', \quad (5.8)$$

при равновесии кристалла вещества с его расплавом или паром имеет место следующая закономерность: по отношению к внешнему давлению p'' , при котором находится указанная двухфазная система, давление p' , при котором находится кристаллическое вещество, повышено на величину

$$p_{\omega} = p' - p'' = \sigma \left(\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} \right) \quad (5.9)$$

[см. также далее формулу (5.17)]. Отсюда следует, что при равновесии кристаллов некоторой полиморфной модификации вещества с его

расплавом или паром взаимосвязь формы и размеров этих кристаллов можно выразить двумя эквивалентными соотношениями:

$$\frac{2}{l_n} + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n l_n^2} = \frac{1}{Y}, \quad (5.10)$$

$$l_n = Y + \sqrt{Y \left(Y + \frac{\bar{a}_n \bar{\tau}_n}{a_n} \right)}, \quad (5.11)$$

где $n = 1, 2, \dots, n_f$. Величина Y зависит только от температуры. В классическом дебаевском приближении для функции $Y(T)$ можно получить следующее выражение:

$$Y \approx \left[3\kappa_B \Gamma \left(\frac{3t_D}{8} + \frac{\pi^4}{5t_D^3} T^4 \right) \right]^{-1}, \quad (5.12)$$

где κ_B – постоянная Больцмана; Γ – постоянная Грюнайзена, t_D – температура Дебая.

Равенство (5.10) означает, что при наличии подвижного равновесия кристаллической и изотропной фаз вещества форма ограничения (т. е. полиморфная модификация) его кристаллов, определяемая набором констант a_n и \bar{a}_n , зависит от размера кристаллов. Именно этим обеспечивается возможность «размерного» полиморфного превращения – структурной перестройки микрокристаллов при изменении их геометрических размеров.

В свою очередь, равенство (5.11) выражает зависимость размеров равновесного кристалла от формы его ограничения и (в неявном виде) от температуры. Наличие взаимно однозначной корреляции между формой ограничения и геометрическими размерами кристалла дисперсной фазы позволяет сопоставить ему вместо набора величин l_n его характерный размер r , т. е. использовать вместо равенств (5.1) и (5.6) соотношения

$$v_0 = b_v r^3, \quad s_n = b_n r^2, \quad \Pi_n = \bar{b}_n r, \quad (5.13)$$

где множители b_v , b_n и \bar{b}_n выражаются линейными комбинациями констант a_n и \bar{a}_n . Тогда, развивая исходное предположение **1**, для объёма \hat{v}_0 подповерхностного вещества КДФ можно записать:

$$\hat{v}_0 = b_v (r - \zeta)^3, \quad (5.14)$$

где ζ – толщина поверхностного слоя кристалла.

При постоянном числе N кристаллов вещества, сосуществующих с его расплавом или паром, изобарно-изотермический дифференциал свободной энергии ϕ'_Σ кристаллической фазы выражается очевидным равенством

$$d\phi'_\Sigma = d(\phi' + \phi_\omega) = \left(\mu' + \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \left[\left(\frac{\partial s_n}{\partial v'} \right)_{p,T,N} + \bar{\tau}_n \left(\frac{\partial \Pi_n}{\partial v'} \right)_{p,T,N} \right] \right) dv'. \quad (5.15)$$

Используя (5.13) и (5.14), после формальных преобразований из (5.15) находим: химический потенциал монокристалла (теоретически $r \rightarrow \infty$, практически $r \gg 100$ нм) меньше химического потенциала поверхностного слоя микрокристалла ($r < 100$ нм) на величину

$$\Delta\mu = \frac{\hat{V}}{3b_v(r-m)^2} (w_\omega r + z_\omega), \quad (5.16)$$

где

$$w_\omega = 2\sigma \sum_{n=1}^{n_f} b_n, \quad z_\omega = \sigma \sum_{n=1}^{n_f} \bar{b}_n \bar{\tau}_n,$$

\hat{V} – молярный объём подповерхностного вещества. Формула (5.16) не вступает в противоречие с равенством (5.8), поскольку перепад химического потенциала в поверхностном слое кристалла компенсируется давлением автоадсорбционного уплотнения поверхностного вещества, равным

$$p_\omega = \frac{w_\omega r + z_\omega}{3b_v(r-\zeta)^2} \quad (5.17)$$

[сравни (5.9)]. Поэтому если при заданной температуре некоторая полиморфная модификация вещества в монокристаллическом состоянии равновесно сосуществует с расплавом или паром этого вещества при внешнем давлении p_λ , то в дисперсно-кристаллическом состоянии с характерным размером КДФ $r = r_*$ равновесие этого вещества с расплавом или паром наступит при давлении

$$p_* = p_\lambda - \frac{w_\omega r_* + z_\omega}{3b_v(r-\zeta)^2}. \quad (5.18)$$

Аналогичное ограничение непосредственно вытекает из равенства (5.16) для изобарического случая. Если в монокристаллическом состоянии соединение при $T \leq T_\lambda(p)$ устойчиво в виде структурной

модификации I, а при $T \geq T_\lambda(p)$ – в виде модификации II, и притом существует такой температурный интервал $\Delta_\lambda^{(T)}$, что при $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$

$$\frac{\widehat{V}^{(I)}}{b_v^{(I)}(r_*^{(I)} - \zeta^{(I)})^2} \left(w_\omega^{(I)} + \frac{z_\omega^{(I)}}{r_*^{(I)}} \right) > \frac{\widehat{V}^{(II)}}{b_v^{(II)}(r_*^{(II)} - \zeta^{(II)})^2} \left(w_\omega^{(II)} + \frac{z_\omega^{(II)}}{r_*^{(II)}} \right) \quad (5.19)$$

[верхние индексы относят величины к соответствующей структурной модификации], то при изобарно-изотермической кристаллизации этого соединения в температурной области $T_\lambda - \Delta_\lambda^{(T)} < T < T_\lambda$ вместо кристаллов модификации I с характерным размером $r = r_*^{(I)}$ образуются кристаллы модификации II с характерным размером $r = r_*^{(II)}$.

Вещества, имеющие несколько полиморфных модификаций или образующие несколько кристаллогидратов, обычно осаждаются из пересыщенных растворов в своей менее устойчивой форме, переходящей затем в более устойчивую («правило ступеней» Оствальда [180]). Найденное соотношение (5.19) выражает критерий аналогичной «ступенчатой» кристаллизации полиморфного вещества из расплава или пара.

В свою очередь, формула (5.18) предназначена для расчёта размерных зависимостей давления изотермических фазовых превращений КДФ. При таких расчётах иногда используется уравнение Гиббса–Томсона (УГТ), весьма ограниченная применимость которого отмечалась ещё в работе [181]. В своём первоначальном (и обычно применяемом) виде УГТ было получено для давления насыщенного пара жидкости над сферической каплей этой жидкости [182, р. 53], [183]. УГТ можно формально применить к расчёту состояния твёрдой дисперсной фазы, если заменить в этом уравнении радиус (характерный размер) КДФ параметром Вульфа [184]. Однако, поскольку подобное видоизменение не затрагивает лежащее в основе УГТ выражение для химического потенциала идеального газа, УГТ (в отличие от формулы (5.18)) может использоваться только для предварительных оценок равновесия микрокристаллов со своим паром при сравнительно невысоких температурах.

Рассмотрим теперь дробление кристаллов. Хотя дробление твёрдого вещества – необратимый процесс, на практике с достаточной точностью выполняется правило Дюпре: работа дробления сводится к работе образования новой поверхности. Последнее позволяет пре-

небрежь необратимостью дробления и применить для его описания термодинамический подход.

Вначале проанализируем зависимость молярного объёма V поликристаллического вещества от характерного размера кристаллов. В свете предположения **1** объём поликристаллического вещества

$$v' = \widehat{v}\widehat{V} + v_{\omega}V_{\omega},$$

где \widehat{v} – количество подповерхностного вещества; v_{ω} – количество вещества поверхностного слоя с молярным объёмом V_{ω} . Тогда

$$V = \left(\frac{\partial v'}{\partial v'} \right)_{p,T} = \widehat{V} \left(\frac{\partial \widehat{v}}{\partial v'} \right)_{p,T} + V_{\omega} \left[1 - \left(\frac{\partial \widehat{v}}{\partial v'} \right)_{p,T} \right]. \quad (5.20)$$

Используя (5.13), (5.14), находим:

$$\left(\frac{\partial \widehat{v}}{\partial v'} \right)_{p,T} = \frac{1}{1 + \frac{\widehat{V}}{V_{\omega}} \left(\frac{\partial (v'_0 - \widehat{v}_0)}{\partial \widehat{v}_0} \right)_{p,T}} = \frac{V_{\omega}}{\widehat{V}R + V_{\omega}},$$

где

$$R = \frac{(2r - \zeta)}{(r - \zeta)^2}.$$

Возвращаясь к равенству (5.20), получаем:

$$V = \frac{\widehat{V}V_{\omega}}{\widehat{V}R + V_{\omega}} \left[\frac{r}{r - \zeta} \right]^2. \quad (5.21)$$

Как и следовало ожидать, $\lim_{r \rightarrow \infty} V = \widehat{V}$.

В результате измельчения твёрдого вещества может быть достигнуто равенство

$$\Delta\mu = \Theta(T_{\lambda}^{\infty}) - \Theta(T_{\lambda}^{(r)}). \quad (5.22)$$

Здесь $\Delta\mu$ определяется выражением (5.16); $\Theta(T)$ – мольная теплота фазового превращения диспергируемого вещества при температуре T ; T_{λ}^{∞} – температура этого превращения в крупном образце; $T_{\lambda}^{(r)}$ – температура того же превращения в малом образце. При выполнении условия (5.22) вещество, испытывающее в крупном образце фазовое превращение при температуре T_{λ}^{∞} , при измельчении испытает то же превращение при

температуре $T_\lambda^{(r)}$. Из опыта известно (см., например, [185]): если для двух различных температур фазового превращения $\frac{T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}}{T_\lambda^{(1)}} \ll 1$, то

$$\Theta(T_\lambda^{(1)}) - \Theta(T_\lambda^{(2)}) \approx h \cdot (T_\lambda^{(1)} - T_\lambda^{(2)}), \quad (5.23)$$

где $h = h(p)$. Полагая $T_\lambda^\infty = T_\lambda^{(1)}$, $T_\lambda^{(r)} = T_\lambda^{(2)}$, из (5.22), (5.23) получаем:

$$T_\lambda^{(r)} \approx T_\lambda^\infty - \frac{B_\omega (w_\omega r + z_\omega)}{(r - \zeta)^2}, \quad (5.24)$$

где $B_\omega = V_\omega / (3b_\nu h)$. При этом

$$T_\lambda^{(r)} < T_\lambda^\infty \quad \text{при } h > 0; \quad T_\lambda^{(r)} > T_\lambda^\infty \quad \text{при } h < 0.$$

Основные количественные результаты настоящего раздела получены посредством привлечения размерных соотношений (5.13), (5.14). Применение таких соотношений правомерно благодаря существованию однозначной взаимосвязи между равновесным ограничением микрокристалла и его размерами [формулы (5.10), (5.11)]. Формальным аналогом соотношения (5.10) является ограничение [184]

$$\frac{\sigma_n}{l_n} = \text{const}, \quad (5.25)$$

где σ_n – удельная поверхностная свободная энергия n -й грани. Соотношение (5.25) получается, если: 1) не учитывается энергия рёбер; 2) предполагается, что разные грани кристалла имеют различные поверхностные натяжения. Некорректность первого допущения продемонстрирована в работах [181], [186]. Обсудим второе допущение.

Любой природный кристаллический многогранник есть простая кристаллографическая форма либо сочетание нескольких простых форм точечной группы симметрии кристаллической структуры. По этой причине все грани кристалла, рассматриваемые как плоские поверхности, являются эквивалентными. Если бы поверхностные натяжения граней кристалла были различны, то работы образования поверхности этих граней различались бы в той же мере, в какой различаются их ретикулярные плотности. Тогда при любом нарушении термодинамического равновесия кристалл, сосуществующий с расплавом или насыщенным раствором, приходил бы в движение, прекращающееся с восстановлением равновесия кристаллической и изотропной фаз. Кажущееся различие поверхностных натяжений может

наблюдаться для граней (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ полярных кристаллов. Вследствие полярности кристаллической структуры такие грани имеют разную поляризацию, поэтому энергозатраты образования поверхности, включающие деполяризацию верхнего слоя атомов кристалла, для граней (hkl) и $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ могут заметно различаться.

Полученное выражение размерной зависимости давления автоадсорбционного уплотнения поверхностного вещества [формула (5.17)] было сопоставлено с экспериментальными данными (рис. 5.2). Найдено, что формула (5.17) с параметрами $b_v = 0,3$, $w_\omega = 163,82$ МДж/м², $z_\omega = 43,99$ МДж/м хорошо описывает размерную зависимость давления автоадсорбционного уплотнения поверхностного слоя микрокристаллов селенида кадмия CdSe ($\zeta = 0,11$ нм [187]), определённую по результатам наблюдений [188] за его насыщенным раствором. Наряду с этим, было проведено сопоставление равенства (5.24) с имеющимися данными [187] о плавлении порошка сульфида кадмия CdS ($T_\lambda^\infty = 1665$ °К [89, с. 252–254], $\zeta = 0,085$ нм [175]). Результаты измерений [187] удалось описать формулой (5.24) при $B_\omega = 96,553$ К/(Дж·м), $w_\omega = 216,537$ Дж/м², $z_\omega = 879,435$ Дж/м (рис. 5.3).

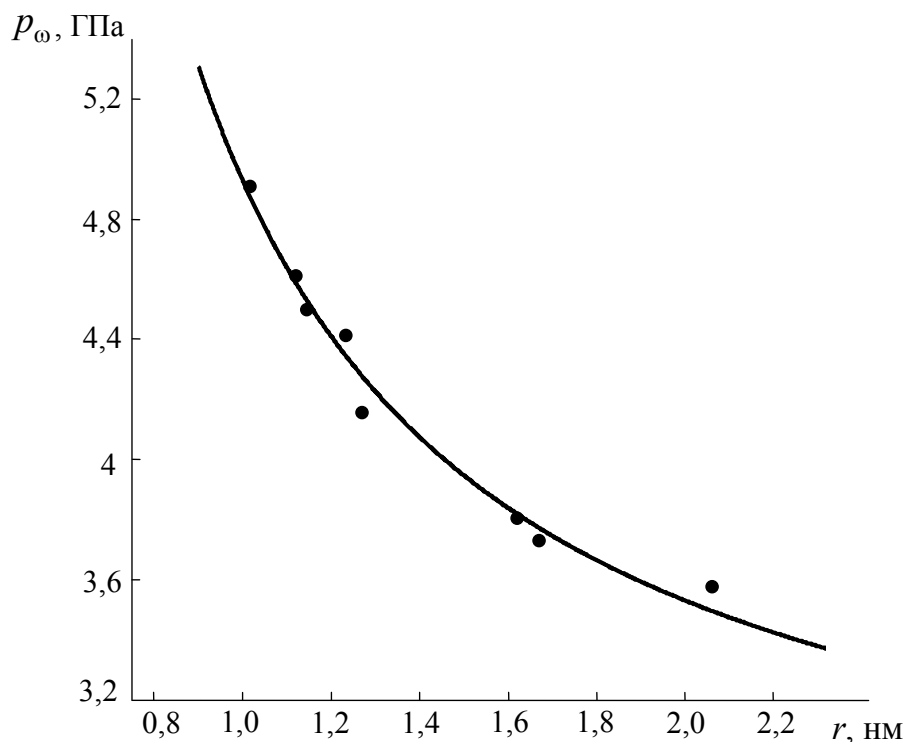


Рис. 5.2. Зависимость давления полиморфного превращения микрокристаллов CdSe в насыщенном растворе ($T = 25$ °С) от их размера: сплошная линия — расчёт по формуле (5.17); точки — экспериментальные данные [188]

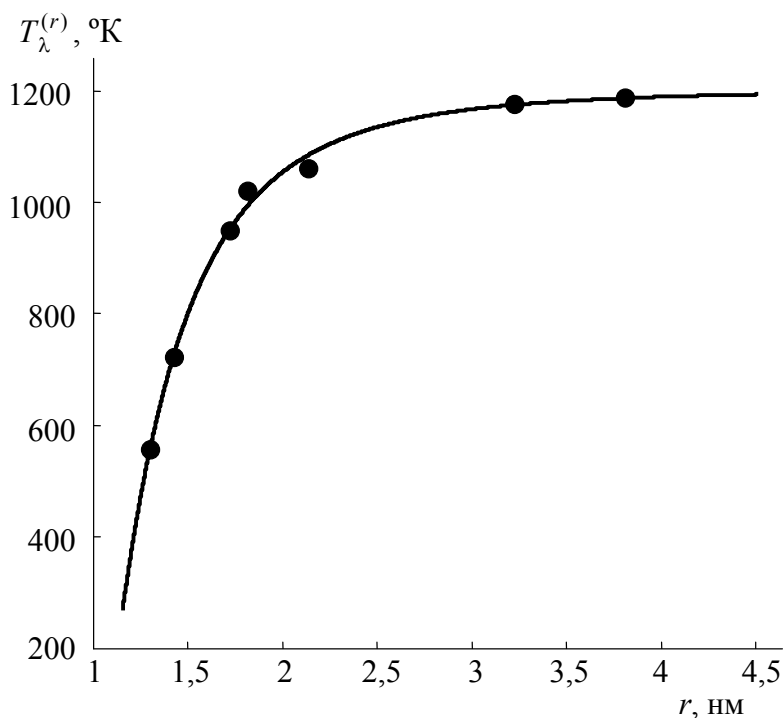


Рис. 5.3. Зависимость температуры плавления порошка CdS от размера частиц порошка: сплошная линия – расчёт по формуле (5.24); точки – экспериментальные данные [187]

5.2. Критические и закритические равновесия в концентрированных растворах

Исследованию концентрированных растворов посвящено чрезвычайно большое число работ. Классические результаты этого направления изложены в справочном руководстве [190], современное состояние химии концентрированных растворов представлено в коллективной монографии [191].

Явления в концентрированных растворах традиционно описываются в духе теории кластерообразования и агрегации, поэтому количественные результаты обычно удаётся получить только путём численного решения весьма громоздких дифференциальных и интегральных уравнений [191]. Последнее неизбежно при наличии в растворе третьего компонента или при особых гидродинамических условиях [192]. Вместе с тем, неизотермические переходы «критическое состояние \rightleftharpoons закритическое состояние» в концентрированных растворах можно описать с помощью предлагаемой ниже термодинамической формализации.

Состояние раствора при заданной температуре T будем характеризовать величиной относительного пересыщения

$$\eta = \frac{c - \bar{c}}{\bar{c}_0},$$

где c – моляльность, $\bar{c} = \bar{c}(T)$ – моляльность насыщенного раствора при температуре T (растворимость считаем известной), $\bar{c}_0 = \bar{c}(T_0)$ – моляльность насыщенного раствора при реперной температуре T_0 . Для перевода раствора из ненасыщенного состояния ($\eta < 0$) в насыщенное ($\eta = 0$), а затем в пересыщенное состояние ($\eta > 0$) существуют два пути: 1) изотермическое повышение концентрации; 2) охлаждение раствора с некоторой концентрацией c до температуры $T \leq \bar{T}$, где $\bar{T} = \bar{T}(c)$ – температура, при которой раствор с концентрацией c является насыщенным. Здесь рассматривается второй путь. При этом, как обычно, подразумевается, что реакция растворения эндотермична, так что температурная зависимость растворимости имеет положительный наклон.

При охлаждении концентрированного раствора в области $T \leq \bar{T}$ достигается определённое пороговое пересыщение, вызывающее осаждение растворённого вещества. Поскольку это осаждение сопровождается тепловым эффектом и изменением удельного объёма раствора, неизотермический переход «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» далее формально рассматривается как фазовый переход между состояниями, одному из которых соответствует значение $\eta > 0$, а другому – значение $\eta = 0$. При этом предполагается, что пересыщение раствора обуславливает аддитивное приращение φ_η его термодинамического потенциала φ и искажает «идеальный» профиль зависимости $\varphi(\eta)$ [кривая 1 на рис. 5.4], так что пересыщенному раствору соответствует профиль $\varphi(\eta)$, изображаемый на рис. 5.4 кривой 2.

Предположение об аддитивности φ_η эквивалентно равенству

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_\eta, \quad (5.26)$$

где $\varphi_0 = \varphi|_{\eta=0}$. В области $|\eta| < 1$ выражение (5.26) можно заменить разложением термодинамического потенциала в ряд по η :

$$\varphi = \varphi_0 + \tilde{A}\eta + A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + H\eta^4/4! + \dots \quad (5.27)$$

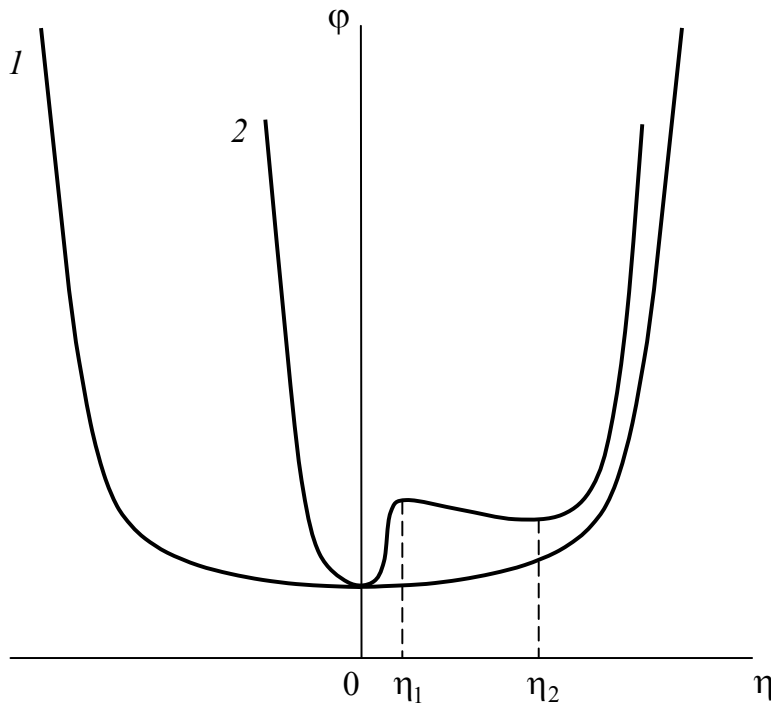


Рис. 5.4. Профиль термодинамического потенциала концентрированного раствора:
 кривая 1 – критическое равновесие «кристалл – раствор» ($\varphi_{,\eta} = 0$);
 кривая 2 – пересыщенный раствор ($\varphi_{,\eta} > 0$)

Для критического равновесия «кристалл – раствор» ($\eta = 0$) имеем:

$$\left. \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right)_{T,p} \right|_{\eta=0} = 0.$$

Следовательно, $\tilde{A} = 0$.

В разложении (5.27) мы пренебрегаем невыписанными слагаемыми. Тогда на многочлен

$$\varphi_{,\eta} = A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + H\eta^4/4! \quad (5.28)$$

требования термодинамической устойчивости налагают такие ограничения:

$$A = \left. \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \right|_{\eta=0} = \left. \left(\frac{\partial^2 \varphi_{,\eta}}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \right|_{\eta=0} > 0, \quad H > 0; \quad (5.29)$$

здесь величину H мы считаем константой системы «растворитель – растворённое вещество». Критическому равновесию «кристалл – раствор» соответствует единственный минимум функции $\varphi(\eta)$ при $\eta = 0$, тогда как в случае пересыщенного раствора эта функция должна иметь два минимума: при $\eta = 0$ и при $\eta > 0$ (см. рис. 5.4). Поэтому для насыщенного раствора

$$B = 0, \quad (5.30)$$

а для пересыщенного раствора

$$B > 0. \quad (5.31)$$

Докажем вспомогательное равенство

$$\aleph = (\partial v / \partial S)_\eta = \text{const}. \quad (5.32)$$

Для этого сопоставим фазовому состоянию концентрированного раствора соответствующую точку поверхности термодинамического потенциала $\varphi(T, p)$. Угловые коэффициенты наклона плоскости, касающейся этой поверхности в данной точке, суть энтропия $S = -(\partial\varphi/\partial T)_p$ и удельный объём $v = (\partial\varphi/\partial p)_T$ раствора в состоянии, отвечающем точке касания. Тогда если равенство (5.32) неверно ($\aleph \neq \text{const}$), то на поверхности термодинамического потенциала существует η -линия – геометрическое место состояний, в которых энтропия и объём раствора скоррелированы таким образом, что при его переходе от одного состояния к другому сохраняется заданное значение пересыщения η . Семейство плоскостей, касающихся поверхности $\varphi(T, p)$ в точках такой линии, является однопараметрическим. В то же время всякая поверхность служит огибающей семейства своих касательных плоскостей. Поскольку огибающая однопараметрического семейства плоскостей имеет нулевую полную (гауссову) кривизну, гипотетическая η -линия поверхности $\varphi(T, p)$ должна быть образована параболическими точками либо точками уплощения. Полная кривизна поверхности термодинамического потенциала выражается равенством*

* Для упрощения записи все величины, задействованные в этом равенстве, подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в некоторой реперной температурной точке.

$$K^{(\varphi)} = \frac{D^{(\varphi)}}{(1 + S^2 + v^2)^2},$$

где

$$D^{(\varphi)} = \begin{vmatrix} (\partial S / \partial T)_p & (\partial v / \partial T)_p \\ (\partial v / \partial T)_p & -(\partial v / \partial p)_T \end{vmatrix}.$$

Поскольку $K^{(\varphi)}|_{T>0} > 0$, точки поверхности термодинамического потенциала являются эллиптическими. Следовательно, гипотетическая η -линия не существует, и утверждение, обратное равенству (5.32), неверно.

Ввиду того, что

$$\varkappa = - \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} \right)_S / \left(\frac{\partial S}{\partial \eta} \right)_v = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta \partial p} / \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \eta \partial T},$$

из (5.32) вытекает, что термодинамический потенциал концентрированного раствора в околоскритической области выражается равенством

$$\varphi(T, p, \eta) = \varphi_0 + T \tilde{f}_T(\eta) + p \tilde{f}_p(\eta) + \tilde{f}(\eta), \quad (5.33)$$

где $\tilde{f}_T(0) = 0$, $\tilde{f}_p(0) = 0$, $\tilde{f}(0) = 0$. Равенство (5.33) означает, что обусловленное пересыщением аддитивное приращение термодинамического потенциала есть линейная функция температуры и давления.

В отличие от температуры, варьирование давления не приводит к качественным изменениям формы (смена направления выпуклости, изменение числа экстремумов) термодинамического потенциала концентрированного раствора, а обуславливает лишь количественные изменения профиля $\varphi(\eta)$, т. е. влияет на кривизну этого профиля. Для произвольного значения $\eta = \check{\eta}$ упомянутая кривизна определяется величиной

$$\check{k} = \left(\partial^2 \varphi / \partial \eta^2 \right)_{T,p} \Big|_{\eta=\check{\eta}}.$$

Поскольку

$$\check{k} \Big|_{\check{\eta}=0} = A$$

[формула (5.29)], на основании доказанной выше линейности φ_η по T и по p [равенство (5.33)] с учётом (5.30) и (5.31) мы принимаем

$$A = A^\circ + \xi p; \quad (5.34)$$

$$B = -b_T(\bar{T} - T), \quad (5.35)$$

где A° , ξ и b_T – константы, причём $A^\circ > 0$ в силу (5.29), а $b_T > 0$ ввиду того, что по отношению к критическому равновесию «кристалл – раствор» пересыщенный раствор переохлаждён.

Феноменологическая модель (5.26)–(5.31), (5.34), (5.35) позволяет сделать следующие выводы.

Концентрированный раствор имеет две границы устойчивости – два предельных пересыщения, обозначаемых далее η_1 и η_2 (рис. 5.4). Первое предельное пересыщение η_1 соответствует нижней границе области метастабильных закритических состояний: при $\eta < \eta_1$ самопроизвольное зарождение кристаллов в пересыщенном растворе исключается (согласно [190], для безводных солей $\eta_1 \leq 0,18$, а для кристаллогидратов $\eta_1 \leq 0,48$). Второе предельное пересыщение η_2 соответствует верхней границе области метастабильных закритических состояний: при $\eta \geq \eta_2$ происходит самопроизвольное осаждение кристаллизанта.

Температурные зависимости предельных пересыщений выражаются равенствами

$$\eta_1 = b\theta - \left((b\theta)^2 - a\right)^{1/2}; \quad (5.36)$$

$$\eta_2 = b\theta + \left((b\theta)^2 - a\right)^{1/2}, \quad (5.37)$$

где $\theta = \bar{T} - T \geq 0$; $a = \frac{6A}{H}$; $b = \frac{-3b_T}{2H}$.

«Срыв» в насыщенное состояние при достижении второго предельного пересыщения сопровождается скачкообразным изменением удельного объёма раствора на величину

$$\Delta v = \xi \left(b\theta\eta_2 - \frac{a}{2} \right). \quad (5.38)$$

Раствор заданной концентрации c может находиться в пересыщенном состоянии при

$$T_- < T \leq \bar{T}(c), \quad (5.39)$$

где

$$T_- = \bar{T} - \frac{(24AH)^{1/2}}{3b_T} \quad (5.40)$$

– температура, ниже которой пересыщение невозможно.

В качестве иллюстрации на рис. 5.5 и 5.6 представлены рассчитанные по формуле (5.37) температурные зависимости вторых предельных пересыщений водных растворов NaHCO_3 , KNO_3 , KBr и KCl . Потребовавшиеся для этих расчётов значения параметров a и b (для NaHCO_3 $a = 0,85$, $b = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KNO_3 $a = 0,3608$, $b = 5,335 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KCl $a = 0,0438$, $b = 1,898 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; для KBr $a = 3,0 \cdot 10^{-3}$, $b = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) получены путём обработки справочных данных [190], [193], [194].

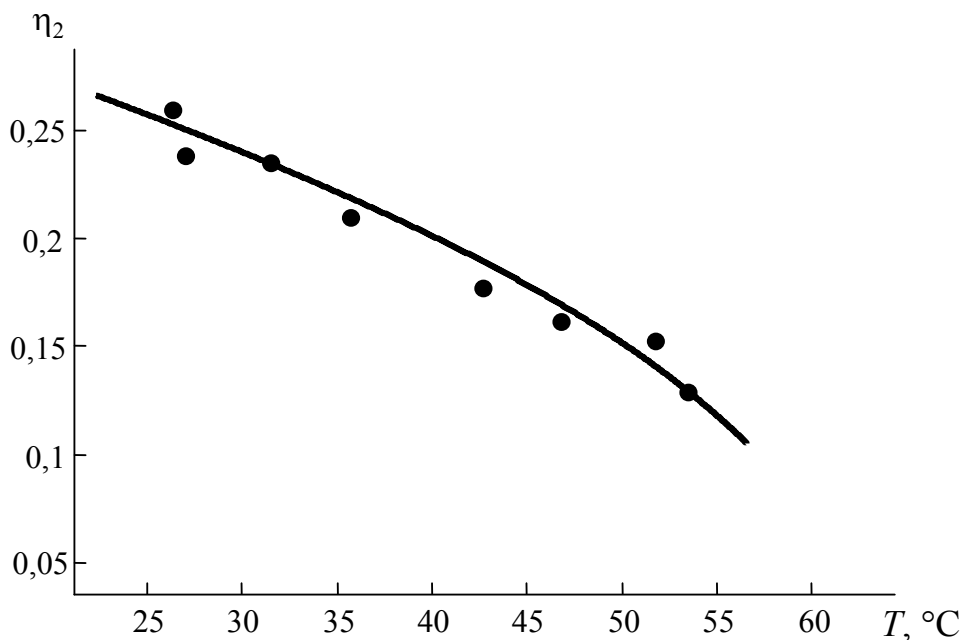


Рис. 5.5. Вторые предельные пересыщения в одних растворах NaHCO_3 :
сплошные линии – расчёт по формуле (5.37);
точки – экспериментальные данные [190]

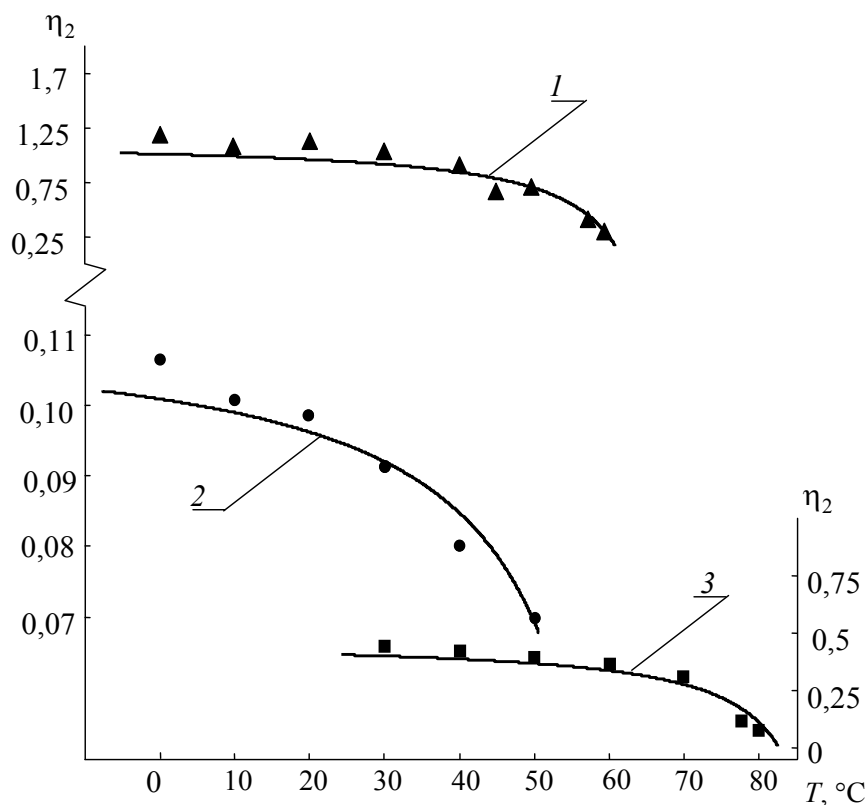


Рис. 5.6. Вторые предельные пересыщения водных растворов некоторых солей калия: 1 – KNO_3 ; 2 – KBr (левая шкала); 3 – KCl (правая шкала); сплошные линии – расчёт по формуле (5.37); точки – экспериментальные данные [195], [196]

Выше был рассмотрен случай, когда переход «пересыщенный раствор \rightarrow насыщенный раствор» определяется изменением температуры при заданном содержании растворённого вещества. Теперь обсудим альтернативную постановку опыта: температура пересыщенного раствора задана, а количество растворённого вещества в нём изменяется с течением времени t вследствие кристаллизации.

В начальный момент времени ($t = 0$) избыток растворённого вещества имеет массу

$$m_0 = Mm^\circ(c - \bar{c}),$$

где m° – масса растворителя; M – молярная масса растворённого вещества. Наличие избытка растворённого вещества является основной движущей силой кристаллизации в растворе, однако темп роста массы осадка задаётся не только этим избытком как таковым, но и состоянием поверхностей раздела «твёрдая фаза – раствор». Далее мы будем опираться на гипотезу, заключённую в следующих трёх положениях.

1. Масса $m = m(t)$ выкристаллизовавшегося к моменту времени t вещества – сумма вида

$$m = m' + m'', \quad (5.41)$$

где m' – концентрационная составляющая; m'' – поверхностная составляющая.

2. Концентрационная составляющая $m' = m'(t)$ есть масса осадка, обусловленного кристаллизацией вследствие пересыщения раствора. В процессе образования этого осадка раствор ведёт себя как однородная система.

3. Поверхностная составляющая $m'' = m''(t)$ есть масса кристаллизанта, выделение которого к моменту времени t связано с осаждением на поверхность твёрдой фазы.

Приращение dm' , приобретаемое концентрационной составляющей за время dt , в линейном приближении мы выразим в виде

$$dm' = \Gamma(m_0 - m')dt, \quad (5.42)$$

где Γ – положительная константа. Поверхностную составляющую $m''(t)$ в духе химической кинетики гетерогенных реакций будем считать результатом наложения двух противоположных тенденций – присоединения и потери частиц поверхностью кристалла осадка. При малых t (т. е. при $m \ll m_0$) скорость $V = \frac{dm''}{dt}$ перехода вещества из раствора в поверхностный слой твёрдой фазы заведомо положительна. Вместе с тем, при больших t вероятность осаждения растворённого вещества становится сопоставимой с вероятностью растворения твёрдой фазы. Другими словами, существует такой момент времени t_0 , что

$$V|_{t < t_0} > 0, \quad V|_{t > t_0} < 0. \quad (5.43)$$

Поэтому, оставаясь в рамках линейного приближения, мы запишем:

$$dm'' = (\alpha - 2\beta\bar{c}t)m''dt, \quad (5.44)$$

где α и β – положительные константы.

Из (5.41), (5.42), (5.44) с учётом очевидных ограничений

$$m'|_{t=0} = m''|_{t=0} = 0; \quad m|_{t \rightarrow \infty} = m_0$$

получаем:

$$m = m_0 \left(1 - ke^{-\Gamma t} - (1-k)e^{\alpha t - \beta \bar{c} t^2} \right); \quad (5.45)$$

$$\eta = \eta_0 \left(ke^{-\Gamma t} + (1-k)e^{\alpha t - \beta \bar{c} t^2} \right), \quad (5.46)$$

где $\eta_0 = \eta|_{t=0}$; k – безразмерная константа ($0 < k < 1$).

На рис. 5.7 представлена рассчитанная по формуле (5.45) зависимость $m(t)$ для водного раствора K_2SO_4 , а на рис. 5.8 – рассчитанные по формуле (5.46) пересыщения водных растворов K_2SO_4 и $NaCl$ (для K_2SO_4 $k=0,545$, $\alpha = 0,01105 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 0,020 \text{ кг/моль} \cdot \text{с}$, $\Gamma = 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; для $NaCl$ $k = 0,4$, $\alpha = 0,005 \text{ с}^{-1}$, $\beta = 0,0232 \text{ кг/моль} \cdot \text{с}$, $\Gamma = 0,0011 \text{ с}^{-1}$).

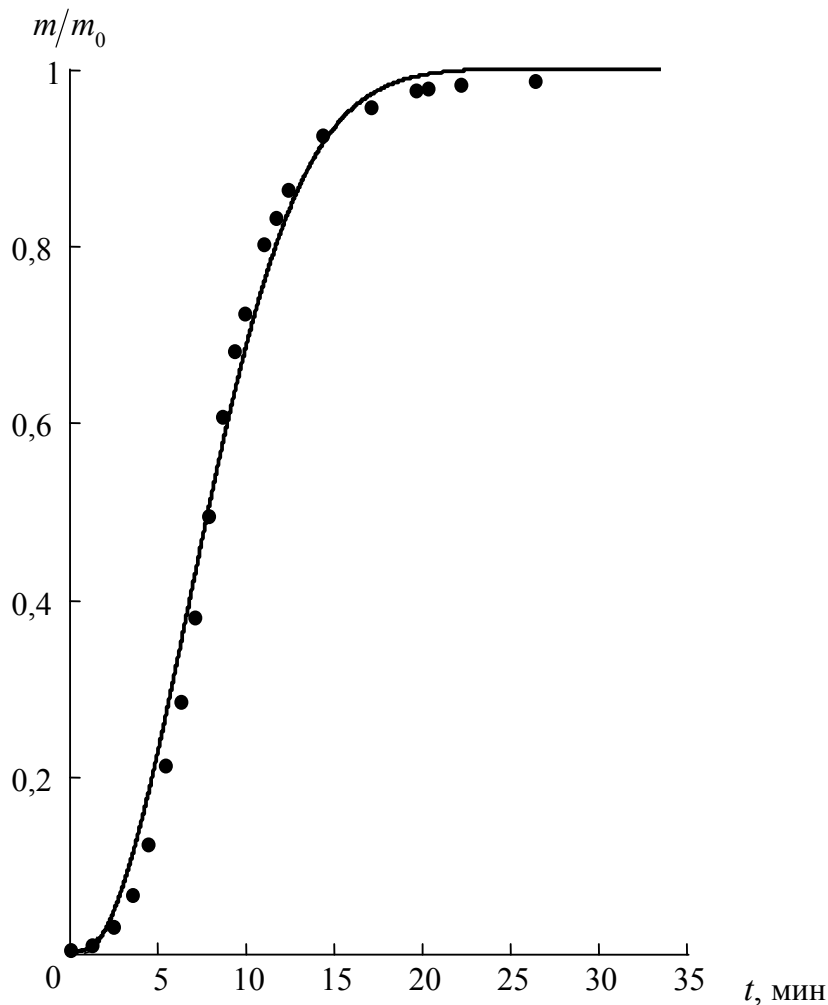


Рис. 5.7. Кинетика кристаллизации K_2SO_4 в пересыщенном водном растворе при $\eta_0 = 0,25$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$:
сплошная линия – расчёт по формуле (5.45);
точки – экспериментальные данные [197]

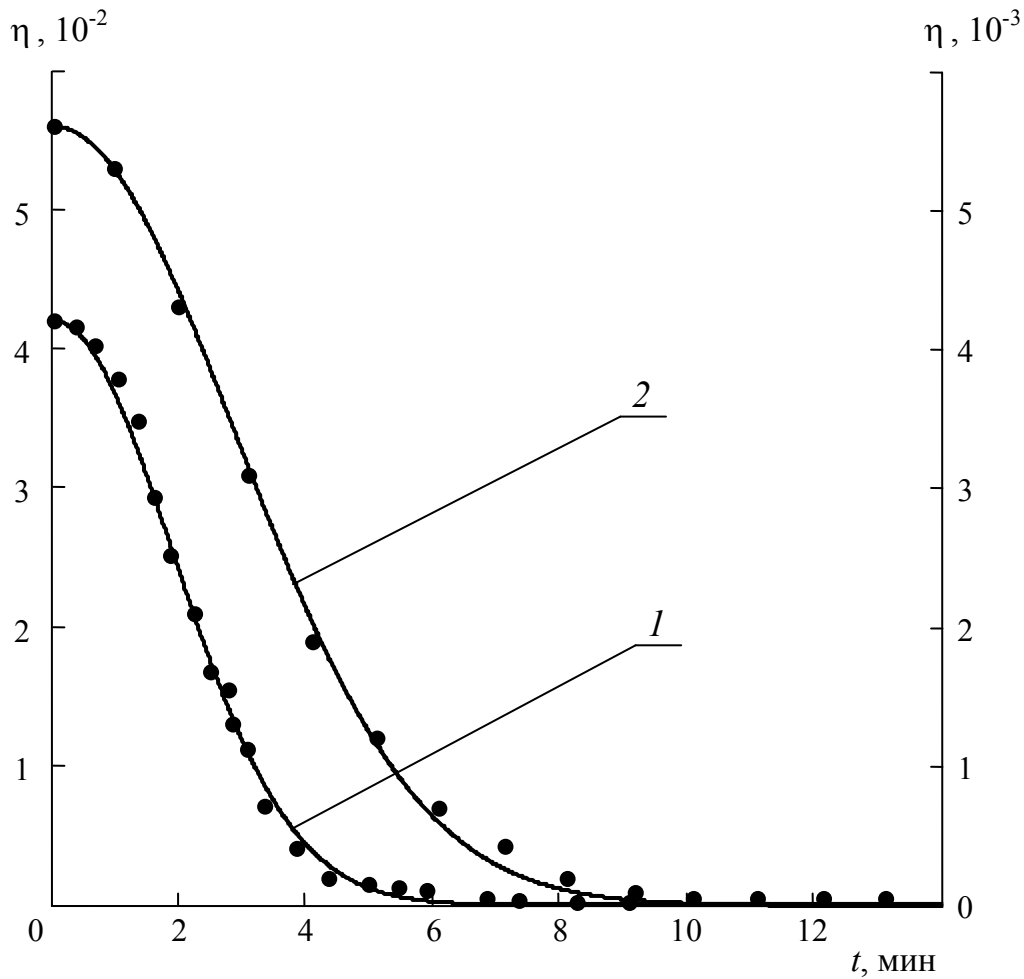


Рис. 5.8. Пересыщения водных растворов NaCl (кривая 1, левая шкала) и K₂SO₄ (кривая 2, правая шкала) при T = 25 °C: сплошная линия – расчёт по формуле (5.46); точки – экспериментальные данные [197], [198]

На рис. 5.9 представлена рассчитанная по формуле (5.45) при $k = 0,09$, $A = 0,00112 \text{ с}^{-1}$, $B = 0,032 \text{ кг/моль} \cdot \text{с}$, $\Gamma = 0,001 \text{ с}^{-1}$ приведенная масса карбоната кальция CaCO₃, образующегося при сливании 0,125 н. растворов CaCl₂ и Na₂CO₃ при T = 20 °C.

Из (5.45), (5.46) следует, что в момент времени

$$t_0 = \frac{\alpha}{2\beta\bar{c}} \quad (5.47)$$

зависимости $m(t)$ и $\eta(t)$ изменяют направление выпуклости. Величина $m(t)$, определяемая выражением (5.45), соответствует массе выделившейся к моменту времени t термодинамически устойчивой твёрдой фазы, осаждение которой обусловлено взаимодействием

концентрационного и поверхностного факторов. Действие этих факторов можно «исказить» введением в раствор в момент времени t_+ (где $0 < t_+ < t_0$) органической либо сокристаллизующейся примеси. Тогда при кристаллизации вещества массой $\tilde{m} = m(\tilde{t})$ за время t , удовлетворяющее условию

$$t < \tilde{t} < t_0 \quad (5.48)$$

[где \tilde{t} – время, за которое вещество массой \tilde{m} выделилось бы при кристаллизации в соответствии с выражением (5.45)], из пересыщенного раствора можно выделить «неустойчивую» твёрдую фазу растворённого вещества.

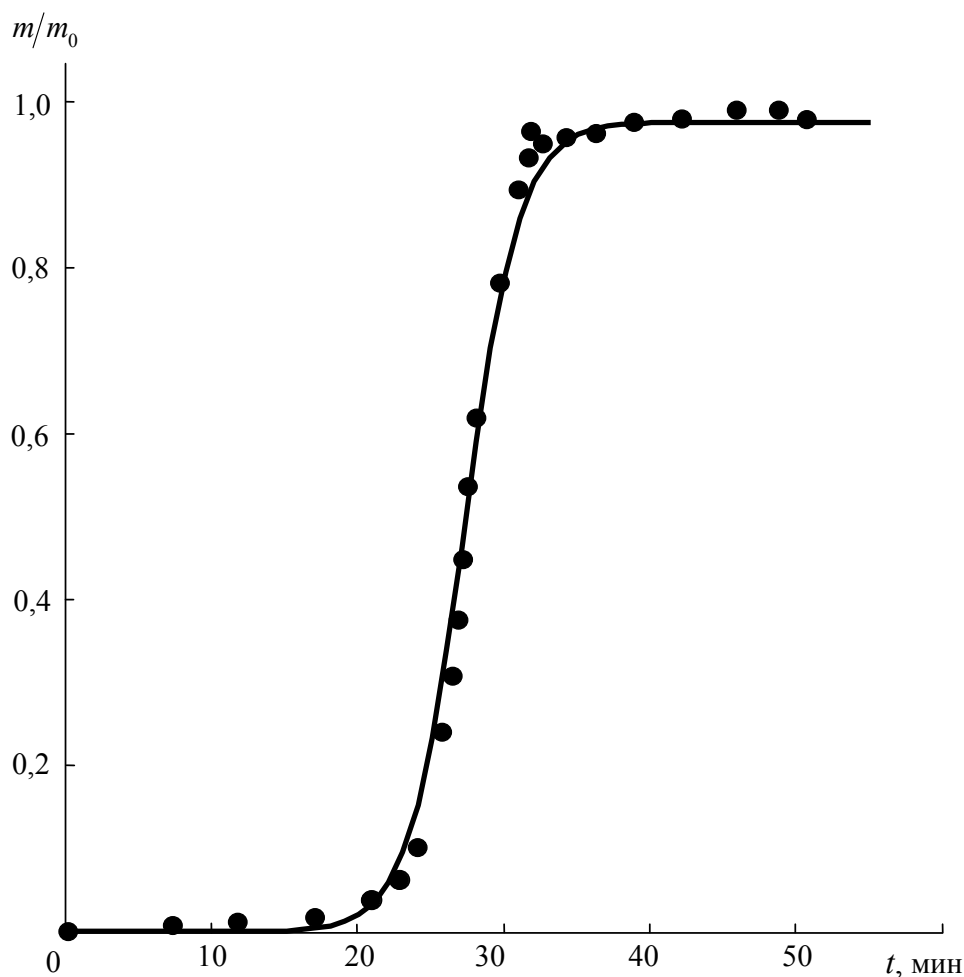


Рис. 5.9. Кинетика осаждения CaCO_3 после сливания 0,125 н. растворов CaCl_2 и Na_2CO_3 при $T = 20^\circ\text{C}$: сплошная линия – расчёт по формуле (5.45); точки – экспериментальные данные [199]

Термодинамическая неустойчивость упомянутого вещества может проявиться двояко. В первую очередь естественно ожидать аморфность частиц такого осадка. Вместе с тем, частицы обсуждаемой твёрдой фазы могут быть кристаллическими, но при этом соответствовать «неосновному» структурному типу кристаллизанта – его полиморфной модификации, неустойчивой при данной температуре в обычных условиях.

Аморфизация твёрдой фазы вещества при его осаждении в соответствии с требованием (5.48) теоретически может наблюдаться в любых пересыщенных растворах, однако в реальных условиях эксперимента такой аморфизации, по-видимому, поддаются только вещества с малой растворимостью, для которых время t_0 достаточно велико [формула (5.47)]. Так, опыты [200] убедительно показали: осадки мало-растворимых солей различной химической природы, образующиеся при высокоскоростном осаждении из пересыщенных растворов, не содержат частиц угловатой («кристаллической») формы; первичные зёрна этих осадков имели округлую форму, а продукты их агрегации оказывались пористыми либо сетчатыми. В то же время, частицы осадков легко-растворимых солей, полученных в тех же условиях [200], имели явно выраженные кристаллические формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабловский, Я. О. Термодинамическое описание структурных фазовых переходов в кварце и бромиде аммония / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 1998. – Т. 72, № 5. – С. 790–792.

2. Шабловский, Я. О. Критические индексы псевдобинарного состояния полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 7. – С. 1217–1220.

3. Шабловский, Я. О. Закритическое состояние полиморфных соединений типа NH_4G ($\text{G} - \text{Cl}, \text{Br}$) и $\text{K}(\text{H}_x\text{D}_{1-x})_2\text{PO}_4$ ($x = 0; 1$) / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 7. – С. 1198–1203.

4. Шабловский, Я. О. Электроиндуцированная стереоизомерия глициновых клатратов / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 3. – С. 41–421.

5. Шабловский, Я. О. Влияние однопараметрических полиморфных превращений на термокинетические свойства кристаллических соединений / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 10. – С. 1867–1873.

6. Шабловский, Я. О. Термодинамические закономерности полиморфизма тетрагидрата двойного тартрата калия-натрия / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1551–1555.

7. Шабловский, Я. О. Геометрические закономерности однокомпонентных и квазибинарных фазовых равновесий / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 4. – С. 629–635.

8. Шабловский, Я. О. Псевдобинарное состояние и структуры ближнего кристаллического порядка полиморфных неорганических соединений в закритической области фазовой диаграммы / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 1. – С. 59–63.

9. Шабловский, Я. О. Модель перехода «порядок – беспорядок» в разбавленных водных растворах низших алифатических спиртов / Я. О. Шабловский // Журн. структурн. химии. – 2007. – Т. 48, № 6. – С. 1148–1153.

10. Шабловский, Я. О. Термодинамические закономерности мицеллообразования в водных растворах поверхностно-активных веществ / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 2. – С. 276–281.

11. Thernard, L. Mémoire sur l'analyse comparée de l'aragonite, et du carbonate de chaux rhomboidal / L. Thernard, J. Biot // Mem. Phys. II. Soc. d'Arcueil. – 1809. – Vol. 2, № 2. – P. 176–206.

12. Mitscherlich, E. Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques. Mémoire sur les arseniates et les phosphates / E. Mitscherlich // Ann. Chim. Phys. – 1822. – Vol. 19, № 3. – P. 350–419.

13. Lehmann, O. Über die Isomerie / O. Lehmann // Ztschr. für Kristallogr. – 1877. – Bd. 1, № 1. – S. 97–131.

14. Reicher, L. Sur le point de transition allotropique du soufre en rapport avec la pression / L. Reicher // Rec. Trav. Chim. – 1883. – Vol. 2, № 2. – P. 246–269.

15. Lussana, S. Influenza della pressione sulla temperature di trasformazione / S. Lussana // Nuovo Cimento. – 1895. – Vol. 1, № 2. – P. 97–108.

16. Wyruboff, G. Recherches sur le polymorphisme et la pseudosymétrie / G. Wyruboff // Bulletin Soc. Miner. France. – 1890. – Vol. 13, № 5. – P. 277–300.

17. Smith, A. Allotropy and internal equilibrium / A. Smith // Chem. Weekblad. – 1910. – Vol. 7, № 2. – P. 79–83.

18. Buerger, M. J. Crystal polymorphism / M. J. Buerger, M. C. Bloom // Ztschr. für Kristallogr. A. – 1937. – Bd. 96, № 4. – S. 182–220.

19. Huckel, W. Structural chemistry of inorganic compounds / W. Huckel. – London: Elsevier, 1951. – 654 p.

20. Филатов, С. К. Закономерности полиморфизма / С. К. Филатов // Записки Всесоюз. минералогич. о-ва. – 1985. – Ч. 114, Вып. 1. – С. 14–25.

21. Гольдшмидт, В. М. Кристаллохимия / В. М. Гольдшмидт. – Ленинград : ОНТИ, 1937. – 231 с.

22. Новиков, И. И. Фазовые переходы и критические точки между твёрдотельными фазами / И. И. Новиков. – Москва : Наука, 2008. – 162 с.

23. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Ленинград : Химия, 1967. – 388 с.

24. Дубровин, Б. А. Современная геометрия. Методы и приложения / Б. А. Дубровин, С. П. Новиков, А. Т. Фоменко. – Москва : Наука, 1979. – С. 165–185.

25. Скатецкий, В. Г. Математические методы в химии / В. Г. Скатецкий, Д. В. Свиридов, В. И. Яшкин. – Минск : ТетраСистемс, 2006. – 368 с.

26. Allen, F. Crystallographic databases / F. Allen, O. Kennard, D. Watson // Structure correlation. Editors H.-B. Bürgi & J. Dunitz. Weinheim: VCH, – 1994. – Vol. 1. – P. 71–109.

27. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – Москва : Наука, 1971. – С. 19–60.

28. Neumann, F. Vorlesungen über die Theorie der Elastizität / F. Neumann. – Leipzig : Akademische Verlag, 1885.

29. Делоне, Б. Н. Математические основы структурного анализа кристаллов / Б. Н. Делоне, Н. Н. Падуров, А. Д. Александров. – Москва : ОНТИ ; ГТТИ, 1934. – С. 7–187.

30. Кулак, А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур / А. И. Кулак. – Минск : Университетское, 1986. – 191 с.

31. Михеев, В. И. Гомология кристаллов / В. И. Михеев. – Ленинград : Гостоптехиздат, 1961. – 208 с.

32. Гадолин, А. В. Вывод всех кристаллографических систем и их подразделений из одного общего начала / А. В. Гадолин // Записки минералогич. о-ва. – 1869. – № 4. – С. 112–256.

33. Дикий, В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} / В. В. Дикий, Г. Я. Кабо // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 107–117.

34. Шубников, А. В. Перспективы развития учения о симметрии / А. В. Шубников // Кристаллография. – Москва : Metallurgizdat, 1951. – С. 33–47.

35. Шубников, А. В. Симметрия и антисимметрия конечных фигур / А. В. Шубников. – Москва : Изд-во АН СССР, 1951. – 172 с.

36. Семенченко, В. К. О флуктуациях симметрии / В. К. Семенченко // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 2. – С. 450–452.

37. Мнюх, Ю. В. О центрах кристаллизации при полиморфном превращении / Ю. В. Мнюх, Ю. Г. Асадов // Журн. физ. химии. – 1965. – Т. 39, № 12. – С. 2986–2988.

38. Курдюмов, А. В. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора / А. В. Курдюмов. – Москва : Metallurgia, 1994. – 318 с.

39. Башкиров, Л. А. Механизм и кинетика образования ферритов / Л. А. Башкиров, В. В. Паньков. – Минск : Наука и техника, 1988. – 262 с.

40. Ehrenfest, P. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potenziales / P. Ehrenfest // Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam. – 1933. – V. 36, № 2. – P. 153–159.

41. Бацанов, С. С. Экспериментальные основы структурной химии / С. С. Бацанов. – Москва : Изд-во стандартов, 1986. – С. 144.
42. Кристаллоструктурное исследование метастабильной β -модификации глицина и её перехода в α -модификацию / Т. Н. Дребушак [и др.] // Журн. структур. химии. – 2002. – Т. 43, № 5. – С. 899–907.
43. Кристаллическая структура полиморфных модификаций сульфатаиозола / Т. Н. Дребушак [и др.] // Журн. структур. химии. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 90–100.
44. Продан, Е. А. Стабильность и реакционная способность фосфорных солей / Е. А. Продан, В.В. Самускевич. – Минск : Наука и техника, 1994. С. 9–16.
45. Неизотермические превращения поликристаллического $K_5P_3O_{10} \cdot 4H_2O$ / Л. А. Лесникович [и др.] // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1991. – № 5. – С. 16–20.
46. Баранов, А. А. Фазовые превращения и термоциклирование металлов / А. А. Баранов. – Киев : Наукова думка, 1974. – С. 30–32.
47. Свиридов, В. В. Фотолиз и химическое восстановление галогенидов серебра / В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – Минск : БГУ, 1998. – С. 367–389.
48. Majumdar, A. Experimental study of the polymorphism of AgI / A. Majumdar, R. Roy // Journ. Phys. Chemistry. – 1959. – Vol. 63, № 11. – P. 1858–1860.
49. Кузьмичева, Г. М. Основные кристаллохимические категории / Г. М. Кузьмичева. – Москва : Изд-во МИТХТ, 2001. – С. 42–47.
50. Ильин, А. А. Механизм и кинетика структурных превращений в титановых сплавах / А. А. Ильин. – Москва : Наука, 1994. – 304 с.
51. Noda, Y. Synthesis of high-pressure phases of VCoSb and VFeSb / Y. Noda, M. Shimada, M. Koizumi // Inorganic Chemistry. – 1979. – Vol. 18, № 11. – P. 3244–3246.
52. Kurnakow, N. S. Über die gegenseitigen Verbindungen der Metalle / N.S. Kurnakow // Ztschr. für anorgan. Chemie. – 1900. – Bd. 23, № 2. – S. 439–462.
53. Tammann, G. Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen / G. Tammann // Ztschr. für anorgan. Chemie. – 1903. – Bd. 37, № 2. – S. 303–313.
54. Kurnakow, N. S. Singuläre Punkte chemischer Diagramme / N. S. Kurnakow // Ztschr. für anorgan. Chemie. – 1925. – Bd. 146, № 1–2. – S. 69–102.

55. Anderson, J. Chemistry of non-stoichiometric compounds / J. Anderson // Modern aspects of solid state chemistry. Ed. C. Rao. N. Y. : Plenum Press. – 1970. – P. 29–105.

56. Chemistry of carbides, nitrides and borides / Ed. R. Freer. – Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. – P. 329–355.

57. Гусев, А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А. И. Гусев. – Москва : Наука, 1991. – 286 с.

58. Осипович, Н. П. Адатомы свинца на субмонослоях селена и теллура, осаждённых на Au-электрод / Н. П. Осипович, Е. А. Стрельцов // Электрохимия. – Т. 36, № 1. – С. 5–11.

59. Изотермы адсорбции и фазовый переход «порядок – беспорядок» в адсорбированных слоях / В. Ф. Дворянкин [и др.] // Журн. структур. химии. – 1980. – Т. 21, № 1. – С. 77–87.

60. Изотермы монослойной адсорбции и модель неупорядоченной среды / В. В. Кутаров [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 189–193.

61. Продан, Е. А. Топохимия кристаллов / Е. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1990. – 246 с.

62. Рахманов, С. К. Формирование нанодисперсных металлов при окислительно-восстановительных реакциях в водной среде / С. К. Рахманов, Г. П. Шевченко // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем. – Минск : БГУ, 2000. – С. 166–180.

63. Кукушкин, Ю. Н. Молекулярные перегруппировки координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин // Журн. общ. химии. – 1987. – Т. 57, № 9. – С. 1921–1939.

64. Блохин, А. В. Исследование конформационных превращений некоторых циклогексильных эфиров / А. В. Блохин, Е. В. Павлечко, Г. Я. Кабо // Журн. структур. химии. – 2000. – Т. 41, № 5. – С. 924–930.

65. Фазовые превращения и пространственное строение 3-(4-этоксифенил)-7-нонилоксикумарина / А. Н. Красовский [и др.] // Журн. общ. химии. – 1987. – Т. 57, № 8. – С. 1883–1890.

66. Кабо, Г. Я. Термодинамика и равновесия стереоизомеров / Г. Я. Кабо, Г. Н. Роганов, М. Л. Френкель. – Минск : Университетское, 1986. – 224 с.

67. Bernstein, J. Polymorphism in molecular crystals / J. Bernstein. – Oxford : University Press, 2008. – 424 p.

68. Боднарь, И. В. Твердые растворы $(\text{CuAlTe}_2)_x(\text{Zn}_2\text{Te})_{1-x}$ // Журн. неорган. химии. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 577–579.

69. Боднарь, И. В. Твердые растворы $\text{AgGaSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ // Журн. неорган. химии. – 2002. – Т. 47, № 2. – С. 274–277.

70. Пироэлектрический эффект / В. К. Новик [и др.] // Серия ГСССД. – Москва : Госстандарт СССР. – 1976. – 36 с.
71. Чупрунов, Е. В. О суперпозиции орбит кристаллографических групп / Е. В. Чупрунов, Т. Н. Тархова // ДАН СССР. – 1983. – Т. 272, № 4. – С. 873–876.
72. Иванов, В. А. Псевдосимметрия и некоторые особенности пироэлектрических свойств кристаллов / В. А. Иванов, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 5. – С. 911–914.
73. Гладкий, В. В. О методике и результатах исследования пироэлектрических свойств некоторых монокристаллов / В. В. Гладкий, И. С. Жёлудев // Кристаллография. – 1965. – Т. 10, № 1. – С. 63–67.
74. Поведение полярных кристаллов при низких температурах / С. Н. Дрождин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физич. – 1975. – Т. 39, № 5. – С. 990–994.
75. Пироэлектрические свойства монокристаллов CdS / Н. Д. Гаврилова [и др.] // Журн. техн. физики. – 1980. – Т. 50, № 3. – С. 631–633.
76. Млодзеевский, А. Б. Геометрическая термодинамика / А. Б. Млодзеевский. – Москва : Изд-во МГУ, 1956. – С. 56–61.
77. Шабловский, Я. О. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл-пар и равновесий в гелиевых системах / Я. О. Шабловский // Журн. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 6. – С. 1039–1045.
78. Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди. – Москва : ИЛ, 1949. – 718 с.
79. Желудев И.С. Электрические кристаллы / И. С. Желудев. – Москва : Наука, 1979. 200 с.
80. Современная кристаллография. В 4 т. Т. 4. – Москва : Наука, 1981. – 496 с.
81. Гаврилова, Н. Д. Об аномалии спонтанной поляризации в линейных пироэлектриках / Н. Д. Гаврилова // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29, № 1. – С. 223–226.
82. Lang, S. Pyroelectric coefficient of lithium sulfate monohydrate / S. Lang // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 4, № 10. – P. 3603–3609.
83. Gesi K., Ozawa K. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in rochelle salt mixed crystals// Journ. Phys. Soc. Japan. 1980. Vol. 48. № 6. P. 2003 – 2006.
84. Новик, В. К. Пироэлектрические преобразователи / В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова, Н. Б. Фельдман. – Москва : Совет. радио, 1979. – С. 23–26.

85. Lines, M. E. Primary pyroelectric effect in LiTaO_3 / M. E. Lines, A. M. Glass // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – Vol. 39, № 21. – P. 1362–1365.
86. Glass, A. M. Low-temperature behavior of spontaneous polarization in LiNbO_3 and LiTaO_3 / A. M. Glass, M. E. Lines // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, № 1. – P. 180–191.
87. Барфут, Дж. Полярные диэлектрики и их применения / Дж. Барфут, Дж. Тейлор. – Москва : Мир, 1981. – С. 43–64.
88. Гаврилова, Н. Д. Водородная связь и аномалии диэлектрических свойств в диглициннитрате / Н. Д. Гаврилова, С. В. Павлов // *Неорган. материалы.* – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 566–569.
89. Тонков, Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. В 2 т. Т. 1 / Е. Ю. Тонков. – Москва : Металлургия, 1988. – 464 с.
90. Цах, Р. Диэлектрическая нелинейность некоторых кристаллов / Р. Цах // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* – 1991. – Т. 55, № 3. – С. 474–480.
91. Семенченко, В. К. О свойствах веществ в предельно устойчивых состояниях / В. К. Семенченко // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1959. – № 11. – С. 2048–2051.
92. Игошин, И. П. Диэлектрические свойства диглициннитрата в области фазового перехода / И. П. Игошин // *Физика твердого тела.* – 1984. – Т. 26, № 4. – С. 985–988.
93. Garland, C. Generalized Pippard equations / C. Garland // *Journ. Chem. Phys.* – 1964. – Vol. 41, № 4. – P. 1005–1008.
94. Janovec, V. Thermodynamic relations between anomalous quantities near a lambda transition in anisotropic dielectrics / V. Janovec // *Journ. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 45, № 6. – P. 1874–1880.
95. Зарембовская, Т. А. Применение соотношений Пиппарда к фазовому переходу в триглицинфторбериллате / Т. А. Зарембовская, В. М. Варикаш, П. А. Пупкевич // *Журн. физ. химии.* – 1974. – Т. 48, № 8. – С. 1942–1944.
96. Александров, К. С. Фазовые переходы / К. С. Александров. – Красноярск : Изд-во КрасГУ, 1987. – 160 с.
97. Ess, H. Thesis / H. Ess. – Eidg. Techn. Hochschule. Zürich, 1946.
98. Glass, A. M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of LiTaO_3 / A. M. Glass // *Phys. Rev.* – 1968. – Vol. 172, № 2. – P. 564–571.
99. Yamada, T. Piezoelectric and elastic properties of LiTaO_3 / T. Yamada, H. Iwasaki, N. Niizeki // *Japan. Journ. Appl. Phys.* – 1969. – Vol. 8, № 9. – P. 1127–1132.

100. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / H. Iwasaki [et al.] // *Journ. Appl. Phys.* – 1972. – Vol. 43, № 12. – P. 4907–4915.
101. Laughner, J. Studies of quartz as a secondary ferroic / J. Laughner, V. Wadhawan, R. Newnham // *Ferroelectrics.* – 1981. – Vol. 36, № 1–4. – P. 439–442.
102. Newnham, R. Symmetry of secondary ferroics / R. Newnham, L. Cross // *Materials Research Bulletin.* – 1974. – Vol. 9, № 8. – P. 1021–1032.
103. Tolédano, P. Order-parameter symmetries for the phase transitions of nonmagnetic secondary and high-order ferroics / P. Tolédano, J.-C. Tolédano // *Physical Review. B.* – 1977. – Vol. 16, № 1. – P. 386–407. (см. также Tolédano, J.-C. *The theory of phase transitions. Application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems* / J.-C. Tolédano, Tolédano P. – World Scientific Publishing Co, 1987).
104. Wadhawan, V. Gyrotropy: an implicit form of ferroicity / V. Wadhawan // *Acta Crystallographica.* – 1979. – Vol. 35, № 4. – P. 629–633.
105. Amin, A. Tertiary ferroics / A. Amin, R. Newnham // *Physica status solidi (a).* – 1980. – Vol. 61, № 1. – P. 215–219.
106. Изюмов, Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников. – Москва : Наука, 1984. – 248 с.
107. Cohen, E. Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie / E. Cohen, K. Dekker // *Ztschr. für Phys. Chem.* – 1927. – Bd. 127, № 3/4. – S. 183–190.
108. Шубников, А. В. Диссимметрия / А. В. Шубников // *Вопросы минералогии и геохимии.* – Москва : Изд-во АН СССР. – 1946. – С. 128–163.
109. Краббе, П. Применение хирооптических методов в химии / П. Краббе ; пер. с англ. под ред. Е. И. Клабуновского. – Москва : Мир, 1974. – 168 с.
110. Делоне, Б. Н. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства / Б. Н. Делоне, Р. В. Галиулин, М. И. Штогрин. – Ленинград : Наука, 1979. – С. 235–260.
111. Делоне, Б. Н. Упрощение доказательства теоремы Шёнфлиса / Б. Н. Делоне, М. И. Штогрин // *ДАН СССР.* – 1974. – Т. 219, № 1. – С. 95–98.
112. Галиулин, Р. В. Кристаллографическая геометрия / Р. В. Галиулин. – Москва : Наука, 1984. – С. 54.
113. Белов, Н. В. Структурная кристаллография / Н. В. Белов. – Москва : Изд-во АН СССР, 1951. – С. 56–57.
114. Фларри, Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри. – Москва : Мир, 1983. – С. 33–81.

115. Александров, А. Д. Выпуклые многогранники / А. Д. Александров. – Москва–Ленинград : ГИТТЛ, 1950. – С. 326–328.
116. Акустические кристаллы / под ред. М. П. Шаскольский. – Москва : Наука, 1982. – С. 503–504.
117. Шабловский, Я. О. Индуцированная акустическая активность разупорядоченной полиморфной модификации $Pb_5Ge_3O_{11}$ // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 852–857.
118. Аникеенко, А. В. Гомогенная кристаллизация леннард-джонсовской жидкости / А. В. Аникеенко, Н. Н. Медведев // Журн. структур. химии. – 2006. – Т. 47, № 2. – С. 273–282.
119. Тот, Л. Ф. Расположения на плоскости, на сфере и в пространстве / Л. Ф. Тот. – Москва : ГИФМЛ, 1958. – 364 с.
120. Ефремов, И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф. Ефремов. – Ленинград : Химия, 1971. – С. 62.
121. Stankovich, S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulphonate) / S. Stankovich [et al.] // Journ. Materials Chemistry. 2006. Vol. 16, № 2. P. 155–158.
122. Смагин, А. Г. Пьезоэлектричество кварца / А. Г. Смагин, М. И. Ярославский. – Москва : Энергия, 1970. – 488 с.
123. Зубов, В. Г. Упругие постоянные кварца в области α – β -перехода // Кристаллография. – 1956. – Т. 1, № 5. – С. 546–554.
124. Кабалкина, С. С. О структуре новой плотной модификации TiO_2 / С. С. Кабалкина, Т. И. Дюжева // Геохимия. – 1980. – № 1. – С. 141–142.
125. White, A. Melting and polymorphism of KHF_2 , $RbHF_2$, $CsHF_2$ / A. White, C. Pistorius // Journ. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. № 9. P. 4318–4324.
126. Wang, C. Raman scattering study of the effect of pressure and temperature on the order – disorder transition in ammonium chloride / C. Wang, R. Wright // Journ. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. № 3. P. 849–854.
127. Sorai, M. Phase transition in the ammonium bromide: the thermal motion of the ammonium ion / M. Sorai, H. Suga, S. Seki // Bull. Chem. Soc. Japan. 1965. Vol. 38. № 7. P. 1125–1136.
128. Garland, C. Elastic constants of ammonium chloride near the lambda point / C. Garland, J. Jones // Journ. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. № 11. P. 2874.
129. Garland, C. Effect of temperature and pressure on the elastic constants of ammonium chloride / C. Garland, R. Renard // Journ. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. № 3. P. 1130.

130. Prelog, V. Chirality in chemistry / V. Prelog // *J. Mol. Catalysis*. – 1975/76. – Vol. 1, № 1. – P. 159–172.
131. Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии / Пер. с англ. под ред. М. В. Волькенштейна. – Москва : Мир, 1970.
132. Пентин, Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – Москва : Мир, 2006. – 683 с.
133. Бокуть, Б. В. К феноменологической теории оптически активных кристаллов / Б. В. Бокуть, А. Н. Сердюков, Ф. И. Федоров // *Кристаллография*. – 1970. – Т. 14, № 4. – С. 1002–1006.
134. Федоров, Ф. И. Теория гиротропии / Ф. И. Федоров. – Минск : Наука и техника, 1976. – 456 с.
135. Агранович, Б. М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / Б. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. – Москва : Наука, 1979. – 432 с.
136. Сердюков, А. Н. Волновые процессы в гиротропных кристаллах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.05 / А. Н. Сердюков. – Минск : Ин-т физики АН БССР, 1984.
137. Оптические свойства кристаллов / А. Ф. Константинова [и др.]. – Минск : Наука и техника, 1994. – 300 с.
138. Сусликов, Л. М. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах / Л. М. Сусликов, В. Ю. Сливка, М. П. Лисица. – Киев : Интерпрес ЛТД, 1998. – 294 с.
139. Кизель, В. А. Гиротропия кристаллов / В. А. Кизель, В. И. Бурков. – Москва : Наука, 1980. – 304 с.
140. Влох, О. Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике / О. Г. Влох. – Львов : Вища школа, 1984. – 156 с.
141. Шубников, А. В. Кристалл как непрерывная среда / А. В. Шубников // *Журн. физ. химии*. – 1933. – Т. 4, № 2. – С. 232–244.
142. Александров, К. С. Вращение плоскости поляризации сдвиговых упругих волн / К. С. Александров, В. Я. Хаимов-Мальков // *Кристаллография*. – 1956. – Т. 1, № 3. – С. 373–374.
143. Александров, К. С. Распространение сдвиговых упругих волн в кристалле, закрученном вокруг особенного направления / К. С. Александров // *Кристаллография*. – 1957. – Т. 2, № 1. – С. 140–144.
144. Желудев, И. С. Симметрия и пьезоэлектрические свойства кристаллов / И. С. Желудев // *Czechosl. Journ. Phys.* – 1966. – Vol. 16, № 2. – P. 368–381.

145. Мэзон, У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуке / У. Мэзон. – Москва : ИЛ, 1952. – С. 108–126.

146. Влох, О. Г. Оптическая активность кристаллов соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / О. Г. Влох, Л. А. Лазько, И. С. Желудев // Кристаллография. – 1974. – Т. 20, № 4. – С. 1056–1058.

147. Влох, О. Г. Измерение оптической активности кристаллов при фазовом переходе / О. Г. Влох, Н. И. Клепач, Я. И. Шопа // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 1. – С. 195–197.

148. Пешиков, Е. В. Структурная чувствительность сегнетоэлектрического фазового перехода и диэлектрических свойств кристаллов дигидрофосфата калия / Е. В. Пешиков // Кристаллография. – 1971. – Т. 16, № 5. – С. 947–951.

149. Семенов, А. Е. Изучение проявления оптического повреждения в кристаллах LiNbO_3 с примесями Fe^{2+} , Fe^{3+} / А. Е. Семенов, Е. В. Черкасов // Журн. физ. химии. – 1980. – Т. 54, № 10. – С. 2600–2603.

150. Петров, М. П. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике / М. П. Петров, С. И. Степанов, А. В. Хоменко. – Санкт-Петербург : Наука, 1992. – 320 с.

151. Стурман, Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления / Б. И. Стурман, В. М. Фридкин. – Москва : Наука, 1992. – 208 с.

152. Krätzig, E. Spectroscopic investigation of photovoltaic effects in doped LiNbO_3 / E. Krätzig, H. Kurz // Journ. of Electrochem. Soc. – 1977. – Vol. 124, № 1. – С. 131–133.

153. Барышников, С. В. Полярные оптические эффекты в ниобате лития / С. В. Барышников, С. В. Бурсиан, Г. Н. Пряхин // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1990. – Т. 54, № 4. – С. 703–706.

154. Борисова, М. Э. Электретный эффект в диэлектриках / М. Э. Борисова, С. Н. Койков // Изв. ВУЗ. Физика. – 1979. – Т. 22, № 1. – С. 74–89.

155. Кацнельсон, М. И. Динамика и термодинамика кристаллической решётки / М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов. – Москва : ИздАТ, 2002. – С. 113–132.

156. Особенности наведенной оптической неоднородности в кристаллах LiNbO_3 / Э. М. Авакян [и др.] // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20, № 8. – С. 2428–2431.

157. Погосян, А. Р. Обнаружение фоторефрактивного эффекта в кристаллах иодата лития / А. Р. Погосян, Е. М. Уюкин, Г. Ф. Добржанский // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24, № 12. – С. 3621–3624.

158. Оптическая запись информации и особенности дифракции света в фоторефрактивных кристаллах / А. А. Камшилин [и др.] // Автометрия. – 1978. – № 1. – С. 16–26.

159. Влох, О. Г. Магнитогирация / О. Г. Влох // Укр. физ. журн. – 1981. – Т. 26, № 10. – С. 1623–1626.

160. Сергатюк, В. А. Электрогирация и магнитополяризационная псевдогирация сульфида кадмия и германата свинца : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.05 / В. А. Сергатюк. – Львов. гос. ун-т, 1986. – 126 с.

161. Магнитоиндуцированная пространственная дисперсия кристаллов / Е. Л. Ивченко [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1983. – Т. 37, № 3. – С. 137–139.

162. Влох, О. Г. Магнитополяризационная псевдогирация / О. Г. Влох, В. А. Сергатюк // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 291, № 4. – С. 832–834.

163. Есаян, С. Х. Фотогальванические эффекты в $Pb_5Ge_3O_{11}$ / С. Х. Есаян, В. В. Леманов, А. Ю. Максимов // Физика твердого тела. – 1984. – Т. 26, № 3. – С. 655–658.

164. Кузьминов, Ю. С. Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики / Ю. С. Кузьминов. – Москва : Наука, 1975. – 222 с.

165. Ballman, A. Curie temperature and birefringence variation in lithium metatantalate as a function of melt stoichiometry / A. Ballman // Journ. Amer. Ceramic Soc. – 1967. – Vol. 50, № 12. – P. 657–659.

166. Pine, A. S. Linear wave-vector dispersion of the shear wave phase velocity in α -quartz / A. S. Pine // Journ. Acoustic Society of America. – 1971. – Vol. 49, № 3. – P. 1026–1029.

167. Viswanathan, K. S. Elastic and gyrotropic anomalies and acoustic activity in lead germanate / K. S. Viswanathan // Canad. Journ. of Phys. – 1994. – V. 72, № 9. – P. 568–573.

168. Iwasaki, H. Properties of $Pb_5Ge_3O_{11}$ and its isomorphous compound $Pb_5Ge_2SiO_{11}$ / H. Iwasaki, S. Miyasawa, H. Koizumi // Journ. Appl. Phys. – 1972. – V. 43, № 12. – P. 4907–4915.

169. Исаев, Г. П. Исследование сегнетоэлектрических свойств $Pb_5Ge_3O_{11}$ в условиях гидростатических давлений / Г. П. Исаев, Н. П. Качалов, И. Н. Поландов // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1979. – Т. 20, № 6. – С. 564–566.

170. Поландов, И. Н. Физические свойства монокристаллов и керамики германата свинца при высоких давлениях / И. Н. Поландов, Г. П. Исаев // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. – 1984. – Т. 25, № 6. – С. 600–604.

171. Крутько, Н. П. Влияние ПАВ и углеводов на структурообразование дисперсий хлорида калия / Н. П. Крутько // Докл. АНБ. – 1993. – Т. 37, № 6. – С. 56–58.

172. Павлюченко, М. М. О некоторых вопросах структуры и реакционной способности твёрдых тел / М. М. Павлюченко // Докл. АН БССР. – 1960. – Т. 4, № 3. – С. 113–115.

173. Свиридов, В. В. Гетерогенные химические реакции в твёрдых телах и водных растворах, приводящие к образованию нанодисперсных металлов и наноструктурированных металлических пленок / В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий, С. К. Рахманов // Избр. науч. тр. БГУ. Т. 5. – Минск : БГУ. – 2001. – С. 17–48.

174. Bonnet, R. Geometrical and structural aspects of phase boundaries in lamellar structures / R. Bonnet // Annales de Chimie. – 1980. – Vol. 5, № 2–3. – P. 203–225.

175. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – Москва : Физматлит, 2001. – 224 с.

176. Страумал, Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен / Б. Б. Страумал. – Москва : Наука, 2003. – 327 с.

177. Минаев, Ю. А. Фазовые переходы в поверхностных слоях поликристаллических твёрдых тел / Ю. А. Минаев // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, № 5. – С. 792–795.

178. Яцимирский, В. К. О минимальном размере частиц кристаллической фазы / В. К. Яцимирский // Теорет. и эксперимент. химия. – 1970. – Т. 6, № 5. – С. 704–708.

179. Бацанов, С. С. О существовании полиморфных модификаций в аморфном состоянии / С. С. Бацанов, В. П. Бокарев // Неорган. материалы. – 1987. – Т. 23, № 6. – С. 1054–1056.

180. Ostwald, W. The formation and changes of solids / W. Ostwald // Ztschr. für Phys. Chemie. – 1897. – Bd. 22, № 3. – S. 289–330.

181. Полторак, О. М. Термодинамика кристаллов / О. М. Полторак // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31, № 11. – С. 2477–2484.

182. Adamson, A. Physical chemistry of surfaces (6th edition) / A. Adamson, A. Gast. – New York : John Wiley & Sons, 1997. – 784 p.

183. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный : Интеллект, 2008. – С. 48.

184. Семенченко, В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В. К. Семенченко. – Москва : ГИТТЛ, 1957. – С. 292–306.

185. Лесникович, А. И. Корреляции в современной химии / А. И. Лесникович, С. В. Левчик. – Минск : Университетское, 1989. – С. 52–59.

186. Полторацк, О. М. Термодинамика дисперсных систем / О. М. Полторацк // Журн. физ. химии. – 1960. – Т. 34, № 1. – С. 3–22.
187. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 1998. – С. 62–78.
188. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals / A. P. Alivisatos // Journ. Phys. Chemistry. – 1996. – Vol. 100, № 31. – P. 13226–13239.
189. Тонков, Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. В 2 т. Т. 1 / Е. Ю. Тонков. – Москва : Metallurgy, 1988. – С. 252–257.
190. Хамский, Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – Москва : Химия, 1979. – С. 15–168, 230–260.
191. Концентрированные и насыщенные растворы / под ред. А. М. Кутепова. – Москва : Наука, 2002. С. 5–51. – (Серия «Проблемы химии растворов»).
192. Химическая гидродинамика / А. М. Кутепов [и др.]. – Москва : Квантум, 1996. – 336 с.
193. Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов / Е. В. Хамский. – Ленинград : Наука, 1967. – С. 11–20.
194. Хамский, Е. В. Пересыщенные растворы / Е. В. Хамский. – Ленинград : Наука, 1975. – 100 с.
195. Горбачёв, С. В. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов / С. В. Горбачёв, А. В. Шлыков // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1396–1403.
196. Горбачёв, С. В. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе / С. В. Горбачёв, А. В. Шлыков // Журн. физ. химии. 1955. – Т. 29, № 10. – С. 1777–1783.
197. Мелихов, И. В. Соосаждение Се с кристаллами K_2SO_4 . Поведение Се при перекристаллизации осадка K_2SO_4 в насыщенном водном растворе макрокомпонента / И. В. Мелихов, Е. К. Киркова, М. С. Меркулов // Радиохимия. – 1964. – Т. 6, № 2. – С. 165–172.
198. Мелихов, И. В. Сокристаллизация / И. В. Мелихов, М. С. Меркулова. – Москва : Химия, 1975. – С. 16.
199. Комарова, Т. А. Кристаллизация карбоната кальция на затравках / Т. А. Комарова, Н. А. Фигуровский // Кристаллизация и свойства кристаллических веществ. – Ленинград : Наука, 1971. – С. 31–36.
200. Шехтер, А. Б. Электронномикроскопическая структура свежеполученных осадков из раствора / А. Б. Шехтер, С. З. Рогинский, С. В. Сахарова // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. – 1948. – № 2. – С. 205–207.