

Я. О. Шабловский

**РАВНОВЕСИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ
С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ**

**Гомель
ГГТУ им. П. О. Сухого
2021**

УДК 544.022.2

Шабловский, Я. О. Равновесия и превращения конденсированных фаз с регулярной структурой / Я. О. Шабловский. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2021. – 243 с. : ил. – ISBN 978-985-535-477-3.

Изложены результаты теоретического исследования различных проявлений эффекта регуляризации структуры – изменений физико-химических свойств конденсированных фаз, адекватных изменению степени и (или) характера регулярности в их строении.

Изучены термодинамические равновесия кристаллических фаз, структурно-химические аспекты их превращений, а также особенности эксергетического анализа гетерофазных реакционных смесей. Основное внимание уделено преобладанию кристаллических структур, предопределяющей ход топохимического процесса и его результат для всех трёх типов твёрдофазных реакций – реконструктивных, мероздрических и топотактических. Детально исследован феномен редких фёдоровских групп, обуславливающий как моноклинную аномалию частотности молекулярных кристаллических структур, так и ретикулярный парадокс в кристаллохимии каркасных структур. Проанализированы пути активации химических превращений в гетерофазных реакционных смесях, причём особое внимание уделено магнитохимическим эффектам. Отдельно рассмотрены структурные состояния и структурные трансформации ферроичных фаз, а также регуляризация структуры в аморфных системах.

Табл. 17, ил. 143, список лит. – 393 назв.

Рецензенты: проф. Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники д-р хим. наук, проф. *И. В. Боднарь*;
проф. Белорусского национального технического университета д-р хим. наук, проф. *В. Н. Яглов*

*Рекомендовано к изданию Советом ГГТУ им. П. О. Сухого
(протокол № 8 от 25.05.2020 г.)*

ISBN 978-985-535-477-3

© Шабловский Я. О., 2021

© Оформление. Учреждение образования
«Гомельский государственный технический
университет имени П. О. Сухого», 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Глава 1. Общие закономерности структурного фазообразования	8
1.1. Регуляризация структуры вещества как фактор фазообразования	8
1.2. Индуцированная регуляризация структуры и химический синтез	13
Глава 2. Равновесия кристаллических фаз	17
2.1. Постановка задачи	17
2.2. Однокомпонентные фазовые равновесия	17
2.2.1. Низкотемпературные состояния	17
2.2.2. Равновесия «кристалл – пар» и «кристалл – жидкость»	27
2.3. Пластично-кристаллический мезоморфизм	34
2.4. Равновесие «кристалл – раствор»	42
Глава 3. Структурная химия кристаллических фаз	48
3.1. Постановка задачи	48
3.2. Преимущество кристаллических структур	49
3.2.1. Топоэтактическая сопряжимость кристаллических структур	49
3.2.2. Преимущественные и редкие фёдоровские группы	52
3.3. Структурная топохимия	66
3.3.1. Реконструктивные превращения	68
3.3.2. Мероэдрические реакции	70
3.3.3. Топоэтактические реакции	71
3.4. Кристаллохимия соединений с нетипичной регулярностью структуры	73
3.4.1. Металл-органические каркасные соединения	73
3.4.2. Гиперсимметрия каркасных структур	75
3.4.3. Моноклинная аномалия в органической кристаллохимии ..	79
3.4.4. Квазикристаллические фазы	84
Глава 4. Термохимия гетерофазных реакционных смесей	86
4.1. Постановка задачи	86
4.2. Эксергетический анализ твёрдофазных реакционных смесей	87
4.2.1. Термическая эксергия	87
4.2.2. Химическая эксергия	89
4.3. Бароиндуцированные термохимические эффекты	95
Глава 5. Нетермическая активация реакционных смесей	101
5.1. Постановка задачи	101
5.2. Электростатика и магнитостатика реакционных смесей	102
5.3. Электрическая и магнитная активация реакционных смесей	112

5.3.1. Смещение химического равновесия в статических полях ...	112
5.3.2. Магнитоиндуцированное окисление/восстановление металлов.....	120
5.3.3. Магнитная обработка водных систем.....	130
5.3.4. Особенности проявления магнитохимических эффектов....	141
5.4. Электрокалорическая и магнитокалорическая активация реакционных смесей.....	145
Глава 6. Пороговые эффекты в анизотропных фазах	152
6.1. Постановка задачи.....	152
6.2. Моноферроики и смешанные ферроики.....	152
6.3. Структурный триморфизм оксида бериллия.....	162
6.4. Полиморфизм тетрагидрата тартрата калия-натрия.....	166
6.5. Обратная задача кристаллохимии	175
Глава 7. Регуляризация структуры аморфных фаз	181
7.1. Постановка задачи.....	181
7.2. Регуляризация структуры растворов низших алифатических спиртов.....	182
7.3. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ	189
7.4. Стеклование	195
Заключение	207
Литература	209
Приложение	241

ПРЕДИСЛОВИЕ

Управление свойствами синтезируемых твёрдых веществ достигается благодаря структурной чувствительности свойств, т. е. за счёт их зависимости от строения получаемого вещества. Для органических соединений эта зависимость, обусловленная внутримолекулярными и межмолекулярными взаимодействиями, активно изучается и широко применяется с середины XIX века. Для веществ немолекулярного строения аналогичные исследования были начаты существенно позже.

В большинстве случаев эти исследования посвящены полиморфным кристаллам, у которых спонтанная (т. е. не обусловленная воздействием внешних силовых полей) трансформация структуры вызывает коренные изменения большинства свойств. Воспроизводимость таких взаимосвязанных метаморфоз и выявление полиморфизма у всех кристаллических веществ обеспечили осознание фундаментального значения эффекта регуляризации структуры – изменения физико-химических свойств вещества, адекватного изменению степени и (или) характера регулярности в его строении. С эффектом регуляризации структуры связаны все явления и процессы, рассматриваемые в основной части этой книги.

Наиболее многообразны явления, обусловленные наложением эффекта регуляризации структуры на процессы с участием кристаллических фаз, которым и будет уделено преимущественное внимание. Вместе с тем в той или иной мере эффект регуляризации структуры проявляется во всех формах конденсированного состояния вещества.

Аналитическое описание структуры вещества основывается на формализации посредством адекватных геометрических отображений структурных единиц этого вещества. Соответственно, о наличии регулярности в его структуре свидетельствует наличие в отображающей системе геометрического порядка определённого типа. Учитывая это, мы будем широко использовать геометрические методы и аппарат

теории симметрии при анализе равновесий и превращений конденсированных фаз.

Исключительно важное практическое значение имеет то обстоятельство, что регуляризацию структуры легко индуцировать внешними силовыми полями, воздействие которых на некристаллические конденсированные фазы столь же эффективно, как и на кристаллические. В частности, весьма ценными для химико-технологической практики представляются магнитоиндуцированные эффекты в гетерогенных реакционных смесях. Помимо них далее рассмотрен целый ряд других проявлений индуцированной и спонтанной регуляризации структуры конденсированных фаз. Особое внимание уделено факторам, определяющим равновесия и превращения минеральных фаз в геохимических системах.

Монография состоит из семи глав. Первая глава представляет собой краткий обзор основополагающих теоретических и экспериментальных результатов, послуживших отправной точкой для собственных исследований автора. Результаты этих исследований составляют содержание остальных шести глав.

Во второй главе изучены термодинамические равновесия кристаллических фаз. Наряду с классическими проблемами химической термодинамики твёрдофазных равновесий здесь обсуждаются некоторые специальные вопросы, в частности, криокристаллическое состояние вещества и пластично-кристаллический мезоморфизм.

Третья глава посвящена структурной химии кристаллических фаз. Основное внимание в ней уделено преемственности кристаллических структур, предопределяющей ход топохимического процесса и его результат. Кристаллохимические факторы по своему влиянию сопоставимы с термодинамическими, но при этом независимы от них, что существенно расширяет возможности управления твёрдофазным синтезом. Такие возможности рассмотрены для всех трёх типов твёрдофазных реакций – реконструктивных, мероздрических и топотактических. Важное место в третьей главе занимает феномен редких фёдоровских групп, обуславливающий как моноклинную аномалию частотности молекулярных кристаллических структур, так и ретикулярный парадокс в кристаллохимии каркасных структур.

В четвёртой и пятой главах обсуждаются пути активации химических превращений в гетерогенных реакционных смесях. Проанализированы особенности эксергетического анализа таких смесей и бароиндуцированные термохимические эффекты в них. Наиболее важ-

ное практическое значение имеет активация химических реакций в статических полях, в особенности магнитохимические эффекты, возможности использования которых явно недооценены.

В завершающей части книги (шестая и седьмая главы) от фундаментальных закономерностей, обусловленных эффектом регуляризации структуры, мы перейдем к более узким проблемам. В шестой главе будут рассмотрены структурные состояния и структурные трансформации ферроичных фаз, а в седьмой – регуляризация структуры в аморфных системах.

Автор благодарен рецензентам, советы и замечания которых были учтены при подготовке окончательного варианта рукописи.

Глава 1

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

1.1. Регуляризация структуры вещества как фактор фазообразования

Химически идентичные твёрдые продукты, получаемые из одного и того же исходного вещества различными путями (химическим восстановлением, термолизом, фотолизом или радиоллизом), имеют различную морфологию, а именно, могут образовываться как в идиоморфном состоянии, так и в разнообразных ксеноморфных состояниях [1]. Первым шагом в разработке технологии синтеза новых и малоизученных кристаллических соединений является определение механизма соответствующих твёрдофазных реакций [2], но затем получение материала с требуемыми свойствами выходит за рамки синтеза вещества некоторого состава: разработка методики синтеза должна предусматривать оптимизацию его условий, обеспечивающую формирование твёрдого продукта с определённой структурой [3]. На результат химического синтеза способны повлиять даже изменения надмолекулярной организации реакционной среды [4], и недооценка структурного фактора иногда приводит к курьёзным результатам (см., например, [5]).

Конденсированным фазам свойственен эффект регуляризации структуры [6]: при изменении регулярности в строении веществ соразмерно изменяются их структурно-чувствительные свойства, причём изменения свойств обратимы в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Последнее означает, что структурообразующие процессы в реакционной среде и в самих продуктах реакции управляемы. В этом наглядно убеждают фундаментальные исследования в области топохимии кристаллов [7] и богатый практический опыт

твёрдофазной химической инженерии [8], в частности, успехи в разработке эффективных методов получения монокристаллических и композиционных материалов различного функционального назначения [9]–[12], гетероструктур [13], ферритов [14] и т. д.

При оптимизации синтеза молекулярных веществ и прогнозировании их свойств применяют разновидности метода, за которым закрепились аббревиатура QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship) [15]. Для веществ немолекулярного строения аналогичный универсальный подход пока не разработан: у таких веществ эффект регуляризации структуры проявляется не только нелинейно, но и бифуркационно [16].

Регулярность структуры означает наличие у неё характерной закономерной повторяемости в пространственной конфигурации структурных единиц. В кристаллических фазах такая повторяемость обеспечивается наличием в их структурах трансляционного, координационного и ориентационного порядка. Совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии, принято называть фазой системы [17, с. 127]. Это определение позволяет рассматривать изменение регулярности структуры в результате порогового изменения параметров термобарического режима как структурное фазовое превращение. Соответственно, возможны многообразные структурные фазы – модификации вещества, различающиеся проявлениями регулярности его структуры.

Под влиянием внешних воздействий регулярность структуры может видоизменяться (полиморфизм), утрачивать координационную или ориентационную составляющую (мезоморфизм), а при отсутствии трансляционного порядка проявляться в отдельных микрообластях вещества (аморфность). Полиморфизм – наиболее часто наблюдаемое проявление структурного фазообразования. Принято различать конформационный и структурный полиморфизм. Конформационный полиморфизм, обусловленный кристаллизационной стабилизацией молекулярных конформаций, неустойчивых в жидком и парообразном состояниях, представляет собой особую разновидность стереоизомерии [18]–[21] и в последующем затрагиваться не будет. Структурный полиморфизм проявляется в наличии у вещества нескольких модификаций с разной трансляционной, координационной и (или) ориентационной регулярностью. При этом аллотропные формы неметалла не являются структурными фазами из-за разного

числа атомов в молекулах этих форм. отождествление аллотропии и полиморфизма элементов, всё ещё встречающееся в литературе (см., например, [22]), неправомерно. В этом убеждает полиморфизм аллотропных форм углерода – фуллеренов [23].

В большинстве случаев полиморфные превращения энантиотропны (обратимы), но нередко встречаются и монотропные (необратимые) превращения. Последние могут быть сильно заторможены кинетически. В таком случае метастабильная структурная модификация не только способна к неограниченно долгому неизменному существованию в неизменных термодинамических условиях, но и выдерживает весьма значительные вариации этих условий, не испытывая при этом перехода в стабильную модификацию. В геохимии монотропный полиморфизм рассматривается как один из факторов генезиса параморфоз. В химико-технологической практике монотропный полиморфизм существенно затрудняет синтез кристаллических веществ и их последующее применение, так как термодинамический путь перехода кристалла из метастабильной модификации в стабильную невоспроизводим. Величина температуры (или давления), при достижении которой происходит монотропное превращение, зависит от предыстории исходной метастабильной модификации. Примечательно, что исторически первый полиморфный переход, обнаруженный в 1798 г. М.-Г. Клапротом у карбоната кальция CaCO_3 , является монотропным: при нагревании ромбический арагонит необратимо превращается в тригональный кальцит. Общеизвестны монотропная трансформация алмаза в графит, а также монотропный диморфизм бензофенона (дифенилкетона), ромбическая модификация которого устойчива вплоть до температуры плавления $48\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как лабильная моноклинная модификация с температурой плавления $26\text{ }^\circ\text{C}$ с течением времени необратимо превращается в ромбическую. Более сложный пример проявления монотропии – гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазола [24], обнаруживающий как монотропные, так и энантиотропные превращения.

Полиморфные модификации, имея разные геометрические характеристики соответствующих решёток и (или) особенности расположения структурных единиц в этих решётках, различаются пространственной симметрией своих структур. Полиморфизм свойственен всем кристаллическим веществам, и вариативность полиморфных модификаций столь же многообразна, как и сами кристаллические фазы. Единой общепринятой классификации по-

лиморфизма не существует [25, с. 201], поэтому полиморфные превращения целесообразно формально рассматривать как предельный случай топохимических реакций.

Высшей структурной регулярностью среди реальных веществ обладают особо чистые и совершенные монокристаллы, а также монокристаллы с контролируемой концентрацией и распределением примесей [26, с. 28]. Регулярность структуры таких фаз обеспечивается симметрией межатомных взаимодействий, предопределяющей симметрию расположений атомных центров, т. е. пространственную симметрию структуры. Идеальный кристалл представляет собой результат упорядочения положений атомов операциями группы пространственной симметрии его структуры, а трёхмерно-периодическая кристаллическая решётка тождественна совокупности двумерных решёток, трансляционно инвариантных в третьем измерении. Эта формализация позволила развить гипотезу [27] о соподчинённости структур смежных кристаллических фаз и критеризовать их преемственность при топохимических реакциях [28]: между структурами реагента и продукта топохимической реакции существует закономерная корреляция, если энергия деформации двумерной решётки новой фазы меньше работы образования её трёхмерного зародыша.

Длительное время идеи [27], [28] оставались не востребованными. Взглянуть на них по-новому побудило явление остановки эволюции кристаллитов [29], [30], обусловленное именно упомянутой соподчинённостью кристаллических решёток реагента и продукта топохимической реакции на их квазидвумерной границе. При гетерогенных реакциях рост кристаллитов продукта замедляется и может остановиться, когда, достигнув пороговых размеров, кристаллиты становятся самостоятельной термодинамической фазой [29]. В результате в реакционной системе изменяется «точка равновесия», соответственно изменяются направления самопроизвольно протекающих процессов.

Преимущественное направление структурной эволюции в химической системе определяется принципом минимума структурной диссимметризации [31], в соответствии с которым симметрия структуры вещества стремится к наивысшей из возможных в данных условиях. Однозначно прогнозируются тенденции к повышению симметрии анизотропной структуры при нагреве вещества и к понижению симметрии при изотропном сжатии, когда вызываемая этими воздействиями структурная перестройка происходит в пределах первой коор-

динационной сферы [32], [33, с. 166]. Если же результатом химического процесса либо физического воздействия является полная перестройка первой и второй координационных сфер, то соответствующие структурные изменения описываются кристаллохимической теоремой дисторсии [34] и вытекающими из этой теоремы следствиями [35].

Кристаллизация вещества сопровождается значительными тепловыми эффектами и, следовательно, детерминируется энергетическими барьерами. Совместно с ними действуют кристаллохимические барьеры – ограничения выбора положений структурных единиц в кристаллической решётке, накладываемые пространственной симметрией этой решётки. Именно кристаллохимическими барьерами определяются «структурные предпочтения» кристаллизующихся веществ, проявляющиеся в отчётливо выраженной неравномерности распределения кристаллических структур по группам пространственной симметрии. Эта неравномерность была предсказана ещё в середине прошлого века [36, с. 118–130] и впоследствии легла в основу концепции естественного отбора минеральных видов [37]. Учитывая универсальный характер кристаллохимических барьеров, базовые идеи упомянутой концепции можно распространить на все кристаллизационные процессы и, в частности, на рекристаллизацию. На современном этапе это представляется наиболее плодотворной отправной точкой для решения проблемы преемственности кристаллических структур.

Фундаментальный подход подобного рода позволяет рассчитывать на преодоление разобщённости усилий по изучению проявлений эффекта преемственности структур в химических системах различной природы. Так, в геохимии последовательности формирования минеральных фаз изучаются очень давно, однако универсальные закономерности пока не выявлены. В химии твёрдого тела преемственность структур была в конце прошлого века «открыта заново». Речь идёт об эффекте топохимической памяти [38], подтверждённом как для органических, так и для неорганических кристаллов [39], [40].

Влияние структурной преемственности особенно существенно, если трансформация вещества сопровождается понижением либо повышением симметрии его структуры, традиционно интерпретируемым соответственно как спонтанное упорядочение либо спонтанное разупорядочение. Классическими примерами систем, обнаруживающих такое поведение, служат разнообразные сплавы, ферромагнетики и сегнетоэлектрики. Особый, но уже ставший обыденным случай изменения анизотропии в результате спонтанного упорядочения (разупорядочения) – структурообразование в жидких кристаллах [41], у которых при варь-

ировании температуры наблюдаются не только переходы «изотропная фаза \rightleftharpoons анизотропная фаза», но и переходы между анизотропными модификациями, отличающимися типом регулярности текстур. При этом закономерности влияния типа морфологической регулярности материалов на их термодинамические свойства универсальны: структурное подобие обуславливает соразмерно выраженное подобие термодинамических свойств [42]. Важно подчеркнуть, что обратное утверждение, вообще говоря, неверно: термодинамическое подобие может иметь место у веществ с принципиально различающейся структурной организацией [43].

Структурное подобие материалов имеет принципиальное значение не только для их классификации, но и для выбора путей их синтеза, а также предопределяет практическое применение этих материалов. Ещё сравнительно недавно жидкие кристаллы рассматривались как мезоморфное подобие «обычных» кристаллов, тогда как в настоящее время активно изучаются твёрдые вещества, уподобляемые жидкокристаллическим. Родоначальником семейства таких веществ является гексаборид церия CeB_6 [44] – представитель сильно коррелированных электронных систем, весьма схожий по своим свойствам с нематическими жидкими кристаллами. Электрическим сопротивлением гексаборида церия можно управлять с помощью магнитного поля. Исследование материалов, допускающих подобное управление, в последние годы приобрело особую актуальность. Речь идёт о веществах, проявляющих сильно выраженные магниторезистивные и магнитострикционные свойства [45], магнитопластичность с эффектом магнитной памяти [46] и т. д.

Наличие возможностей управления свойствами вещества однозначно указывает на принципиальную возможность управления процессом с участием данного вещества. Химические процессы в силу своей многофакторности наиболее сложно поддаются такому управлению, тем не менее пути для этого существуют. Обсудим затронутую проблему.

1.2. Индуцированная регуляризация структуры и химический синтез

Главенствующим фактором, прямо или косвенно управляющим всеми трансформациями вещества, является температура. Её повышение интенсифицирует тепловое движение частиц (термическая активация), что в большинстве случаев благоприятствует протеканию

химических процессов, в особенности при твёрдофазном синтезе. Однако термическая активация, как правило, неизбежна, вследствие чего нагрев реакционной смеси может инициировать или усиливать нежелательные побочные процессы [47]. В силу этого обстоятельства всё более актуальной становится нетермическая активация гетерогенных химических реакций посредством механического, электрического, магнитного и тому подобного физического воздействия. Особенно перспективной в настоящее время считается ультразвуковая (сонохимическая) обработка реакционных смесей, как наиболее полно удовлетворяющая принципам «зелёной химии».

Физические воздействия обычно очень легко варьировать. Кроме того, применение специфических воздействий (например, УФ-облучения) способно селективно активировать отдельные компоненты реакционных смесей [48]. Это, в частности, расширяет возможности управления взаимным соотношением компонентов в продуктах осаждения (см. [49]). Благодаря альтернативному нетермическому механизму подвода энергии к реагенту обеспечивается соответствующий альтернативный (фотохимический, сонохимический, механохимический) путь твёрдофазного синтеза, что позволяет эффективно регулировать габитус получаемых кристаллов и их характеристики [50], модифицировать поверхность твёрдой фазы [51] и т. д.

Если воздействие на кристаллическое вещество является полевым, а следовательно, анизотропным, то на результат такого воздействия будет влиять универсальный принцип Кюри [52], согласно которому анизотропное воздействие на систему понижает её симметрию до суперпозиционной. В силу того, что понижение симметрии структуры означает повышение её регулярности, электрическое, магнитное либо деформационное воздействие на вещество вызывает индуцированную регуляризацию его структуры, а именно, имеют место электроиндуцированное, магнитоиндуцированное либо деформационно-индуцированное упорядочение структуры.

Деформационно-индуцированное упорядочение структуры наблюдается при неортогональных деформациях сегнетоэластиков и термоупругих сплавов [53, с. 477–494], но для осуществления такого упорядочения необходим массивный (предпочтительно монокристаллический) образец, что резко ограничивает возможности его применения. Основной практический интерес представляют электроиндуцированное и магнитоиндуцированное упорядочение структуры.

Известно [54], что на протекание реакции и на формирование её продуктов существенно влияют диэлектрические свойства реакцион-

ной среды. Благодаря этому химическим синтезом можно управлять, воздействуя на реакционную смесь электрическим полем [55]. Примечательно, что формально аналогичное управление состоянием реакционной смеси посредством внешнего магнитного поля многие исследователи до сих пор считают принципиально невозможным.

Это убеждение сформировалось под влиянием работ [56], [57], авторы которых пришли к выводу о невозможности значимого магнитного воздействия на объект, не имеющий структурной подсистемы, способной к спонтанному магнитному упорядочению*. Такой вывод явился следствием некорректного истолкования магнитной индукции, предопределяющего ошибки в употреблении магнитных единиц измерения и занижение величины энергии магнитного поля на несколько порядков [59]. Масштаб этого занижения наглядно иллюстрируют примеры, приведённые в обзоре [60].

В конце прошлого века В. В. Свиридов [61] получил прямые экспериментальные доказательства эффективности управления твёрдофазным химическим синтезом посредством внешнего магнитного поля, тем самым продемонстрировав первичный магнитохимический эффект. Два десятилетиями ранее при изучении фотолиза пероксида бензоила и взаимодействия пентафторбензилхлорида с бутиллитием [62, с. 156–170] был обнаружен вторичный магнитохимический эффект – влияние магнитного поля на долевое соотношение продуктов реакции. Результаты [62] послужили отправной точкой для развития спиновой магнитохимии [63], опирающейся на следующую гипотезу: спин-селективные реакции разрешены для тех состояний реагентов, в которых их полный спин одинаков со спином продуктов. Спиновые запреты для химических реакций не абсолютны и не универсальны, так как концепция спиновой селективности применима только к процессам, где продукт возникает в результате рекомбинации синглетных радикальных пар, отвечающих двухатомным молекулам, основное электронное состояние которых является синглетным, а возбуждённое – триплетным [63, с. 3–4]. Если же магнитное взаимодействие в гамма-электронах велико, т. е. сравнимо с их электростатическим взаимодействием, то электронные состояния молекул вообще нельзя классифицировать по полному электронному спину [64, с. 55].

*Убедительным экспериментальным опровержением этого вывода стало обнаружение в высокоразбавленных водных растворах шестидесяти различных веществ молекулярных ансамблей – наноассоциатов, образующихся под действием магнитного поля и меняющих всю совокупность свойств этих растворов [58].

Игнорируя эти ограничения, многие современные исследователи *a priori* провозглашают изучаемые ими магнитохимические процессы проявлениями спинового катализа – стимулирования химических реакций путём магнитоиндуцированного снятия запрета по спину реагентов. При этом часто оказывается затруднительным указать конкретный спиновый эффект, определяющий протекание магнитохимического процесса, в особенности, если состояния частиц со спином заведомо не могут влиять на этот процесс из-за отсутствия таких частиц (полимеры) или из-за слишком быстрой спиновой релаксации (диамагнитные металлы), а также если имеет место спиновая диффузия.

В зависимости от природы объекта омагничивания действие магнитного поля может быть пассивирующим [65], активирующим [66], [67], либо структурообразующим [68]. В этом отношении весьма показательна технология обесшламливания фосфоритовой руды путём её сепарации в магнитном поле [69]. Магнитное воздействие лишено недостатков, свойственных другим полевым воздействиям, – электростатическому (угроза электрического пробоя) и деформационному (габаритный фактор). Благодаря этому магнитное поле может с высокой эффективностью применяться для активации или пассивации компонентов реакционных смесей различной химической природы, тем более, что осуществимо, а в некоторых случаях и весьма плодотворно сочетанное действие разнородных физических воздействий на реакционную смесь [70].

Глава 2

РАВНОВЕСИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

2.1. Постановка задачи

При анализе равновесий и превращений фаз, различающихся своим агрегатным состоянием, внешние и внутрисистемные фазовые границы принято рассматривать как квазидвумерные области локализации скачка плотности. На этой плодотворной формализации основана общепринятая в настоящее время теория агрегатных фазовых равновесий, которая приобрела целостный вид благодаря Г. Тамману [71, с. 26–46], успешно развившему учение Дж. В. Гиббса. Идейная основа этого термодинамического подхода не подвергалась пересмотру даже при предпринятом авторами [72] расширении фазовых равновесий (ФР) на область метастабильных состояний фаз. Однако позднее детальный критический анализ [73] выявил в привычной концепции агрегатных ФР некоторые проблемные места, касающиеся равновесий с участием кристаллической фазы.

При таких равновесиях эффект регуляризации структуры проявляется в том, что кристаллизация переводит вещество из изотропного состояния в анизотропное. Это, в свою очередь, предопределяет отличительные черты всех кристаллизационных процессов, общим свойством которых является их скачкообразный характер, т. е. принципиальная невозможность непрерывной трансформации вещества.

2.2. Однокомпонентные фазовые равновесия

2.2.1. Низкотемпературные состояния

Автор обзора [74] констатировал: несмотря на достигнутый прогресс в развитии экспериментальной техники, при построении фазовых диаграмм опыт может быть проведён только в весьма ограничен-

ном температурном интервале. Дополнительные сложности создаёт отсутствие надёжных теоретических подходов, позволяющих расширить картину фазовых равновесий на неисследованные температурные интервалы, в особенности в область низких температур.

Принято считать, что свойства низкотемпературных состояний вещества определяются квантовыми эффектами. Аналитическое описание этих эффектов требует применения соответствующих модельных представлений. Такие модели крайне специфичны и даже при удачном выборе адекватны лишь очень узкому классу веществ. Это обстоятельство, ограничивающее возможности практического и в особенности технологического применения аналитических выводов квантовой теории, естественным образом повышает значимость альтернативного (корреляционного) описания криокристаллического состояния вещества.

Хорошо известно [75], что достоверная корреляция между изучаемыми величинами – столь же эффективное средство верификации теории, как и достоверный опыт. В низкотемпературной термодинамике основным корреляционным соотношением служит эмпирическое правило, часто называемое законом Грюнайзена [76]. Экспериментально доказано [77], [78], что закон Грюнайзена не выполняется даже при не слишком низкой температуре, а по мере её понижения расхождение с опытом нарастает. Тем не менее правило Грюнайзена широко используется (см., например, [79], [80]), так как альтернативные корреляционные соотношения в термодинамике криокристаллического состояния отсутствуют*.

Чтобы восполнить этот пробел, применим геометрическую формализацию фазовых состояний. Считая, что изменение состояния однокомпонентного вещества с молярной энтропией S и молярным объёмом V определяется варьированием температуры T и давления p , сопоставим множеству возможных состояний этого вещества множества точек термодинамических поверхностей молярной энергии Гиббса $G(T, p)$, молярной энергии Гельмгольца $\phi(T, V)$ и молярной энтальпии $H(S, p)$.

* Авторы [81] декларировали установление термодинамических корреляций для низкотемпературных систем, не смущаясь тем, что их соотношения выведены из эмпирического правила Копа–Неймана, заведомо неприменимого при низких температурах.

Полная (гауссова) кривизна K_G поверхности $G(T, p)$ выражается равенством

$$K^{(G)} = \frac{D^{(G)}}{(1 + S^2 + V^2)^2}, \quad (2.1)$$

где

$$D^{(G)} = \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha V^\circ \\ \alpha V^\circ & \beta V^\circ \end{vmatrix} \geq 0. \quad (2.2)$$

Здесь $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ – изобарная теплоёмкость; $\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ – коэффициент объёмного теплового расширения; $\beta = -\frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ – объёмная сжимаемость; S – молярная энтропия; V – молярный объём фазы вещества; V° – молярный объём при стандартных условиях. Для упрощения записи все задействованные величины подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в некоторой реперной (например, тройной) точке фазовой диаграммы вещества.

Очевидно, что

$$K^{(G)} \Big|_{D^{(G)}=0} = 0; \quad K^{(G)} \Big|_{D^{(G)}>0} > 0,$$

или, что то же,

$$K^{(G)} \Big|_{T=0} = 0; \quad K^{(G)} \Big|_{T>0} > 0. \quad (2.3)$$

Соотношения (2.3) указывают на то, что при $T > 0$ поверхность молярной энергии Гиббса термодинамически равновесной фазы образована эллиптическими точками (отмеченную важную особенность мы будем неоднократно использовать в дальнейшем). Помимо этого из (2.3) следует, что

$$K^{(G)} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

т. е.

$$\frac{C_p \beta}{V^\circ T \alpha^2} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1. \quad (2.4)$$

Соотношение (2.4) проясняет причину расхождений экспериментальных измерений с эмпирическим правилом Грюнайзена:

$$\frac{C_V \beta}{\alpha V} \approx \text{const}, \quad (2.5)$$

где C_V – изохорная теплоёмкость. В самом деле, на каждой из термодинамических поверхностей можно указать хотя бы одну 0-точку – точку, изображающую состояние моля вещества при $T = 0$. Наклон касательных плоскостей поверхности $G(T, p)$ определяют величины молярной энтропии $S = -(\partial G/\partial T)_p$ и молярного объёма $V = (\partial G/\partial p)_T$. С учётом этого 0-точка поверхности $G(T, p)$ лежит в плоскости $T = 0$, которая, однако, не может быть касательной плоскостью этой поверхности: противное означало бы, что при $T = 0$ вещество не имеет определённого объёма. Следовательно,

$$\left| \lim_{T \rightarrow 0} S \right| < \infty.$$

Тогда из равенств $\phi = U - TS$, $G = H - TS$ получаем: при $T \rightarrow 0$

$$\phi \rightarrow U; \quad G \rightarrow H, \quad (2.6)$$

где U – молярная внутренняя энергия. Так как $C_p \geq C_V \geq 0$ при $T \geq 0$, сечения поверхностей $\phi(T, V)$, $U(T, V)$, $G(T, p)$ и $H(T, p)$ плоскостями, параллельными оси T , имеют одно и то же направление выпуклости. На этом основании вместо (2.6) можно записать: при $T \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.7)$$

Из (2.7) вытекают равенства

$$-\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0,$$

которые можно привести к виду

$$S|_{T=0} = C_V|_{T=0} = C_p|_{T=0} = 0; \quad (2.8)$$

$$\alpha|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (2.9)$$

Из (2.4), (2.8) следует, что для выполнения правила Грюнайзена (2.5) должно выполняться равенство $V = V^\circ \alpha T$, в силу (2.9) приводящее к заведомо бессмысленному результату $V|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$.

Чтобы установить истинный характер низкотемпературных корреляций термодинамических величин, рассмотрим поверхности $\phi(T, V)$, $H(S, p)$ и соотнесём с ними вспомогательные величины

$$\gamma_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad \gamma_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T. \quad (2.10)$$

В силу равенств $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$; $p = -(\partial\phi/\partial V)_T$ величина γ_S определяет траекторию на цилиндрической поверхности $\phi(T, V)$, образующая которой в точках этой траектории имеет заданный наклон к оси T (требование $S = \text{const}$) и к оси V (требование $p = \text{const}$). Аналогично, в силу равенств $V = (\partial H/\partial p)_S$, $T = (\partial H/\partial S)_p$ величина γ_V определяет траекторию на цилиндрической поверхности $H(S, p)$, образующая которой в точках этой траектории имеет заданный наклон к оси p (требование $V = \text{const}$) и к оси S (требование $T = \text{const}$).

Полные кривизны поверхностей $\phi(T, V)$ и $H(S, p)$ выражаются равенствами:

$$K_\phi = \frac{D_\phi}{(1 + S^2 + p^2)^2}, \quad K_H = \frac{D_H}{(1 + T^2 + V^2)^2},$$

где

$$D_\phi = \begin{vmatrix} \frac{C_V}{T} & \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V & \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \end{vmatrix}, \quad D_H = \begin{vmatrix} \frac{T}{C_p} & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \end{vmatrix}.$$

Нетрудно убедиться, что при $T > 0$

$$K_\phi < 0, \quad K_H < 0.$$

Следовательно, $\phi(T, V)$ и $H(S, p)$ суть поверхности гиперболического типа. Поскольку вышеупомянутые траектории, определяемые параметрами γ_S и γ_V , одновременно принадлежат цилиндрическим поверхностям, т. е. поверхностям нулевой полной кривизны ($K = 0$),

при $T > 0$ имеем:

$$\gamma_S = \text{const}, \quad \gamma_V = \text{const}. \quad (2.11)$$

Воспользовавшись тем, что при $T \geq 0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \equiv 0,$$

из формального равенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$$

при $T > 0$ вместо (2.11) получим:

$$\gamma_S = \gamma_V = \gamma = \text{const}. \quad (2.12)$$

Из (2.10) и (2.12) вытекает, что при $T > 0$

$$V = \gamma S + V_0, \quad (2.13)$$

где $V_0 = V|_{T=0}$. Ещё более существенным следствием равенства (2.12) является то, что ввиду соотношений

$$\frac{\alpha T}{C_p} = \frac{\gamma}{V^\circ}, \quad (2.14)$$

$$\frac{\beta}{\alpha} = \gamma \quad (2.15)$$

температурные зависимости приведённой изобарной теплоёмкости C_p/T , коэффициента объёмного теплового расширения α и объёмной сжимаемости β совпадают с точностью до постоянного множителя, а предельное соотношение (2.4) заменяется равенством

$$\frac{C_p \beta}{V^\circ T \alpha^2} = 1, \quad (2.16)$$

которое также можно записать в виде

$$\beta = \frac{\gamma^2 C_p}{V^\circ T}. \quad (2.17)$$

Из (2.14), (2.15), (2.17) следует, что взаимосвязь величин C_p/T , α и β – именно прямая пропорциональность, а не асимптотическая линейная зависимость. Чтобы продемонстрировать это наиболее убедительно, измеренные температурные зависимости названных величин должны быть сопоставлены в интервале $0 \leq T < \bar{T}$, для которого верхней границей \bar{T} служит точка наиболее низкотемпературного фазового превращения вещества. Подавляющее большинство веществ обнаруживает множественный низкотемпературный полиморфизм, вследствие которого $\bar{T} \sim 5 - 10$ К [82]. Для того, чтобы интервал $[0; \bar{T}]$ непрерывного изменения анализируемых величин охватывал, по крайней мере, десятки кельвин, в качестве объектов анализа были выбраны азот, ртуть и инертные газы.

На рис. 2.1 на плоскость нанесены точки, координатами которых служили заимствованные из работ [83]–[88] значения α и C_p/T , взятые при одной и той же температуре. На рис. 2.2 выполнено аналогичное сопоставление значений α и β , взятых из работ [84]–[91]. Ограниченный объём данных о низкотемпературном поведении величины β не позволил отобразить зависимость $\beta(\alpha)$ в области $T < 2$ К. Тем не менее ожидаемая прямая пропорциональность величин C_p/T , α и β подтвердилась вполне наглядно.

Равенства (2.12)–(2.17), выражающие общие свойства однокомпонентного вещества, можно использовать для оценки, анализа и прогнозирования результатов измерения термодинамических характеристик в труднодоступных температурных областях, в том числе в области фазовых переходов.

Если вещество испытывает фазовое превращение, то линия ФР (λ -линия) в применяемой здесь геометрической формализации отобразится кривой пересечения поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ энергий Гиббса граничащих фаз, а проекция λ -линии на (T, p) -плоскость, далее называемая $\bar{\lambda}$ -линией, окажется линией фазовой диаграммы $T_\lambda(p_\lambda)$. При полиморфных превращениях криокристаллов часто отмечается непрерывность фазового перехода [82] – отсутствие теплового эффекта (т. е. скачка молярной энтропии) и скачка молярного объёма:

$$\begin{aligned} G'(T_\lambda, p_\lambda) &= G''(T_\lambda, p_\lambda); & S'(T_\lambda, p_\lambda) &= S''(T_\lambda, p_\lambda); \\ V'(T_\lambda, p_\lambda) &= V''(T_\lambda, p_\lambda). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Здесь и далее мы различаем характеристики граничащих фаз одним и двумя штрихами, а нижний индекс λ относит соответствующие величины к точке ФР.

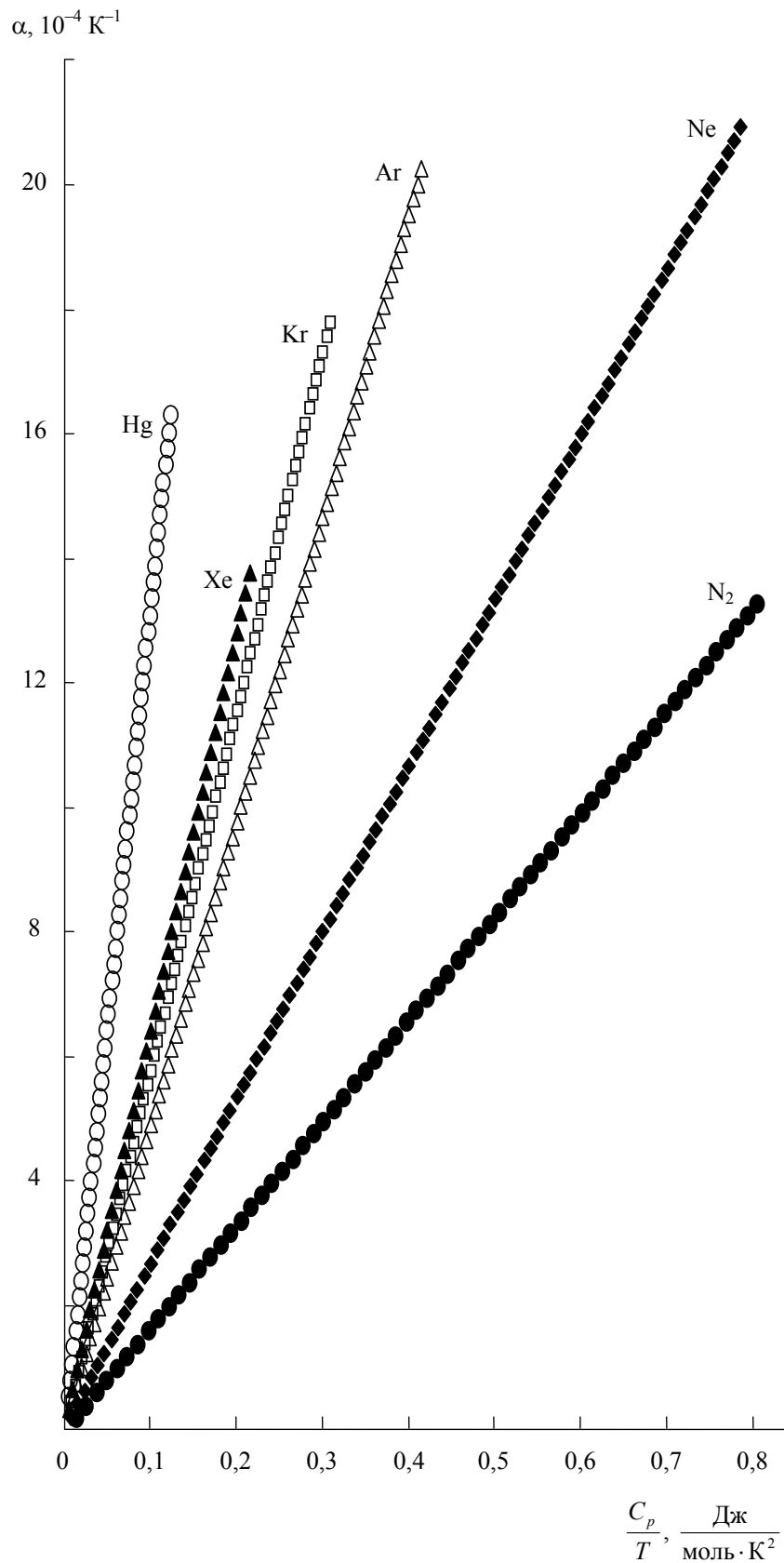


Рис. 2.1. Взаимосвязь приведённой изобарной теплоёмкости и коэффициента объёмного теплового расширения кристаллов простых веществ

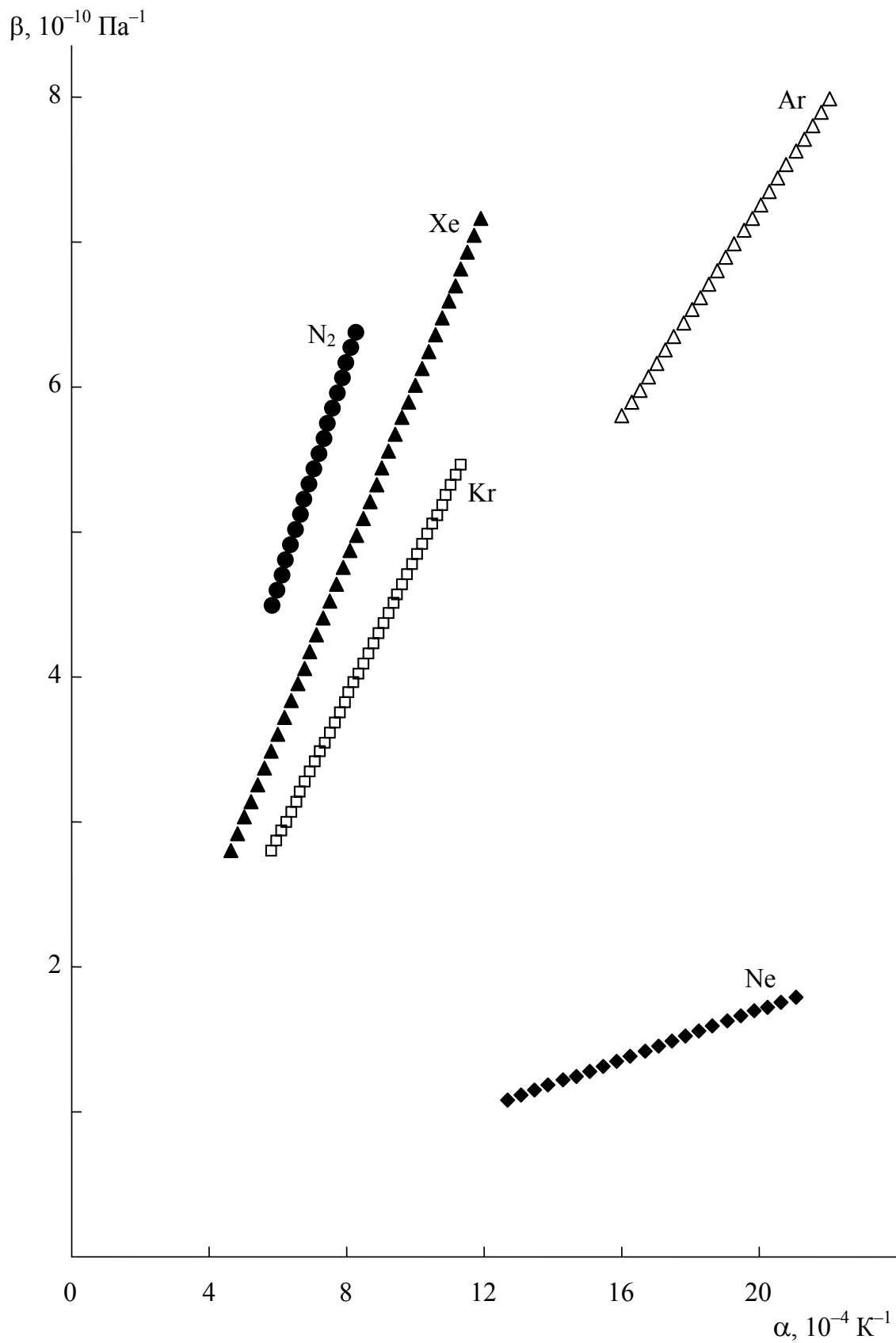


Рис. 2.2. Взаимосвязь коэффициента объёмного теплового расширения и объёмной сжимаемости криокисталлов простых веществ

Равенства (2.18) указывают, что в каждой точке λ -линии существует перпендикулярное оси G асимптотическое направление фазового перехода. Это означает (см. [92]), что λ -линия непрерывного фазового перехода образована параболическими точками и является геодезической линией, лежащей в плоскости, параллельной оси G . Следовательно, при непрерывных фазовых переходах $\bar{\lambda}$ -линия $T_\lambda(p_\lambda)$ – прямая:

$$dT_\lambda/dp_\lambda = \text{const.}$$

Поскольку при непрерывном фазовом переходе молярные объёмы и молярные энтропии граничащих фаз совпадают, в точках λ -линии такого перехода выполняется равенство (2.12). Следовательно, при непрерывных фазовых переходах

$$\frac{dT_\lambda}{dp_\lambda} = \gamma, \quad (2.19)$$

т. е. $\bar{\lambda}$ -линия непрерывного перехода есть прямая:

$$T_\lambda(p) = T_0 + \gamma(p - p_0), \quad (2.20)$$

где (T_0, p_0) – координаты реперной точки $\bar{\lambda}$ -линии.

Равенство (2.19) облегчает экспериментальное определение величины γ , входящей в соотношения (2.13)–(2.17), и тем самым расширяет возможности практического применения этих соотношений. В качестве иллюстрации на рис. 2.3 приведена температурная зависимость $\beta(T)$ объёмной сжимаемости метана CH_4 . Криокристаллам метана свойственно весьма сложное термодинамическое поведение [93]; его низкотемпературная сжимаемость до настоящего времени не измерялась. Представленная зависимость $\beta(T)$ рассчитана нами по формуле (2.15) при $\gamma = 38 \text{ К/ГПа}$ [94] с использованием результатов измерения теплового расширения криокристалла метана [84].

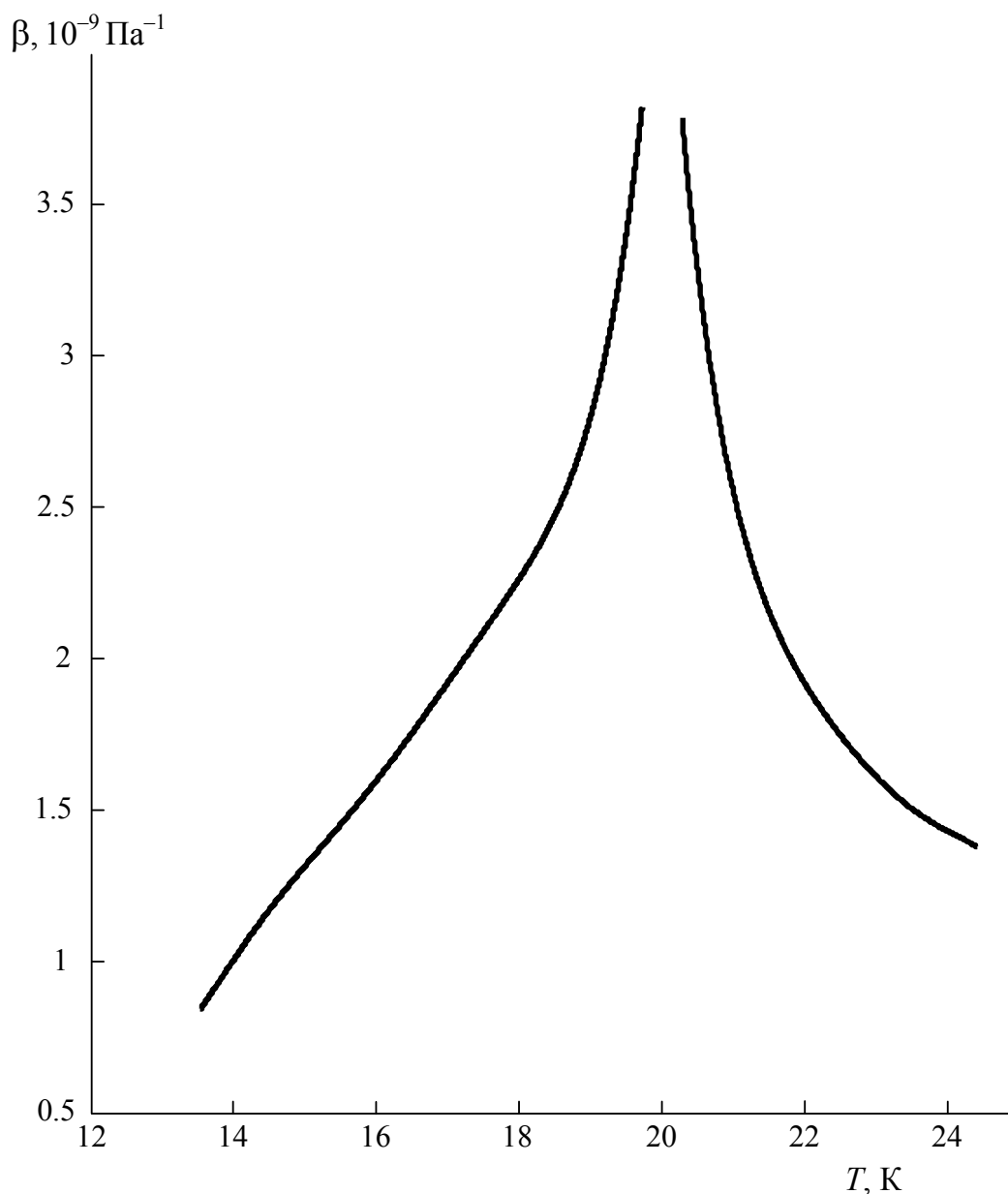


Рис. 2.3. Температурная зависимость объёмной сжимаемости криоцисталла метана

2.2.2. Равновесия «кристалл – пар» и «кристалл – жидкость»

Условимся о классификации фазовых переходов (ФП). Следуя П. Эренфесту [95], будем относить к ФП N -го рода фазовое превращение, при котором непрерывны все частные производные энергии Гиббса до $(N - 1)$ -го порядка включительно. Так как при нечётном порядке касания поверхности не пересекаются [92], поверхности $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ должны иметь в λ -точке касание чётного порядка,

т. е. должно существовать такое натуральное число n , что в точке ФП совпадают все частные производные энергий Гиббса обеих фаз до $2n$ -го порядка включительно. Таким образом, между термодинамически равновесными фазами возможны переходы только нечётного рода:

$$N = 2n + 1; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.21)$$

При $N \geq 5$ граничащие фазы различаются свойствами, соответствующими эффектам высших порядков. На опыте в точке такого ФП можно обнаружить лишь экстремумы (обычно максимумы) зависимостей характеристик вещества от температуры и давления, причём эти экстремумы тем более размыты, чем больше N [96]. По этой причине ФП пятого и более высокого рода относят к размытым переходам [97].

При ФР III рода и соответствующих им непрерывных ФП имеет место совпадение первых и вторых производных молярной энергии Гиббса [см. равенства (2.18)], вследствие чего равновесие фаз – безразличное. Геометрически это проявляется в существовании в каждой точке λ -линии III рода асимптотического направления ФП и в конечном итоге обуславливает нолевую кривизну $\bar{\lambda}$ -линии III рода [уравнение (2.20)]. То же верно для ФР высшего рода ($N \geq 5$).

При ФР I рода взаимное расположение поверхностей $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ соответствует касанию нолевого порядка, поэтому кривая пересечения этих поверхностей – λ -линия – имеет те же свойства, что и любая иная их линия. Указанное означает, что λ -линия I рода образована эллиптическими точками [см. (2.3)]. По этой причине $\bar{\lambda}$ -линия I рода, во-первых, не может пересекаться своими касательными, т. е. не может иметь точек перегиба, а во-вторых, не может быть прямой.

Первая часть данного утверждения – прямое следствие того факта, что образованная эллиптическими точками поверхность целиком располагается по одну сторону от любой своей касательной плоскости*. Чтобы доказать вторую часть утверждения, допустим противное: $\bar{\lambda}$ -линия I рода – прямая [ср. (2.20)]. Тогда соответствующая λ -линия такого ФР обладает нулевым кручением и располагается в плоскости, перпендикулярной (T, p) -плоскости, так что семейство плоскостей, касающихся поверхности $G(T, p)$ в её λ -точках, вырождается в однопараметрическое. На λ -линии I рода такое вырождение

* Автор [98], претендовавший на обнаружение «новых» видов ФП, не учёл эти чисто геометрические особенности, что привело его к нагромождению термодинамически бессмысленных выводов.

невозможно в силу эллиптичности точек этой линии. Следовательно, $\bar{\lambda}$ -линия I рода не может быть прямой.

Отмеченная закономерность имеет важное практическое значение. Обозначим $\Delta S = S'_\lambda - S''_\lambda$, $\Delta V = V'_\lambda - V''_\lambda$. В силу (2.8) $\Delta S|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$, поэтому из уравнения Клапейрона–Клаузиуса вытекает, что

$$\left. \frac{dp_\lambda}{dT_\lambda} \right|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

т. е. при $T = 0$ касательная $\bar{\lambda}$ -линии параллельна оси T . Эллиптичность точек поверхности $G(T, p)$ обуславливает отсутствие у функций $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$ экстремумов и точек перегиба. В свою очередь, монотонность функций $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$, во-первых, обеспечивает существование такого значения $T_\lambda = T_\lambda^0$, что

$$\lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta S = 0 \quad \text{либо} \quad \lim_{T_\lambda \rightarrow T_\lambda^0} \Delta V = 0,$$

а во-вторых, означает, что на $\bar{\lambda}$ -линии величины ΔS и ΔV могут изменять свой знак не более одного раза.

При ФР «кристалл – пар» эти величины вообще не могут изменять свой знак, поэтому $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – пар» монотонна. Её предельные точки, соответствующие значениям $\Delta S = 0$ (изоэнтروпийная $\lambda^{(0)}$ -точка) и $\Delta V = 0$ (изохорная $\lambda^{(0)}$ -точка), являются точками прекращения ФР. В самом деле, достигнув нуля, $\Delta S(T_\lambda)$ и $\Delta V(T_\lambda)$ не могут приобрести на отрезке кривой $T_\lambda(p_\lambda)$ за $\lambda^{(0)}$ -точкой противоположный знак или остаться равными нулю: такой отрезок $\bar{\lambda}$ -линии не имеет физико-химического смысла. Наряду с этим на том же участке $\bar{\lambda}$ -линии величина ΔS или ΔV не может сохранить знак: это означало бы, что в $\lambda^{(0)}$ -точке зависимость $\Delta S(T_\lambda)$ или $\Delta V(T_\lambda)$ имеет минимум.

В отличие от $\bar{\lambda}$ -линии ФР «кристалл – пар» $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – жидкость» может быть (и нередко бывает) немонотонной. Исходя из этого, при рассмотрении ФР «кристалл – жидкость» целесообразно учитывать величину $\Gamma_T = d^2(\ln T_\lambda)/dp^2$ выпуклости линии $T_\lambda(p)$ в рассматриваемой точке.

В общем случае

$$\Gamma_T = \frac{\Delta V(T_\lambda \cdot V^\circ \cdot \Delta\alpha - \Delta V)}{\Theta^2} - \frac{V^\circ \cdot \Delta\beta}{\Theta}, \quad (2.22)$$

где Θ – молярная теплота ФП. Количественная характеристика выпуклости $\bar{\lambda}$ -линии тем более оправдана, что $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – жидкость» может иметь экстремум – T -экстремум по терминологии [99]. Точка T -экстремума есть изохорная точка этой линии ($\Delta V = 0$), поэтому в точке T -экстремума уравнение (2.22) принимает вид

$$\Gamma_T = -V^\circ \frac{\Delta\beta}{\Theta}. \quad (2.23)$$

В исключительном случае, когда на фазовой диаграмме вещества отсутствует линия возгонки, $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – жидкость» ограничена двумя изохорными точками, а её изоэнтروпийная точка есть точка p -экстремума – экстремума зависимости $p_\lambda(T)$. Выпуклость кривой $p_\lambda(T)$ характеризует величина

$$\Gamma_p = \frac{d^2 p_\lambda}{dT^2} = \frac{V^\circ \Theta \cdot \Delta\beta + \Delta V \cdot \Delta C_p}{T(\Delta V)^2}. \quad (2.24)$$

В точке p -экстремума $\Theta = 0$, а выпуклость кривой $p_\lambda(T)$ определяется выражением

$$\Gamma_p = \frac{\Delta C_p}{T \cdot \Delta V}, \quad (2.25)$$

однако p -экстремум встречается на фазовых диаграммах очень редко. Существование такой точки достоверно установлено у шести веществ, перечисленных в табл. 2.1, там же указаны координаты их p -экстремумов.

Таблица 2.1

Координаты p -экстремума

Вещество	p_λ , ГПа	T , К
^3He [100]	$2,931 \cdot 10^{-3}$	0,315
^4He [101]	$2,533 \cdot 10^{-3}$	0,77
NaClO_4 [102]	3,18	398
Mn_3O_4 [103]	4,7	1060
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$ [104]	0,17	123,7
$(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$ [105]	0,1	107,1

В отличие от p -экстремума T -экстремум встречается весьма часто и, как правило, это максимум. Среди веществ, на фазовых диа-

граммах которых имеется T -экстремум, выделяются щелочные металлы, у которых, вероятно, каждая полиморфная модификация имеет на линии плавления T -максимум. Положения двух T -максимумов на фазовых диаграммах рубидия и цезия установлены достоверно [106]. На фазовой диаграмме калия пока удалось установить положение только одного его T -максимума; другой T -максимум, по-видимому, располагается в области давлений $p > 30$ ГПа. Положение второго (низкотемпературного) T -максимума на фазовой диаграмме натрия нуждается в уточнении [107].

В общем случае $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – жидкость», начинающаяся в тройной точке, ограничена изоэнтروпийной точкой, которая является точкой прекращения этого ФР (рис. 2.4). Равенство $\Delta S = 0$ означает, что в изоэнтропийной точке вырождаются структурные различия между кристаллом и жидкостью, т. е. область за этой точкой есть область аморфизации. Наглядной иллюстрацией к сказанному могут служить фазовые диаграммы диоксида кремния SiO_2 , селена и фосфора [108]. По мере развития техники высоких давлений следует ожидать обнаружение изоэнтропийных точек прекращения на кривых плавления других веществ.

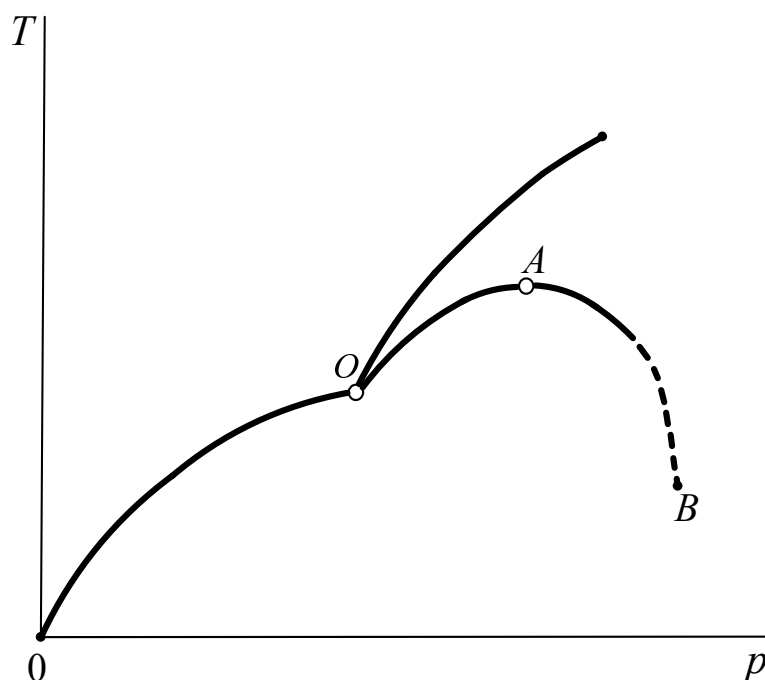


Рис. 2.4. Характеристические точки агрегатных фазовых равновесий:
 O – тройная точка; A – изохорная точка; B – изоэнтропийная точка

Среди эффектов, обусловленных различием плотности смежных фаз, особое место занимает изотопное фракционирование – разделение лёгких и тяжёлых изотопов при спиноподальном распаде конденсированного вещества. В геохимии такое фракционирование обуславливает эффект Чердынцева–Чалова, а в химической технологии явление изотопного фракционирования позволяет получать тяжёлую воду D_2O .

Характеристики H_2O и D_2O будем различать нижними индексами H и D соответственно. Коэффициент изотопного фракционирования, т. е. относительное обогащение фазы изотопом, тем выше, чем больше различие подвижностей этого изотопа в граничащих фазах. Так, в системе «вода – лёд» коэффициент изотопного фракционирования дейтерия $\delta_D = 1,0208$, а в системе «вода – пар» $\delta_D = 1,0281$. Пользуясь тем, что давление \hat{p}_D насыщенного пара D_2O меньше давления \hat{p}_H насыщенного пара H_2O , в настоящее время D_2O получают ректификацией природной воды при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ и давлении $0,02\text{--}0,03$ МПа с накоплением дейтериевого продукта в остатке перегонки [109]. Между тем в системе «лёд – пар» $\delta_D \geq 1,1146$ [110], поэтому более целесообразно сублимационно-десублимационное получение D_2O , а именно возгонка природного льда при температуре $T = T_1$ и давлении $p = p_1 < \hat{p}_D < \hat{p}_H$ с последующим осаждением возгона при температуре $T_2 < T_1$ и том же давлении.

Пусть \hat{T} – температура насыщенного пара, \hat{p} – давление его насыщения при этой температуре*. Для заданной температуры $T' = \hat{T}$ всегда $\hat{p}_D(T') < \hat{p}_H(T')$, поэтому при температуре $T = T_1$ и давлении $p = p_1 < \hat{p}_D(T_1)$ одновременно возгоняются H_2O и D_2O . С другой стороны, при заданном давлении $p' = \hat{p}$ всегда $\hat{T}_H(p') < \hat{T}_D(p')$. Вследствие этого десублимация возгона при неизменном давлении $p = p_1$ и температуре T_2 , пониженной по сравнению с температурой T_1 начальной стадии процесса в соответствии с требованием

$$\hat{T}_H(p_1) < T_2 < \hat{T}_D(p_1) < T_1,$$

* Авторы [111] пытались выделить D_2O сублимацией замороженной воды, произвольно понижая температуру и давление. Из-за такого игнорирования однозначной взаимосвязи величин \hat{T} и \hat{p} эффективность изотопного разделения в опытах [111] оказалась крайне низкой и даже имела место инверсия обогащения ($\delta_D < 1$).

обеспечивает осаждение высокообогащённого твёрдого концентрата оксида дейтерия.

Соблюдение вышеуказанных термобарических режимов сублимации и десублимации является основным условием, помимо которого важны ещё два фактора. Во-первых, за счёт проведения изотопного разделения при температуре $T < 273$ К подавляется изотопный обмен – нежелательное связывание дейтерия молекулами полутяжёлой воды HDO, температура кипения которой близка к температуре кипения H₂O (см. [109]). Во-вторых, в качестве сырья целесообразно использовать не просто замороженную природную воду, а именно природный лёд: известно [112], что донный лёд пресноводных водоёмов, десублимационные пещерные льды Якутии и внутриводный морской лёд Арктики – естественные накопители оксида дейтерия.

Природные условия Арктики примечательны не только наличием льда, обогащённого дейтерием в силу законов гляциологии, но возможностью целенаправленно осуществлять такое обогащение. Если удельная скорость отвода тепла от замораживаемой воды немного меньше удельной скорости её затвердевания, то выделение скрытой теплоты кристаллизации вызывает частичное таяние льда. При атмосферном давлении D₂O плавится при +3,81 °С, поэтому в окрестности 0 °С в первую очередь расплавится H₂O, а D₂O задержится в твёрдом ледяном остатке. Важно, что этот ледяной остаток, имеющий более высокую плотность по сравнению с H₂O, накапливает весь дейтерий (в форме D₂O и в форме HDO), поскольку у HDO температура плавления ≈3,8 °С, т. е. очень близка к температуре плавления D₂O.

В природе описанная сепарация происходит при образовании внутриводного морского льда, располагающегося между надводной частью льдин и морской водой, а также при образовании донного льда в пресноводных водоёмах [112]. На незамерзающих участках быстрых северных рек донный лёд образуется ежегодно, и условия его образования хорошо известны [113]. С учётом этого промышленное тяжёловодное обогащение льда путём кристаллизационного сепарирования не представляет затруднений.

При ФР «кристалл – пар» во всей области существования твёрдой фазы $V' < V''$, поэтому линия возгонки заканчивается в тройной точке, не достигая изохорной точки прекращения. Тем не менее изохорная точка прекращения линии ФР «кристалл – пар» не является чисто гипотетической: оценка её положения представляет вполне определённый практический интерес.

В самом деле, поскольку $\bar{\lambda}$ -линия ФР «кристалл – пар» монотонна, экстраполированная за тройную точку изохорная точка прекращения этого ФР находится в области однофазного состояния жидкости. Окружность изохорной точки характеризуется предельным сближением величин молярных объёмов кристаллической и паровой фаз ($V' \approx V''$), поэтому соответствующие состояния вещества можно назвать парокристаллическими или газокристаллическими. Чаще кристаллы, находящиеся в этом состоянии, называют пластичными, так как они не способны сохранять форму и даже оплывают под тяжестью собственного веса. Результаты экспериментальных исследований пластичных кристаллов свидетельствуют о возможности их эффективного практического применения [114], [115]. К пластично-кристаллическим веществам относятся, в частности, адамантан, пентаэритритол, *d*-камфора, неопентилгликоль, ферроценкарбальдегид, норборнан и норборнадиен, циклопентан, циклогексан и их производные [116]–[119]. Обсудим их.

2.3. Пластично-кристаллический мезоморфизм

У минеральных веществ координационный и ориентационный порядки исчезают при одной и той температуре – в точке плавления. Органические кристаллы нередко обнаруживают более сложное поведение.

Известны целые классы органических веществ, которые при непрерывном нагревании переходят из кристаллического в промежуточное – мезоморфное – состояние и лишь затем образуют изотропный расплав. Переход «кристалл – мезоморфная фаза – расплав» обратим, а область мезоморфизма имеет чёткие и однозначно воспроизводимые температурные границы, что и отличает мезоморфные фазы от аморфных (стёкла и т. п.).

Пусть при температуре T_c происходит координационное плавление (потеря координационного порядка), а при нагревании до температуры T_λ – ориентационное плавление (исчезновение ориентационного порядка). При $T_c < T < T_\lambda$ вещество находится в жидкокристаллическом состоянии. Здесь рассматривается альтернативный – пластичнокристаллический – мезоморфизм, реализующийся при $T_\lambda < T < T_c$. В этом случае при температуре T ниже порогового значения T_λ устойчива непластичная оптически анизотропная модификация («жёсткий» молекулярный кристалл), а при $T_\lambda < T < T_c$ наблюдается пластичная модификация того же кристалла, обладающая оп-

тической изотропией. Столь сильно выраженное различие оптических свойств структурных модификаций обусловлено различием конформационного состава этих модификаций [120]. Вместе с тем способность образовывать пластичные мезоморфные фазы не находится в прямой зависимости от особенностей молекулярного строения «жёсткой» фазы [121]. В свете указанного в завершающей части предыдущего раздела мы полагаем, что одним из решающих факторов пластично-кристаллического мезоморфизма является близость области таких состояний к изохорной точке прекращения линии возгонки.

Предпосылкой перехода в пластично-кристаллическое состояние служит критическое изменение ротационной активности молекул, центры масс которых при этом переходе остаются закреплёнными в узлах кристаллической решётки [121], [122]. Исходя из этого, критерием перехода в пластично-кристаллическое состояние может служить неравенство

$$N_d > N_r, \quad (2.26)$$

где N_d – число «дефектных» положений молекул в решётке (ориентации молекул в этих положениях произвольны, так как молекулы ротационно активны); N_r – число «регулярных» положений молекул в решётке (ориентации молекул в этих положениях трансляционно-инвариантны). В роли параметра перехода «непластичная модификация – пластичная модификация» будем использовать безразмерную величину

$$q = \frac{N}{N_d - N_r}, \quad (2.27)$$

где $N = N_d + N_r$.

Параметр q позволяет количественно охарактеризовать пластификацию – термоиндуцированную трансформацию оптически анизотропного органического кристалла в оптически изотропный (рис. 2.5). При достаточно низких температурах ротационная активность молекул заведомо низка ($N_d \ll N_r$), а непластичная фаза предельно устойчива: $q \rightarrow -1$. С ростом температуры число N_d возрастает, что повышает неустойчивость структуры непластичной фазы (увеличивается абсолютное значение параметра q), но до тех пор, пока $N_d < N_r$, оптическая изотропия не проявляется ($q < 0$). По мере того, как $N_d \rightarrow N_r$ при $T \rightarrow T_\lambda$, неустойчивость структуры непластичной фазы предельно повышается ($q \rightarrow -\infty$), что становится предпосылкой для

скачкообразного перехода в пластичную фазу, обладающую оптической изотропией ($q > 0$).

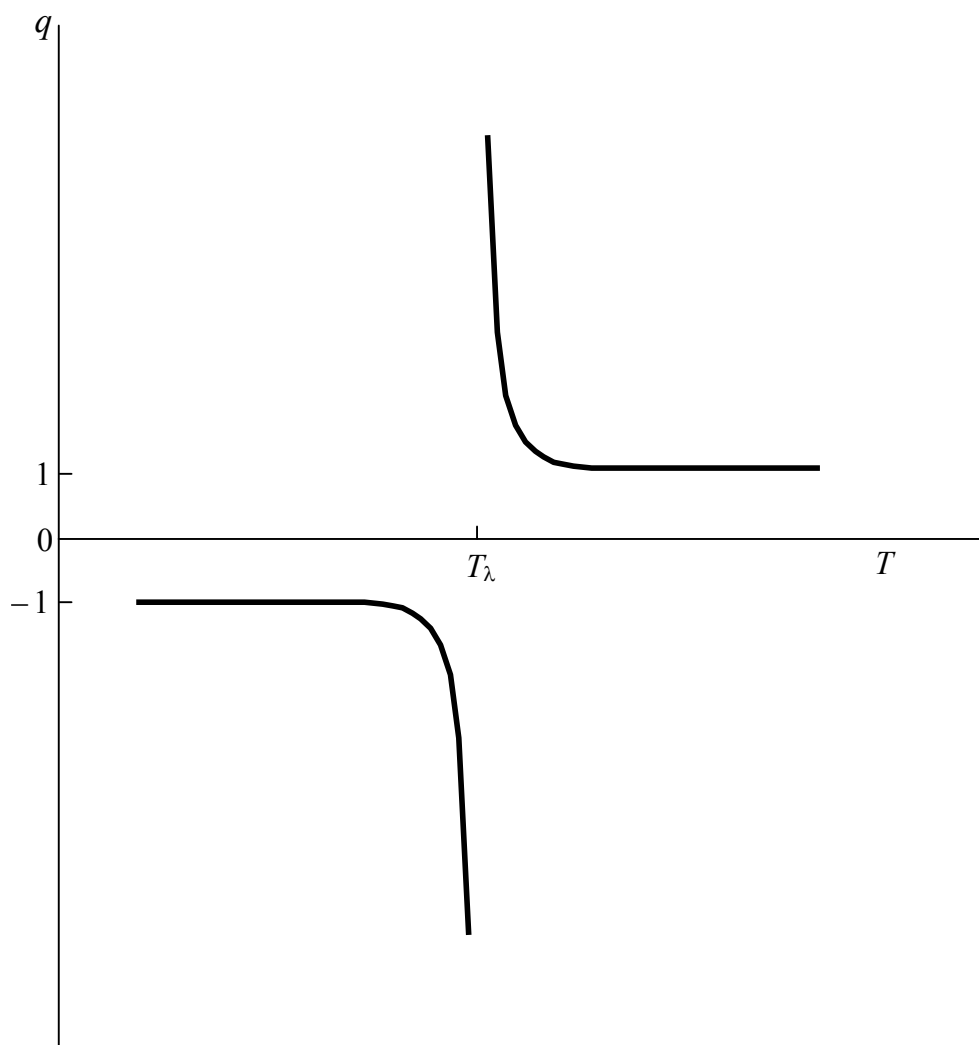


Рис. 2.5. Общий вид температурной зависимости параметра перехода «непластичная модификация – пластичная модификация»

Ротационно-активные молекулы находятся в газоподобном состоянии, совершая дискретные («прыжковые») вращения в точках фиксации центров их масс, тогда как общее вращение молекул в пластических кристаллах заторможено [114], [122]. Это означает, что коллектив N_d молекул «энергетически обособлен» от остальной части образца вещества, содержащей N_r молекул. Такая обособленность подсистемы N_d ротационно-активных молекул в термодинамически равновесном кристалле из $N = N_d + N_r$ молекул, во-первых, позволяет воспользоваться соотношением Больцмана

$$\frac{N_d}{N_r} = e^{-\frac{w}{k_B T}}, \quad (2.28)$$

где w – изменение энергии молекулы при её переходе из регулярного положения в дефектное положение, а во-вторых, указывает на то, что величина w не зависит от p . Из соотношений (2.26) и (2.28) следует, что

$$w|_{T < T_\lambda} > 0; \quad w|_{T = T_\lambda} = 0; \quad w|_{T > T_\lambda} < 0, \quad (2.29)$$

поэтому с учётом (2.29) полагаем:

$$w = 2\zeta k_B (T_\lambda - T), \quad (2.30)$$

где ζ – безразмерная положительная константа. Подставив (2.30) в вытекающее из (2.27) равенство

$$q = \left(\frac{N_d}{N_r} + 1 \right) / \left(\frac{N_d}{N_r} - 1 \right) \quad (2.31)$$

и воспользовавшись соотношением (2.28), вместо (2.31) получим:

$$q = -\coth(\zeta\theta), \quad (2.32)$$

где

$$\theta = \frac{T_\lambda}{T} - 1.$$

Если состояние упорядочивающейся (разупорядочивающейся) системы характеризует параметр \tilde{q} , определяющий некоторое её свойство, приобретаемое либо утрачиваемое ею при структурном превращении, то заданным значениям температуры T и давления p соответствует значение $\tilde{q} = \tilde{q}'$, для которого

$$\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{q}} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q} = \tilde{q}'} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \tilde{q}^2} \right)_{T,p} \Big|_{\tilde{q} = \tilde{q}'} > 0, \quad (2.33)$$

где \tilde{G} – термодинамический потенциал системы, рассматриваемый как сложная функция $\tilde{G} = \tilde{G}(T, p; \tilde{q}(T, p))$. Применительно к нашему случаю [$\tilde{q} = q$, причём q выражается равенством (2.32)], для молярной энергии Гиббса G пластифицирующегося кристалла имеем:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial q}\right)_{T,p} = \kappa(q + \coth(\zeta\theta)), \quad (2.34)$$

где $\kappa > 0$ и не зависит от q : противное означало бы неопределённость величины q для структурно упорядоченной модификации [см. (2.33)]. Поскольку

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial q^2}\right)_{T,p} = \kappa, \quad (2.35)$$

из (2.34) вытекает следующее выражение для молярной энергии Гиббса пластифицирующегося кристалла:

$$G = [G] + \kappa q \left(\frac{q}{2} + \coth(\zeta\theta) \right), \quad (2.36)$$

где

$$[G] = [G]_- \equiv G|_{q=-1}; \quad [G] = [G]_+ \equiv G|_{q=1}.$$

Отмеченная выше независимость величины κ от q указывает на её независимость от температуры и одновременно означает неизменность знака выпуклости профиля $G(q)$ до и после пластификации [см. (2.35)]. Поэтому если множитель κ зависит от давления, то такая зависимость должна быть монотонна: противное равносильно существованию вне линии $T_\lambda(p)$ неких состояний пониженной устойчивости. Однако при монотонной зависимости $\kappa(p)$ должно существовать давление, при котором κ обращается в ноль. Следовательно,

$$\kappa = \text{const.} \quad (2.37)$$

Из (2.36) вытекает, что для пластичных кристаллов:

$$C_p = [C_p] + \{C_p\}, \quad (2.38)$$

где

$$[C_p] = -T \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial T^2} \right)_p; \quad \{C_p\} = \frac{\kappa \zeta^2 T_\lambda^2}{T^3 \sinh^4(\zeta\theta)}, \quad (2.39)$$

а коэффициенту теплового расширения и объёмной сжимаемости свойственна весьма слабая температурная зависимость со скачком в точке пластификации:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial^2[G]_+}{\partial T \partial p} - \frac{\partial^2[G]_-}{\partial T \partial p} \right); \quad \Delta\beta = \frac{-1}{V^\circ} \left[\left(\frac{\partial^2[G]_+}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2[G]_-}{\partial p^2} \right)_T \right]. \quad (2.40)$$

Предположив, что молярная теплота Θ перехода в пластично-кристаллическое состояние и сопровождающий этот переход скачок молярного объёма ΔV линейно зависят от давления, подставим равенства

$$\Delta V = \Delta V^\circ + b_V(p - p^\circ); \quad \Theta = \Theta^\circ + b_\Theta(p - p^\circ), \quad (2.41)$$

где b_V и b_Θ – константы, в уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Тогда выражение зависимости температуры пластификации от давления будет иметь следующий вид:

$$\ln \left[\frac{T_\lambda(p)}{T_\lambda^\circ} \right] = \frac{b_V p}{b_\Theta} + f_b \ln(\Theta^\circ + b_\Theta(p - p^\circ)), \quad (2.42)$$

где $f_b = [\Delta V^\circ b_\Theta - b_V(\Theta^\circ + 2b_\Theta p^\circ)] / b_\Theta^2$. При

$$\frac{b_\Theta(p - p^\circ)}{\Theta^\circ} \ll 1 \quad (2.43)$$

вместо уравнения (2.42) можно получить приближённое равенство

$$T_\lambda(p) \approx T_\lambda^\circ \left[1 + \frac{2\Delta V^\circ(p - p^\circ) + b_V(p - p^\circ)^2}{2\Theta^\circ} \right]. \quad (2.44)$$

Примечательно, что вариант (2.43) имеет место для типичного пластичного кристалла адамантана $C_{10}H_{16}$: согласно [123], температура пластификации адамантана изменяется под давлением по квадратичному закону

$$T_\lambda(p) = 208,6 + 21,1p - 0,0734p^2$$

(здесь p – в килобарах), как это и предусматривается уравнением (2.44).

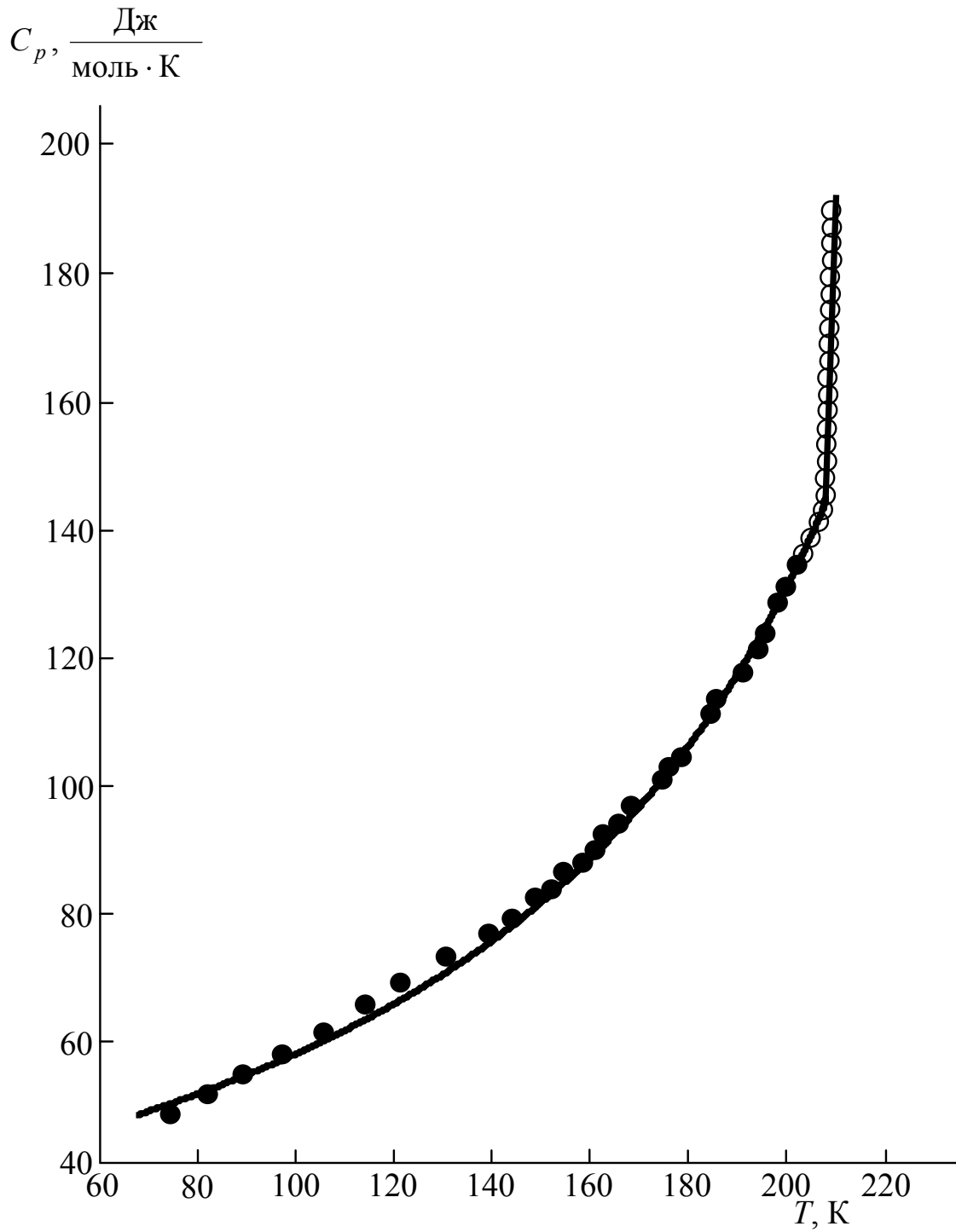


Рис. 2.6. Температурная зависимость теплоёмкости алмазана:
 сплошная линия – расчёт по формулам (2.38), (2.39);
 ● – экспериментальные данные [124]; ○ – экспериментальные данные [125]

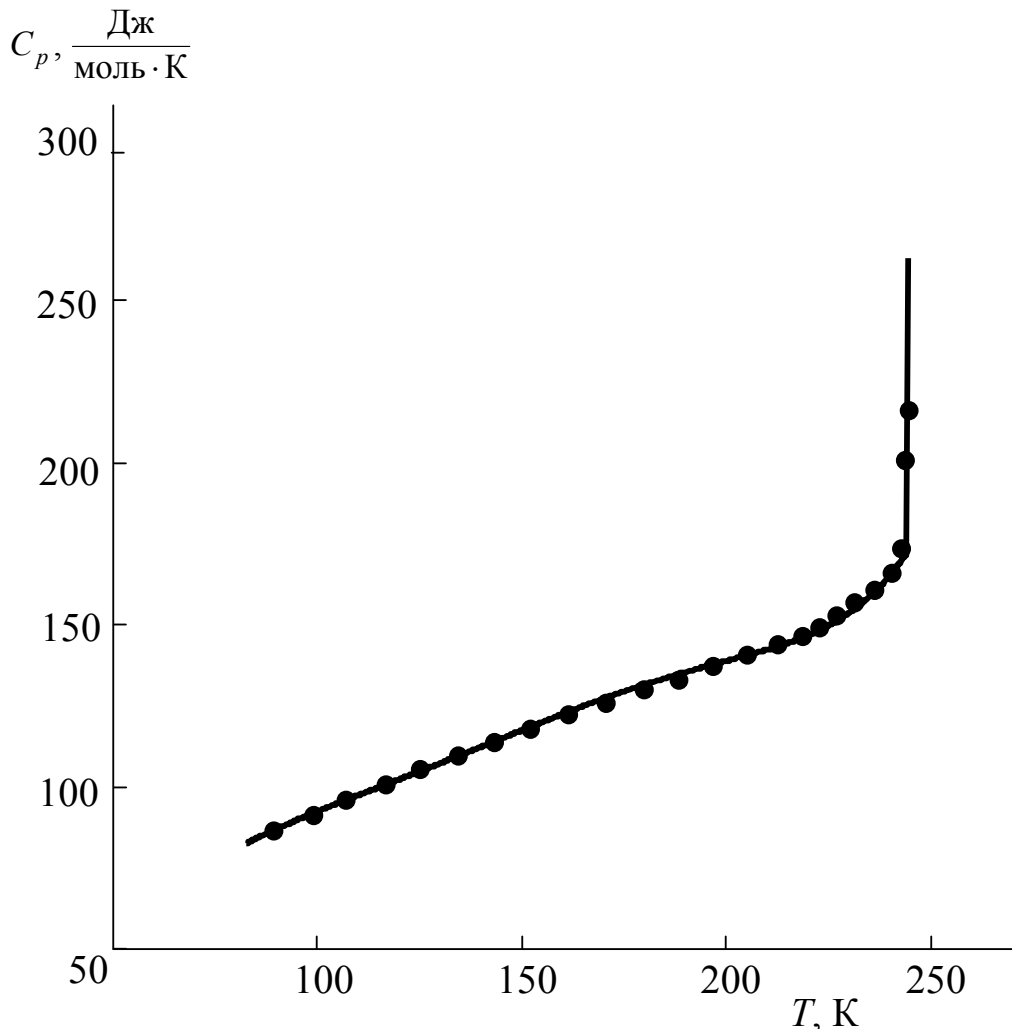


Рис. 2.7. Температурная зависимость теплоёмкости фторида пентаэритрита: сплошная линия – расчёт по формулам (2.38), (2.39); точки – экспериментальные данные [126]

С имеющимися в литературе экспериментальными данными также хорошо согласуется полученное выше аналитическое выражение температурной зависимости изобарной теплоёмкости. На рис. 2.6 и 2.7 сопоставлены результаты нашего расчёта по формулам (2.38), (2.39) и результаты [124]–[126] экспериментальных измерений теплоёмкости адамантана ($T_{\lambda}^{\circ} = 208,6 \text{ К}$; $\kappa = 4,55 \cdot 10^{-7}$; $\zeta = 48,967$) и фторида пентаэритрита ($T_{\lambda}^{\circ} = 244,1 \text{ К}$; $\kappa = 6,28 \cdot 10^{-10}$; $\zeta = 2,21$). Из указанных рисунков видно, что полученные нами формулы позволяют с высокой точностью описать важную особенность пластифицирующихся кристаллов – относительно плавное повышение их теплоёмкости при нагревании вне малой окрестности точки пластификации с исключительно резким (похожим на излом) переходом к стреми-

тельному возрастанию теплоёмкости при $T \rightarrow T_\lambda$. Такое температурное поведение резко контрастирует с поведением теплоёмкости, наблюдаемым в окрестности точки «обычного» полиморфного превращения. Этот контраст особенно наглядно проявляется у 1-аминоадамантиана, у которого пластификации при $T_\lambda^\circ = 284,6$ К предшествует «обычный» полиморфный переход при температуре 244,1 К [127].

2.4. Равновесие «кристалл – раствор»

Изотропная жидкая фаза, равновесно сосуществующая с анизотропной кристаллической фазой, может представлять собой не только расплав, но и концентрированный раствор. Состояние раствора заданной моляльности c определяется величиной относительного пересыщения

$$\eta = \frac{c - \bar{c}}{\bar{c}_0},$$

где $\bar{c} = \bar{c}(T)$ – моляльность насыщенного раствора при температуре T (растворимость считаем известной); $\bar{c}_0 = \bar{c}(T_0)$ – моляльность насыщенного раствора при реперной температуре T_0 .

Переход раствора из ненасыщенного состояния ($\eta < 0$) в насыщенное ($\eta = 0$), а затем в пересыщенное состояние ($\eta > 0$) может произойти двумя путями: 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.

В обзоре [128] подчёркивалось, что характерные черты неизотермической эволюции концентрированных растворов типичны для ФП. При охлаждении концентрированного раствора в области $T \leq \bar{T}$ достигается определённое пороговое пересыщение, за которым следует осаждение растворённого вещества, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением удельного объёма раствора. На этом основании неизотермический переход «пересыщенный раствор → насыщенный раствор» можно формально рассматривать как ФП между состояниями, одному из которых соответствует значение $\eta > 0$, а другому – значение $\eta = 0$.

Существенно, что этот ФП, вообще говоря, обратим, но обратный переход «насыщенный раствор → пересыщенный раствор» – не скачкообразный, а непрерывный. Различие прямого и обратного пу-

тей ФП указывает на то, что на поверхности $\mathcal{G}(T, p)$ удельной энергии Гиббса \mathcal{G} раствора точки такого ФП суть точки уплощения. Угловые коэффициенты наклона касательной плоскости поверхности $\mathcal{G}(T, p)$ в произвольно выбранной точке определяют величины удельной энтропии $s = -(\partial\mathcal{G}/\partial T)_p$ и удельного объёма $v = (\partial\mathcal{G}/\partial p)_T$ раствора в состоянии, отвечающем точке касания, поэтому в области пересыщений

$$\aleph_\eta = (\partial v / \partial s)_\eta = \text{const.} \quad (2.45)$$

Ввиду того, что

$$\aleph_\eta = - \left(\frac{\partial v}{\partial \eta} \right)_s / \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_v = \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \eta \partial p} / \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \eta \partial T},$$

из (2.45) вытекает, что удельная энергия Гиббса концентрированного раствора выражается суммой вида

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_\eta = \mathcal{G}_0 + T \tilde{f}_T(\eta) + p \tilde{f}_p(\eta) + \tilde{f}(\eta), \quad (2.46)$$

где

$$\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}|_{\eta=0}; \quad \tilde{f}_T(0) = 0; \quad \tilde{f}_p(0) = 0; \quad \tilde{f}(0) = 0.$$

Поскольку $|\eta| < 1$, удельную энергию Гиббса концентрированного раствора можно разложить в ряд по η :

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_\eta = \mathcal{G}_0 + \tilde{A}\eta + A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + \mathcal{H}\eta^4/4! + \dots \quad (2.47)$$

Критическое равновесие «кристалл – раствор» ($\eta = 0$) может быть достигнуто при любых значениях температуры T и давления p , совместимых с жидкофазным состоянием рассматриваемой системы, т. е.

$$\left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \eta} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} = 0. \quad (2.48)$$

Следовательно, $\tilde{A} = 0$.

В разложении (2.47) мы пренебрежём невыписанными слагаемыми. Тогда на многочлен

$$\mathcal{G}_\eta = A\eta^2/2! + B\eta^3/3! + \mathcal{H}\eta^4/4! \quad (2.49)$$

требования термодинамической устойчивости налагают такие ограничения:

$$A = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}_\eta}{\partial \eta^2} \right)_{T,p} \Big|_{\eta=0} > 0; \mathcal{H} > 0; \quad (2.50)$$

здесь величину \mathcal{H} мы считаем константой системы «растворитель – растворённое вещество». Критическому равновесию «кристалл – раствор» соответствует единственный минимум функции $\mathcal{G}(\eta)$ при $\eta = 0$, тогда как в случае пересыщенного раствора эта функция должна иметь два минимума: при $\eta = 0$ и при $\eta > 0$ (рис. 2.8).

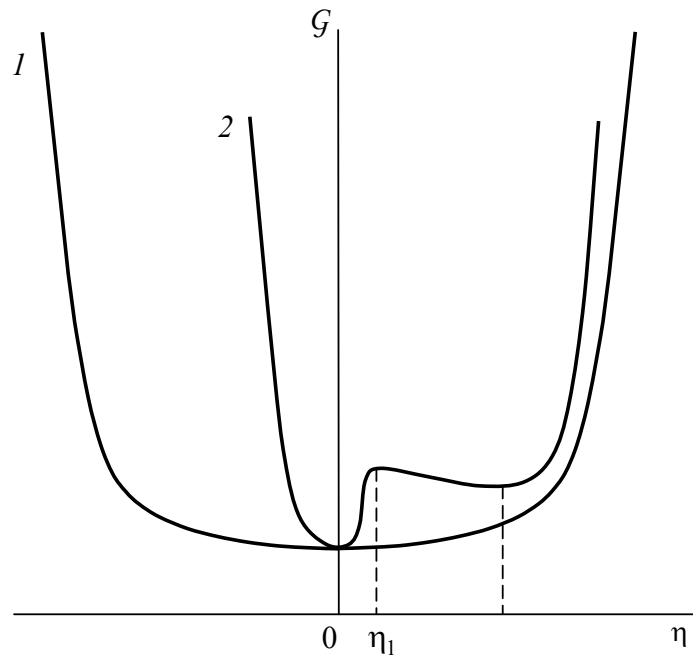


Рис. 2.8. Профиль удельной энергии Гиббса концентрированного раствора: 1 – идеальное равновесие «кристалл – раствор» ($\mathcal{G}_\eta = 0$); 2 – пересыщенный раствор ($\mathcal{G}_\eta > 0$)

Вышеизложенное означает, что для насыщенного раствора

$$B = 0, \quad (2.51)$$

а для пересыщенного раствора

$$B > 0. \quad (2.52)$$

Давление не оказывает практически значимого влияния на растворимость твёрдых веществ, поэтому варьирование давления в отличие от температуры не приводит к качественным изменениям формы (смена направления выпуклости, изменение числа экстремумов) профиля $\mathcal{G}(\eta)$ удельной энергии Гиббса концентрированного раствора, а влияет

лишь на кривизну этого профиля. Для произвольного значения $\eta = \check{\eta}$ упомянутая кривизна определяется величиной

$$\check{k} = \left(\partial^2 G / \partial \eta^2 \right)_{T,p} \Big|_{\eta=\check{\eta}}.$$

Приняв во внимание равенство $\check{k}|_{\eta=0} = A$ [см. (2.50)] и руководствуясь доказанной выше линейностью G_η по T и по p [выражение (2.46)], с учётом (2.51) и (2.52) принимаем:

$$A = A_0 + j p; \quad (2.53)$$

$$B = -b_T (\bar{T} - T), \quad (2.54)$$

где A_0 , j и b_T – константы, причём $A_0 > 0$ в силу (2.50), а $b_T > 0$ ввиду того, что по отношению к критическому равновесию «кристалл – раствор» пересыщенный раствор переохлаждён.

Из (2.49)–(2.54) вытекает следующее.

Концентрированный раствор имеет две границы устойчивости – два предельных пересыщения, обозначаемых здесь η_1 и η_2 (рис. 2.8). Первое предельное пересыщение η_1 соответствует нижней границе области метастабильных за критических состояний: при $\eta < \eta_1$ самопроизвольное зарождение кристаллов в пересыщенном растворе исключается (согласно [129], 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 за критических состояний: при $\eta \geq \eta_2$ происходит самопроизвольное осаждение кристаллизанта. Температурные зависимости предельных пересыщений выражаются равенствами:

$$\eta_1 = b\theta - \left((b\theta)^2 - a \right)^{1/2}; \quad (2.55)$$

$$\eta_2 = b\theta + \left((b\theta)^2 - a \right)^{1/2}, \quad (2.56)$$

где

$$\theta = \bar{T} - T \geq 0; \quad a = \frac{6A}{\mathcal{H}}; \quad b = \frac{-3b_T}{2\mathcal{H}}.$$

«Срыв» в насыщенное состояние при $\eta \geq \eta_2$ сопровождается скачкообразным изменением удельного объёма раствора на величину

$$\Delta v = j \left(b\theta\eta_2 - \frac{a}{2} \right). \quad (2.57)$$

Раствор заданной концентрации c может находиться в пересыщенном состоянии при

$$T_- < T \leq \bar{T}(c), \quad (2.58)$$

где

$$T_- = \bar{T} - \frac{(24A\mathcal{H})^{1/2}}{3b_T} \quad (2.59)$$

– температура, ниже которой пересыщение невозможно.

На рис. 2.9 и 2.10 представлены рассчитанные по формуле (2.56) 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 [129]–[131].

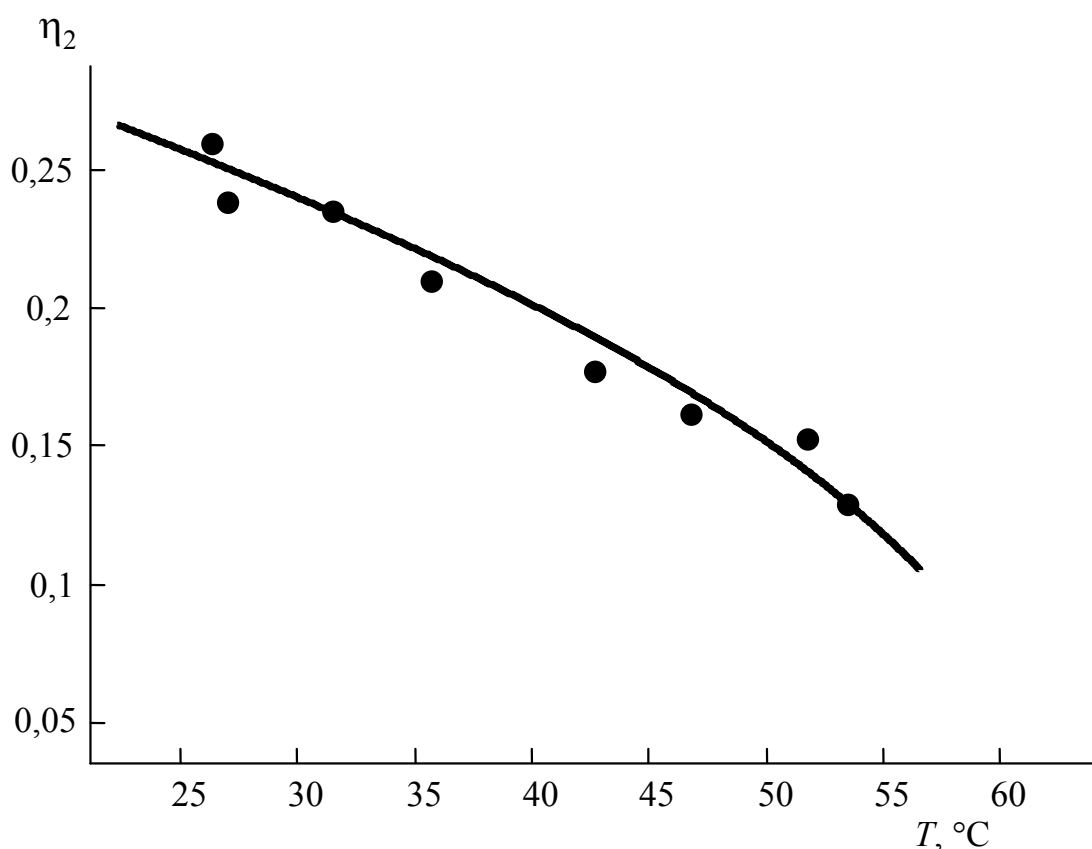


Рис. 2.9. Вторые предельные пересыщения водных растворов NaHCO_3 : сплошные линии – расчёт по формуле (2.56); точки – экспериментальные данные [130]

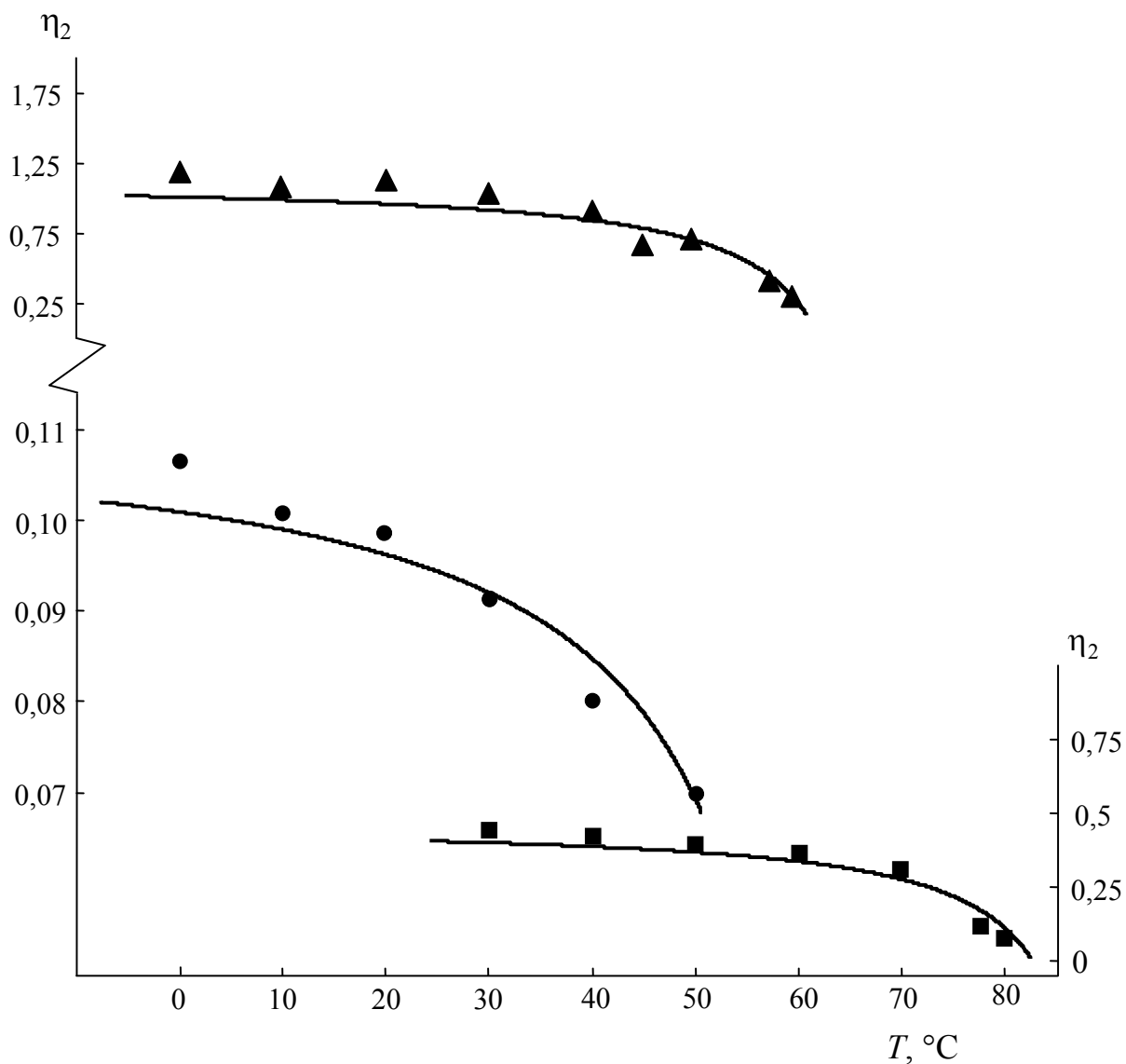


Рис. 2.10. Вторые предельные пересыщения водных растворов солей калия:
 сплошные линии – расчёт по формуле (2.56);
 точки – экспериментальные данные [132], [133]:
 ▲ – KNO₃; ● – KBr (левая шкала); ■ – KCl (правая шкала)

Глава 3

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

3.1. Постановка задачи

Из-за ограниченной подвижности структурных единиц кристаллической фазы ход реакции с её участием определяется не только диффузионными процессами в реакционной зоне, но и структурно-морфологическими особенностями этой зоны, т. е. «топографией» поверхности раздела, непрерывно обновляющейся в ходе реакции. По этой причине реакционные процессы с участием кристаллических реагентов называют топохимическими.

Топохимический процесс может протекать без образования кристаллических продуктов, как это имеет место при термолизе некоторых веществ. Здесь рассматривается общий случай, когда в реакционной смеси наряду с реагентом в кристаллическом состоянии находится продукт реакции, так что топохимическая реакция представляет собой процесс рекристаллизации – трансформации кристаллической структуры реагента в структуру продукта реакции.

Управление протеканием таких реакций позволяет контролировать не только химический состав, но и структуру продукта, существенно влияющую на его химические свойства и в ещё большей степени – на физические свойства. Регулярность структуры кристаллических фаз обеспечивается симметрией межатомных взаимодействий, предопределяющей симметрию расположений атомных центров, т. е. пространственную симметрию структуры. Решёточный характер кристаллических структур в сочетании с дискретностью их пространственной симметрии жёстко ограничивает вариативность таких структур, что, в свою очередь, ограничивает возможные превращения кристаллических фаз и тем самым детерминирует свойственные им проявления эффекта регуляризации структуры. Далее рассматриваются

кристаллохимические закономерности формирования и трансформации решёточных структур. Для выявления этих закономерностей используются методы теории точечных кристаллографических групп (групп Гесселя) и пространственных (фёдоровских) групп симметрии.

3.2. Преемственность кристаллических структур

3.2.1. Топотактическая сопряжимость кристаллических структур

Регулярность строения кристалла в целом однозначно указывает на то, что морфологически закономерное строение также имеет поверхность кристаллической фазы. Её ретикулярная морфология описывается двумерными фёдоровскими группами, определяющими наборы кристаллических структур, обладающих топотактической сопряжимостью.

Топотактическая сопряжимость кристаллических структур означает минимальность кристаллохимических различий двумерных решёток поверхностей сопряжения этих структур. Двумерные группы cm , pm и pg с этой точки зрения топотактически неразличимы и потому далее не затрагиваются. По остальным группам топотактической сопряжимости, за исключением примитивной группы $p1$, кристаллические структуры распределяются весьма неравномерно. Чтобы подчеркнуть это, перечислим их в порядке возрастания количества типов структур, входящих в соответствующую группу топотактической сопряжимости (ГТС).

1. Группа pbm : структуры, изоморфные группам Гесселя bmm и b/mmm .
2. Группа pb : структуры, изоморфные гексагональным группам Гесселя.
3. Группа $p4g$: инверсионно-тетрагональные структуры.
4. Группа $p4m$: структуры, изоморфные группам Гесселя $m3m$, $4mm$ и $4/mmm$.
5. Группа $p4$: структуры, изоморфные тетрагональным и октаэдрическим группам Гесселя.
6. Группа $p31m$: структуры с симметрией $P31m$, $P31c$, а также структуры, изоморфные планальным кубическим группам Гесселя.
7. Группа $p3m1$: структуры с симметрией $P3m1$, $\bar{P}3m1$, $P\bar{3}1m$,

$P\bar{3}1c$, $P3c1$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$, а также структуры, изоморфные планальным кубическим группам Гесселя.

8. Группа $p\bar{3}$: структуры, изоморфные тригональным и кубическим группам Гесселя.

9. Группа $стт$: планально симметричные структуры, изоморфные группам Гесселя $m\bar{3}m$, $m\bar{3}$, $ттт$, $4/ттт$ и $6/ттт$.

10. Группа pgg : асимморфные структуры, изоморфные ромбическим и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и центральных классов, а также группам $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$.

11. Группа $ртт$: симморфные и гемисимморфные структуры, изоморфные ромбическим и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и центральных классов, а также группам $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$.

12. Группа $рtg$: структуры, изоморфные ромбическим и тетрагональным группам Гесселя планальных, инверсионно-планальных и центральных классов, а также группам $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$ и $m\bar{3}m$.

13. Группа $p2$: структуры с чётной аксиальной симметрией.

При прочих равных условиях, в частности, при наличии термодинамически близких альтернативных структурных модификаций продукта топохимического процесса образуется структурная модификация продукта, топотактически сопряжимая с исходным веществом. Топотактическая несопряжимость структур исходного вещества и продукта его превращения существенно затрудняет это превращение. Типичный пример – структурные модификации карбоната кальция $CaCO_3$. Отсутствие топотактической сопряжимости у структур арагонита и кальцита, во-первых, обеспечивает высокую кинетическую устойчивость термодинамически неустойчивого арагонита, а во-вторых, вызывает его самодиспергирование при монотропном превращении в термодинамически устойчивый кальцит при нагревании до температур ~ 400 °С.

Наиболее широко известное проявление влияния топотактической сопряжимости – ступени Оствальда: последовательность структурных модификаций вещества, формирующихся при его кристаллизации, определяется топотактической сопряжимостью смежных структур. Не менее наглядным примером может служить термическое разложение карбида кремния. Реакция $SiC = Si + C$ протекает при температурах выше 2830 °С. Кремний не обладает аллотропией и не обнаруживает при стандартном давлении полиморфизма, поэтому структурообразование кремния в ходе этой реакции безальтернативно. В свою очередь,

структурообразование углерода в рассматриваемом случае определяется тем, что при температурах выше 1700 °С кристаллические решётки всех модификаций карбида кремния соответствуют гексагональным ГТС (см. [134]). Вследствие этого при термическом разложении SiC углерод образуется в своей гексагональной модификации, т. е. в форме графита, а не в форме кубического алмаза.

В геохимических системах топотактической сопряжимостью структур сокристаллизующихся фаз обеспечивается формирование закономерных минеральных сростаний, таких, как гипс + самородная сера (ГТС *p2*), флогопит + клинохлор (ГТС *p2*), ильменит + магнетит + гематит (ГТС *p3*), пирротин + пентландит (ГТС *p3*), сфалерит + халькопирит (ГТС *p4g*), галенит + борнит (ГТС *стт*), антимонит + буланжерит (ГТС *pgg*), ковеллин + халькозин (ГТС *p6т*) и т. д.* Именно топотактическая сопряжимость кристаллических структур обуславливает агрегирование халькопирита и халькопирротина (ГТС *p4g*) при метаморфической трансформации кубанита, а также хорошо известную в поисковой минералогии [136, с. 82–83] приуроченность скоплений золота к пириту (ГТС *p31т*). В то же время триклинные минералы в силу своей примитивной топотактической сопряжимости (ГТС *p1*) неизбирательны в сростаниях и потому легко образуют «противоречивые» ассоциации, сохраняя при этом идиоморфность, как это наблюдается, например, у альбита [137], арсенопирита [138], кианита [139], олигоклаза [140] и т. д.

На микрокристаллическом уровне тот же фактор топотактической сопряжимости обуславливает свойственную геохимическим системам двойственность коэффициентов распределения микроэлементов. Это явление, называемое также эндокрипцией [141], изначально связывали с улавливанием примесей дефектами кристаллического строения (см. обзор [142]). Между тем, ограниченная примесная ёмкость минералов заведомо не может обеспечить обнаруживаемые в поверхностных слоях породных массивов аномально высокие концентрации анизоморфных компонентов. Результаты экспериментальных исследований разных авторов [143]–[146] свидетельствуют о том, что эндокрипция представляет собой поверхностный анизоморфизм. Нетипоморфные микросателлиты образуются на границах базовой фазы, если её морфологическая несовместимость с сателлитной фазой (т. е. невозможность изоморфных химических взаимозамещений в них) компенсируется топотактической сопряжимостью структур этих фаз.

*Подробно о сростаниях минералов см. [135].

Особого внимания заслуживает случай, когда кристаллический продукт реакции имеет слоистое строение и потому обладает политипизмом, т. е. существует в виде разнообразных модификаций, отличающихся способом наложения двумерных структурных фрагментов, порядком чередования этих фрагментов и периодичностью их повторения вдоль кристаллографической оси Z . Каждый из таких двумерных фрагментов характеризуется своей совокупностью кристаллохимических параметров, т. е. имеет свой «прототип» среди трёхмерных кристаллических структур. Эти двумерные фрагменты, безусловно, принадлежат к одной группе топотактической сопряжимости. Однако любая такая группа объединяет структуры нескольких кристаллохимических типов и потому не может определять порядок чередования слоёв: в силу их принадлежности к одной группе топотактической сопряжимости возможна даже совместная кристаллизация нескольких политипов. Как следствие, структуры политипных модификаций не могут быть однозначно предопределены термодинамическими условиями твёрдофазного синтеза.

3.2.2. Преимущественные и редкие фёдоровские группы

Отвечающий устойчивому состоянию анизотропной фазы минимум энергии, являющейся скалярной величиной, определяется суперпозицией векторов межатомных сил. Одно и то же минимальное значение такого скаляра может достигаться при разных пространственных конфигурациях этих векторов, т. е. при разных пространственных конфигурациях структурных единиц.

Кристаллохимические барьеры, ограничивающие вариативность конфигураций атомов и атомных комплексов вследствие дискретной вариативности пространственной симметрии кристаллической структуры, подчиняют степени свободы атомных конфигураций фёдоровской группе структуры кристалла. Кристаллохимические барьеры действуют совместно с энергетическими барьерами, но в то же время независимо от них, что даёт преимущества компактным структурам.

Наиболее компактны регулярные заполнения пространства правильными либо полуправильными многогранниками (полиэдрами) и шаровые укладки. Наряду с этим кристаллическая структура также может быть стабильной и компактной за счёт своей флексивности, т. е. способности к взаимной подстройке структурных единиц.

Очевидно, что, в первую очередь, такую способность должны обнаруживать моноклинные и триклинные кристаллы, у которых от накладываемых симметрией ограничений свободен, по крайней мере, один угол между кристаллографическими осями решётки [147]. Дополнительной предпосылкой флексивности кристаллической структуры является наличие в ней плоскостей скользящего отражения и (или) винтовых осей симметрии. При этом слишком высокая симметрия структуры подавит её флексивность, тогда как слишком низкая (в особенности примитивная) симметрия структуры означает вырождение факторов её стабильности, важнейшим из которых является центросимметричность, обеспечивающая антиравенство межатомных сил.

В свете сказанного наиболее флексивной представляется моноклинная структура с симметрией $P2_1/c$, сочетающая центросимметричность с низшей непримитивной винтовой осью и перпендикулярной этой оси плоскостью скользящего отражения. Решётка окажется «достаточно флексивной» при моноклинной центросимметричности и наличии хотя бы одного из указанных двух элементов трансляционной симметрии (группы $P2_1/m$, $C2/c$, $P2/c$) либо непримитивности её ячейки (группа $C2/m$). В то же время симметрия симморфной фёдоровской группы $P2/m$ не обеспечивает флексивность структуры; такая группа должна быть отнесена к редким.

Редкие фёдоровские группы естественным образом противопоставляются преимущественным группам. К последним относятся фёдоровские группы флексивных моноклинных решёток и группы, симметрию которых воплощают полиэдрические модели и модели шаровых укладок. Принципиальное значение имеет то обстоятельство, что у каждой из преимущественных фёдоровских групп одна и та же пространственная симметрия воплощается в таких моделях несколькими способами. Именно эта вариативность и определяет взаимное соотношение частотностей преимущественных фёдоровских групп.

При проявлении гиперкоординационных эффектов, т. е. при неограниченности первой и второй координационных сфер, нечётной координации атомов и т. п., кристаллохимически предпочтительными оказываются ацентричные тригонально-планальные структуры фёдоровских групп $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$ со следующим соотношением частотностей:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P6_3mc = 32,31 : 10,20 : 1. \quad (3.1)$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных кристаллических структур выражается соотношением

$$P2_1/c : P6_3/mmc : Fm\bar{3}m : Pm\bar{3}m : G_1 : Fddd : Cmc : R\bar{3}m : G_2 : G_3 : \\ : I4/m : R\bar{3} : G_4 : P\bar{3}m1 = 146,17 : 20,48 : 10,34 : 7,45 : 4,09 : 3,38 : (3.2) \\ : 3,30 : 2,90 : 1,74 : 1,69 : 1,60 : 1,54 : 1,24 : 1.$$

Здесь G_1 соответствует группе $Im\bar{3}m$ либо $I4_1/amd$; G_2 соответствует группе $P6_322$, $P4_2/mnm$, $P3_{1,2}21$, $Cmca$, $Fdd2$, $C2/m$, $P2/c$ либо $C2/c$; G_3 соответствует группе $P6_222$, $I4/mmm$ либо $Pnam$; G_4 соответствует группе $P4/mmm$ либо $P4/mbm$.

Охваченные соотношениями (3.1) и (3.2) преимущественные фёдоровские группы описывают структуры большинства (свыше 2/3) известных кристаллических соединений, составляя ~ 10 % полного перечня фёдоровских групп, основная часть которых воплощена в единичных структурах. Иначе говоря, кристаллические структуры «предпочитают» определённые фёдоровские группы, «избегая» большинство других [148], [149]. В связи с этим каждой фёдоровской группе целесообразно сопоставить её кристаллохимический приоритет – относительную частотность (вероятность) реализации данной группы в кристаллических структурах.

Некоторые фёдоровские группы являются пустыми, т. е. не реализуются в кристаллических структурах. Существование пустых фёдоровских групп в настоящее время общепризнано [147]–[150], однако имеющиеся в литературе указания этих групп сильно разнятся: их наличие констатировалось на основе анализа доступных баз данных, несовершенства которых (от несогласованности сведений для пар энантиоморфов до ошибок в определении структур) известны и уже освещались в специальных обзорах [148]–[151]. В действительности в силу фундаментальных кристаллохимических причин пустыми являются группы $P4_222$, $P4_2cm$, $P4_2tc$ и группы $P\bar{6}$, $P6$, $P622$, $P6/m$.

Предположив в некоторой структуре пространственную симметрию $P4_222$, с учётом совпадения $4_2 = 2$ будем иметь три взаимно перпендикулярных поворотных оси 2, совместное действие которых создаёт ромбическую симметрию: трансляционно-инвариантные симметрично идентичные узлы решётки находятся в положениях, эквивалентных вершинам ромбической призмы. Однако, поскольку единичное направление этой призмы тетрагонально (ось 4_2), сама призма также должна быть тетрагональна, вследствие чего истинная пространственная симметрия обсуждаемой гипотетической структуры соответствует группе $P422$.

В группах $P4_2cm$ и $P4_2tc$ имеем вдоль винтовой оси 4_2 пару взаимно перпендикулярных плоскостей зеркальной симметрии m и пару взаимно перпендикулярных плоскостей скользящего отражения c в координатных и диагональных положениях. Действие оси 4_2 есть поворот на угол 90° , во-первых, совпадающий с углом между плоскостями m и углом между плоскостями c , а во-вторых, производимый совместно с трансляцией, идентичной трансляции при скользящем отражении в плоскости c . Вследствие этих совпадений сочетание винтовой оси 4_2 с парой взаимно перпендикулярных плоскостей m и парой взаимно перпендикулярных плоскостей c в координатных и диагональных положениях превращает винтовую ось 4_2 в поворотную ось 4 , а обе гипотетические асимморфные группы $P4_2cm$ и $P4_2tc$ – в симморфную группу $P4mm$.

Группы $P\bar{6}$, $P6$, $P622$, $P6/m$ являются пустыми вследствие того, что в правильных системах гомологичных объектов (т. е. в идеальных кристаллических структурах) невинтовая гексагональная симметрия возможна только в сочетании с продольной планальной симметрией.

Это ограничение вытекает из основополагающего определения [152, с. 52]: фёдоровская группа есть дискретная группа движений евклидова пространства, переводящая точку правильной системы в гомологичную ей точку той же системы. Применительно к кристаллическому пространству упомянутая точка подразумевает конечно-размерный асимметричный элемент (узел) правильной системы. Подчеркнём, что асимметрия узла обязательна: в противном случае, т. е. при наличии у узла собственной нетривиальной симметрии, невозможно однозначное разграничение поворотов, отражений и инверсий при гомологичных преобразованиях положения этого узла*.

В правильной системе, отвечающей группе $P\bar{6}$, узлы располагаются в перпендикулярных оси $\bar{6}$ плоских сетках и обладают плоскостной трансляционной инвариантностью. Вместе с тем осевая трансляционная инвариантность этих узлов вдоль единичного кристаллографического направления возможна только при наличии у каждого узла собственной поперечной зеркальной симметрии (что противоречит вышеупомянутому базовому определению) либо при наличии в обсуждаемой системе узлов продольной планальной симметрии.

*Р. В. Галиулин подчёркивал [152, с. 53–54], что следует говорить не о правильных системах точек, а о правильных системах асимметричных элементов, которые он образно назвал «правильными системами запятых» [152, с. 111].

Обратим внимание, что эти два варианта не являются взаимоисключающими. Наличие у узла собственной поперечной зеркальной симметрии можно гипотетически допустить, если кристалл имеет молекулярное строение. Однако в таком случае трёхмерная молекулярная система с пространственной симметрией группы $P\bar{6}$ должна быть гомеоморфна совокупности трансляционно эквивалентных слоёв, в которых устойчивое равновесие тригонально симметричных молекулярных силовых центров в отсутствие продольной планальной симметрии невозможно (рис. 3.1).

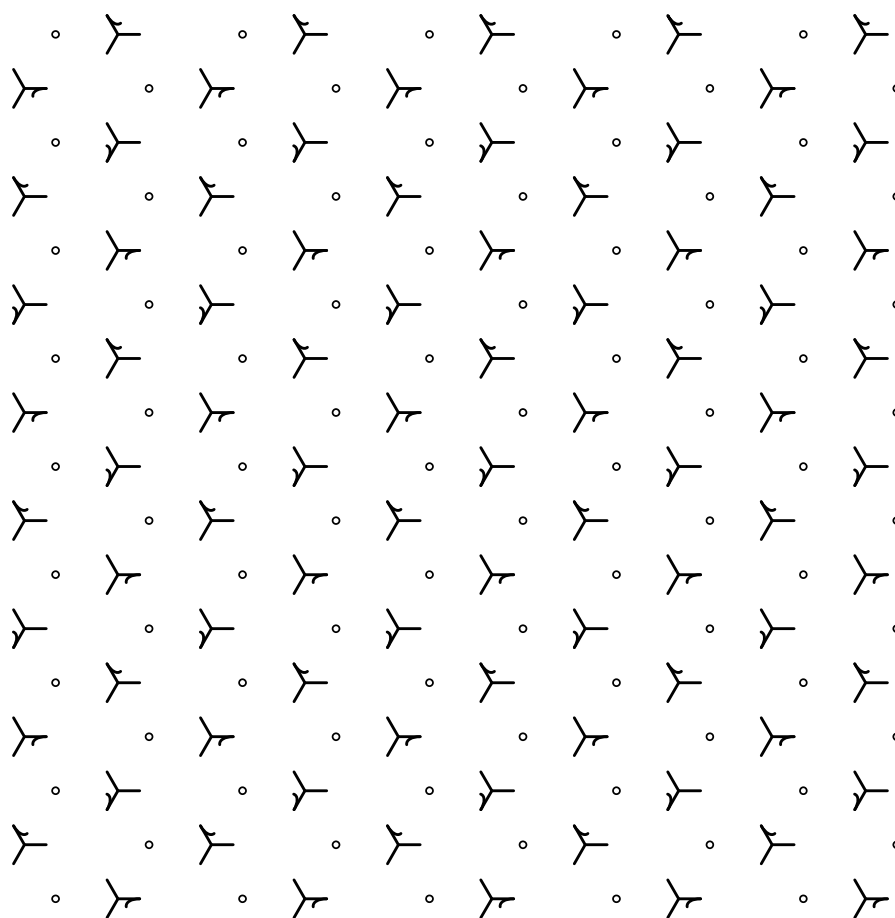


Рис. 3.1. Расположение узлов в тригонально-симметричной плоской сетке

Рассматривая группы $P6$ и $P622$ и $P6/m$, следует учитывать, что кристаллографическими осями b могут быть только перпендикуляры, проходящие через вершины правильных треугольников, заполняющих плоскость [152, с. 69], [153]. Невозможность внеузловое положения оси b означает, что кристаллические структуры с поворотной гексагональной симметрией гомеоморфны системе параллельных гексагонально симметричных плоских сеток, перпендикулярных оси b .

В таких сетках хиральность, свойственная группам $P6$ и $P622$, несовместима с трансляционной инвариантностью. В этом наглядно убеждает построение соответствующей сетки Кепплера (рис. 3.2).

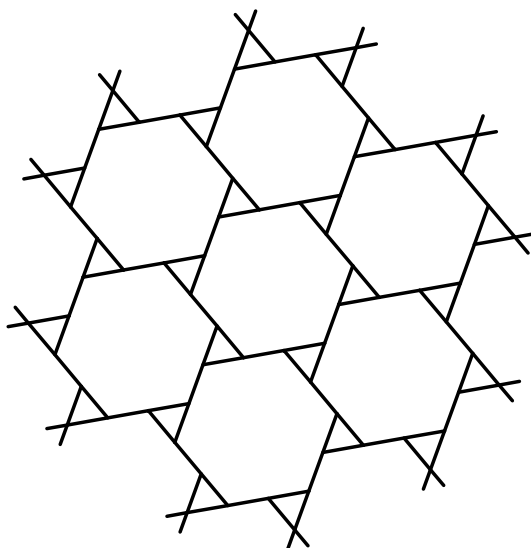


Рис. 3.2. Регулярное замощение плоскости, обладающее поворотной гексагональной симметрией

Чтобы обеспечить трансляционную инвариантность в решёточной структуре, отвечающей пр.гр. $P6/m$, её узлы в дополнение к поворотной симметрии проходящих через них осей 6 должны обладать собственной поперечной зеркальной симметрией. В силу известных кристаллографических теорем это будет означать наличие в каждом узле центра инверсии, трансляционно-инвариантная совокупность которых порождает вторичные центры инверсии $\hat{j}, \hat{j}', \hat{j}'', \dots$ в серединах рёбер узловой сетки. Пусть $A'B'$ и $A''B''$ – рёбра этих сеток, полученные соответственно однократной и двукратной трансляцией ребра AB вдоль единичного кристаллографического направления (рис. 3.3):

$$A \cong A' \cong A''; \quad B \cong B' \cong B''; \quad (3.3)$$

здесь \cong обозначает симметричное тождество соответствующих точек. Вышеуказанная собственная симметрия узлов решётки обеспечивает тождества

$$A \cong B; \quad A' \cong B'; \quad A'' \cong B''. \quad (3.4)$$

Из (3.3) и (3.4) следует, что

$$A \cong B''. \quad (3.5)$$

Симметричное тождество (3.5) указывает на наличие оси 2, проходящей перпендикулярно плоскости чертежа через точку \hat{j}' , т. е. через центр инверсии. Тогда плоскость, содержащая рёбра АВ, А'В' и А''В'', есть плоскость симметрии. Следовательно, сочетание элементов симметрии гипотетической структуры, отвечающей пр.гр. $P6/m$, порождает плоскости продольной симметрии вдоль рёбер узловой сетки, так что истинной пространственной симметрии такой структуры будет соответствовать фёдоровская группа $P6/mmm$.

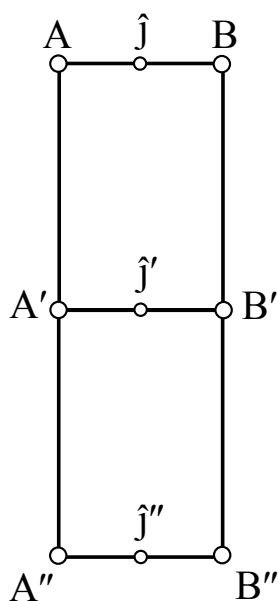


Рис. 3.3. К анализу пр.гр. $P6/m$

Наличие пустых фёдоровских групп имеет принципиальное значение для однозначного выбора условия нормировки при проведении расчёта кристаллохимических приоритетов фёдоровских групп. Общая методология вероятностных расчётов подобного рода хорошо известна [154], [155], однако она основана на формальной замене рассматриваемой кристаллической структуры эквивалентной ей трёхмерной сеткой, узловые точки которой отвечают структурным единицам кристалла, а все рёбра, т. е. структурные связи, равноценны. Между тем в реальном кристалле разные структурные связи, как правило, различаются по своей значимости. При проведении расчёта кристаллохимических приоритетов в базовую схему вероятностного кристаллографического анализа [154], [155] нами были внесены следующие дополнения и корректировки:

1. Из наборов формально возможных правильных систем точек, определяемых согласно [156], для каждой фёдоровской группы исклю-

чаются правильные системы точек, которые не могут реализоваться в кристалле в силу геометрических причин (перечень таких запрещённых позиций для всех фёдоровских групп дан в работе [157]).

2. Соотношения (3.1) и (3.2) используются в качестве нулевого приближения. Редкие фёдоровские группы рассматриваются как производные от преимущественных групп, получаемые кратчайшими последовательностями пошаговых формальных замен порождающих элементов группы [158]. Относительная частотность редкой фёдоровской группы понижается с кратностью числа шагов в таких последовательностях и повышается с кратностью вариативности этих последовательностей.

3. Набор порождающих элементов фёдоровской группы строится по алгоритму [159], [160]: в качестве четырёх первичных генераторов используются элементарная ячейка и элементарные трансляции, затем из набора порождающих элементов, отражённых в международном обозначении фёдоровской группы, извлекаются центрирующие трансляции, после них – операции вращений со сдвигом, порождающие трансляции вдоль соответствующих направлений, и на завершающем шаге – все остальные вращения.

4. Минимальное порождающее подмножество элементов фёдоровской группы определяется согласно [160], [161].

5. Элементы симметрии группы, накладывающиеся друг на друга, взаимно усиливают создаваемые кристаллохимические барьеры с кратностью, определяемой порядком подгруппы соответствующего элемента. Элементы симметрии, не накладывающиеся друг на друга (допускается скрещение с элементом, содержащим трансляцию), создают кристаллохимические барьеры независимо.

Результаты проведённого расчёта кристаллохимических приоритетов представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Относительная частотность реализации фёдоровских групп в кристаллических структурах

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P1$	0,0075781220	$Aba2$	0,0009543585
$P\bar{1}$	0,2204929132	$Fmm2$	0,0001392847
$P2$	0,0001341261	$Fdd2$	0,0033196198
$P2_1$	0,0378235469	$Imm2$	0,0002888869

Продолжение табл. 3.1

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>C2</i>	0,0073588775	<i>Iba2</i>	0,0005261868
<i>Pm</i>	0,0000013928	<i>Ima2</i>	0,0003301564
<i>Pc</i>	0,0040031468	<i>Pmmm</i>	0,0009337237
<i>Cm</i>	0,0008073357	<i>Pnnn</i>	0,0000567456
<i>Cc</i>	0,0095384258	<i>Pccm</i>	0,0000335315
<i>P2/m</i>	0,0003121010	<i>Pban</i>	0,0001547608
<i>P2₁/m</i>	0,0064715820	<i>Pmma</i>	0,0003585293
<i>C2/m</i>	0,0125098338	<i>Pnna</i>	0,0012303486
<i>P2/c</i>	0,0068378493	<i>Pmna</i>	0,0003146804
<i>P2₁/c</i>	0,2963463547	<i>Pcca</i>	0,0005545596
<i>C2/c</i>	0,0801738480	<i>Pbam</i>	0,0014212203
<i>P222</i>	0,0000386902	<i>Pccn</i>	0,0030539470
<i>P222₁</i>	0,0000980152	<i>Pbcm</i>	0,0012845149
<i>P2₁2₁2</i>	0,0033428339	<i>Pnnm</i>	0,0017616941
<i>P2₁2₁2₁</i>	0,0510427011	<i>Pmmn</i>	0,0009517791
<i>C222₁</i>	0,0015837192	<i>Pbcn</i>	0,0079547067
<i>C222</i>	0,0001134913	<i>Pbca</i>	0,0280839320
<i>F222</i>	0,0000644837	<i>Pnam</i>	0,0207327925
<i>I222</i>	0,0002269826	<i>Cmcm</i>	0,0041914391
<i>I2₁2₁2₁</i>	0,0000773804	<i>Cmca</i>	0,0019551452
<i>Pmm2</i>	0,0000902772	<i>Cmmm</i>	0,0007015824
<i>Pmc2₁</i>	0,0003585293	<i>Cccm</i>	0,0003482119
<i>Pcc2</i>	0,0000335315	<i>Cmma</i>	0,0001702369
<i>Pma2</i>	0,0000619043	<i>Ccca</i>	0,0004204336
<i>Pca2₁</i>	0,0066805092	<i>Fmmm</i>	0,0003817434
<i>Pnc2</i>	0,0001134913	<i>Fddd</i>	0,0015811398
<i>Pmn2₁</i>	0,0009930487	<i>Immm</i>	0,0011245954
<i>Pba2</i>	0,0001882923	<i>Ibam</i>	0,0006732096
<i>Pna2₁</i>	0,0126594359	<i>Ibca</i>	0,0002811488
<i>Pnn2</i>	0,0004152749	<i>Imma</i>	0,0011529682
<i>Cmm2</i>	0,0000825391	<i>P4</i>	0,0000954358
<i>Cmc2₁</i>	0,0021150647	<i>P4₁</i>	0,0007041618

Продолжение табл. 3.1

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>Ccc2</i>	0,0001109119	<i>P4₂</i>	0,0000928565
<i>Amm2</i>	0,0002450380	<i>P4₃</i>	0,0007041618
<i>Abm2</i>	0,0000722217	<i>I4</i>	0,0002914662
<i>Ama2</i>	0,0003069423	<i>I4₁</i>	0,0002759901
<i>P$\bar{4}$</i>	0,0002450380	<i>P4/mmm</i>	0,0023549440
<i>I$\bar{4}$</i>	0,0017178452	<i>P4/mcc</i>	0,0001496021
<i>P4/m</i>	0,0001031739	<i>P4/nbm</i>	0,0001341261
<i>P4₂/m</i>	0,0001470228	<i>P4/nnc</i>	0,0003069423
<i>P4/n</i>	0,0010085247	<i>P4/mbm</i>	0,0008176531
<i>P4₂/n</i>	0,0013464192	<i>P4/mnc</i>	0,0003533706
<i>I4/m</i>	0,0016353061	<i>P4/nmm</i>	0,0019654625
<i>I4₁/a</i>	0,0042533435	<i>P4/ncc</i>	0,0008898748
<i>P422</i>	0,0000154761	<i>P4₂/mmc</i>	0,0002269826
<i>P42₁2</i>	0,0001160706	<i>P4₂/mcm</i>	0,0000902772
<i>P4₁22</i>	0,0001186500	<i>P4₂/nbc</i>	0,0000876978
<i>P4₁2₁2</i>	0,0016043539	<i>P4₂/nnm</i>	0,0000928565
<i>P4₂2₁2</i>	0,0001444434	<i>P4₂/mbc</i>	0,0002244032
<i>P4₃22</i>	0,000118650	<i>P4₂/mnm</i>	0,0014805453
<i>P4₃2₁2</i>	0,0016043539	<i>P4₂/nmc</i>	0,0003791640
<i>I422</i>	0,0000748011	<i>P4₂/ncm</i>	0,0002424586
<i>I4₁22</i>	0,0001547608	<i>I4/mmm</i>	0,0050168302
<i>P4mm</i>	0,0003121010	<i>I4/mcm</i>	0,0014031649
<i>P4bm</i>	0,0001753956	<i>I4₁/amd</i>	0,0010765757
<i>P4₂nm</i>	0,0000825391	<i>I4₁/acd</i>	0,0010059454
<i>P4cc</i>	0,0000386902	<i>P3</i>	0,0004384890
<i>P4nc</i>	0,0001160706	<i>P3₁</i>	0,0006009879
<i>P4₂bc</i>	0,0001005945	<i>P3₂</i>	0,0006009879
<i>I4mm</i>	0,0002011891	<i>R3</i>	0,0015037594
<i>I4cm</i>	0,0000773804	<i>P$\bar{3}$</i>	0,0015476083
<i>I4₁md</i>	0,0000515869	<i>R$\bar{3}$</i>	0,0082874424
<i>I4₁cd</i>	0,0003688466	<i>P312</i>	0,0000825391
<i>P$\bar{4}$2m</i>	0,0000386902	<i>P321</i>	0,0005519803

Продолжение табл. 3.1

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P\bar{4}2c$	0,0000851185	$P3_1I2$	0,0000257935
$P\bar{4}2_1m$	0,0008150737	$P3_12I$	0,0009208269
$P\bar{4}2_1c$	0,0010626910	$P3_2I2$	0,0000257935
$P\bar{4}m2$	0,0000541663	$P3_22I$	0,0009208269
$P\bar{4}c2$	0,0000670630	$R32$	0,0007041618
$P\bar{4}b2$	0,0000799598	$P3mI$	0,0001857130
$P\bar{4}n2$	0,0002140858	$P3Im$	0,0001753956
$I\bar{4}m2$	0,0001573402	$P3cI$	0,0001238087
$I\bar{4}c2$	0,0001573402	$P3Ic$	0,0006267814
$I\bar{4}2m$	0,0005055520	$R3m$	0,0018210191
$I\bar{4}2d$	0,0011478095	$R3c$	0,0015037594
$P\bar{3}Im$	0,0002140858	$I2_13$	0,0003069423
$P\bar{3}Ic$	0,0007480107	$Pm3$	0,0001367054
$P\bar{3}mI$	0,0020273669	$Pn3$	0,0002682521
$P\bar{3}cI$	0,0008486052	$Fm3$	0,0001650782
$R\bar{3}m$	0,0048517520	$Fd3$	0,0003482119
$R\bar{3}c$	0,0041965978	$Im3$	0,0008073357
$P6_1$	0,0005339249	$Pa3$	0,0018751854
$P6_2$	0,0000438489	$Ia3$	0,0006809477
$P6_3$	0,0015037594	$P432$	0,0000335315
$P6_4$	0,0000361109	$P4_232$	0,0000232141
$P6_5$	0,0005339249	$F432$	0,0000490076
$P6_3/m$	0,0033944209	$F4_132$	0,0000799598
$P6_122$	0,0002888869	$I432$	0,0001109119
$P6_222$	0,0001083326	$P4_132$	0,0001908717
$P6_322$	0,0004023782	$P4_332$	0,0001908717
$P6_422$	0,0001083326	$I4_132$	0,0001031739
$P6_522$	0,0002888869	$P\bar{4}3m$	0,0003327358
$P6mm$	0,0000283728	$F\bar{4}3m$	0,0018003843
$P6cc$	0,0000180554	$I\bar{4}3m$	0,0008124944
$P6_3cm$	0,0002605141	$P\bar{4}3n$	0,0005468216
$P6_3mc$	0,0016456235	$F\bar{4}3c$	0,0001676576

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P\bar{6}m2$	0,0005803531	$I\bar{4}3d$	0,0012277693
$P\bar{6}c2$	0,0001109119	$Pm3m$	0,0046505629
$P\bar{6}2m$	0,0008924541	$Pn3n$	0,0001547608
$P\bar{6}2c$	0,0003482119	$Pm3n$	0,0010988019
$P6/mmm$	0,0026851004	$Pn3m$	0,0001934510
$P6/mcc$	0,0006087259	$Fm3m$	0,0115967449
$P6_3/mcm$	0,0007428520	$Fm3c$	0,0002682521
$P6_3/mmc$	0,160253550	$Fd3m$	0,0010152311
$P23$	0,0000412696	$Fd3c$	0,0001470228
$F23$	0,0001212293	$Im3m$	0,0020299462
$I23$	0,0003920608	$Ia3d$	0,0015372909
$P2_13$	0,0013438399		

Парадоксальная кинетическая устойчивость термодинамически нестабильных кристаллических фаз обеспечивается высоким кристаллохимическим приоритетом их структур. В то же время низкий кристаллохимический приоритет фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры, поэтому её воплощение в реальном кристалле возможно лишь при условии термодинамической стабильности образующейся фазы.

Примером может служить диморфизм оксидов ртути(II) и свинца(IV). Термодинамически устойчивая красная модификация HgO (монтроидит) имеет структуру редкого типа (пр.гр. $Pm\bar{3}n$), тогда как нестабильная жёлтая модификация имеет структуру преимущественного типа (пр.гр. $P3_1,2I$). Оксид свинца(IV) PbO₂ известен в форме платтнерита (пр.гр. $P4_2/mnm$) и в форме скрутинита (пр.гр. $Pbcn$). Скрутинит имеет пониженную термодинамическую устойчивость, но при этом обладает повышенным кристаллохимическим приоритетом ($Pbcn : P4_2/mnm = 5,37 : 1$). Вследствие этого результатом синтеза PbO₂ оказывается смесь двух его модификаций, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т. п. [162].

Влияние фактора кристаллохимической приоритетности очень наглядно проявляется в минералообразующих реакциях, например, при формировании омфацитсодержащих парагенезисов. Омфацит принято

считать типоморфным минералом эклогитов. Вопреки этому имеются достоверные данные [163], [164] о включениях омфацита, ассоциирующего с оливином, в алмазах из кимберлитов. На первый взгляд, имеет место «омфацитовый парадокс» [165], так как с формальной точки зрения образованию омфацита в перидотитовых породах препятствует низкое содержание в их валовом химическом составе натрия. Однако в реальных геохимических системах это неблагоприятное обстоятельство нивелируется особенностями диморфизма омфацита. Обе его модификации имеют структуры преимущественного типа ($C2/c$ и $P2/c$), благодаря чему образование омфацита «кристаллохимически целесообразно» в широком диапазоне температур и давлений.

Описанное явление имеет много аналогов. Известно [166, с. 191–192], что низкощелочным перидотитовым породам сопутствуют амфиболы (пр.гр. $C2/m$), в крайне бедных железом и магнием гранитах часто обнаруживаются области геденбергита (пр.гр. $C2/c$) и (или) биотита (пр.гр. $C2/m$ либо $C2/c$), нефелиновые сиениты всегда содержат $CaCO_3$ в форме арагонита (пр.гр. $Pnam$), хотя сами они бедны кальцием, и т. д. Полярность состава твёрдых компонентов геохимических систем повсеместно проявляется не только на минеральном, но и на формационном уровне [167]: изверженная часть типовой формации дополняется осадочной составляющей полярного химического состава. Такие химически полярные парагенезисы возникают благодаря тому, что высокий кристаллохимический приоритет структуры минерального компонента, образование которого в данных условиях (баротермический режим, химический состав реакционной смеси) принципиально возможно, обеспечивает соразмерно высокую вероятность протекания процессов, ведущих к выделению этого компонента.

Фактор кристаллохимической приоритетности также определяет преобладание структур при рекристаллизационных процессах. Примером может служить образование оксогидроксида марганца(III) $MnOOH$ в ходе трансформации оксида марганца(II) MnO в гаусманит $(Mn^{II}Mn^{III})O_4$ в присутствии хлорид-ионов в водной среде [168]:



Оксогидроксид марганца(III) $MnOOH$, наиболее устойчивый в форме манганита (γ - $MnOOH$, пр.гр. $P2_1/c$), также может обнаруживаться в форме гроутита (α - $MnOOH$, пр.гр. $Pbnm$). β -модификация $MnOOH$ (фейткнехтит, пр.гр. $P\bar{3}m1$) – термодинамически нестабильная форма оксогидроксида марганца(III), которая в отличие от манганита и гро-

утица в минеральных ассоциациях не встречается [169]. Вместе с тем при осуществлении ступенчатого процесса (3.6) в лабораторных условиях [168] образуется именно фейткнехтит – кристаллохимически целесообразное промежуточное звено предварительной трансформации MnO (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) в пирохроит $Mn(OH)_2$ (пр.гр. $P\bar{3}m1$).

Говоря о кристаллохимии марганца, уместно упомянуть геохимический парадокс Вернадского: у Mn(III) и Mn(IV) известно несколько десятков минералов [170], тогда как Mn(II) не образует собственных минералов: исключения составляют редкий минерал скаккит $MnCl_2$ (пр.гр. $R\bar{3}m$) и пирохроит*. По образному выражению [171], в геохимических системах Mn(II) и Mn(III)/Mn(IV) ведут себя как совершенно разные химические элементы. Причина такого кажущегося противоречия в том, что ионы Mn^{2+} не имеют выраженных предпочтений в отношении занятия определённых кристаллографических позиций. Благодаря этому Mn(II) очень легко вступает в разнообразные изоморфные замещения и, как следствие, широко распространён в виде примеси во всевозможных природных силикатах. В то же время Mn^{3+} и Mn^{4+} «высокоизбирательны» в координационном отношении, а потому образуют собственные кристаллические структуры и в конечном итоге – собственные минералы.

Различие кристаллохимической приоритетности структур способно обуславливать специфический механохимический эффект: полиморфная минеральная фаза после измельчения может оказаться не в той структурной модификации, в какой она была до измельчения.

Так, при измельчении тетрагидрата тетраметафосфата натрия $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$ наблюдалось превращение его моноклинной модификации (пр.гр. $P2_1/m$) в триклинную модификацию (пр.гр. $P\bar{1}$) [172]. Повышение дисперсности кристаллической фазы индуцирует в ней структурный переход в направлении формирования более вероятной структуры, например, для упомянутого гидрата $P2_1/m : P\bar{1} = 1 : 34,08$.

Ещё более наглядно вышеуказанный механохимический эффект проявляется у иодида ртути(II) [173, р. 103–105]. Измельчение кристаллов красной модификации HgI_2 (пр.гр. $P4_2/nmc$) индуцирует их переход в метастабильную оранжевую модификацию (пр.гр. $I4_1/amd$), имеющую повышенный кристаллохимический приоритет ($P4_2/nmc : I4_1/amd = 1 : 2,84$). Дальнейшее измельчение оранжевой модификации иодида ртути(II) трансформирует её в жёлтую модификацию (пр.гр. $Smc2_1$), которая обладает как большей термодинамической ус-

* В этой связи весьма примечательно, что структуры скаккита и пирохроита имеют пространственную симметрию преимущественного типа [см. (3.2)].

тойчивостью, так и более высоким кристаллохимическим приоритетом ($I4_1/amd : Cmc2_1 = 1 : 1,96$). Другие примеры приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Типичные структурные превращения при диспергировании

Химическая формула	Структурное превращение	Соотношение частотностей структур
$CaCO_3$	кальцит → арагонит	$R\bar{3}c : Pnma = 1 : 4,94$
Eu_2O_3	C-форма → B-форма	$Ia3 : C2/m = 1 : 18,37$
Fe_2O_3	маггемит → гематит	$Fd3m : R3c = 1 : 1,48$
Sb_2O_3	сенармонтит → валентинит	$Fd3m : Pccn = 1 : 3,0$
TiO_2	анатаз → рутил	$I4_1/amd : P4_2/mnm = 1 : 1,37$
ZnS	сфалерит → вюрцит	$F\bar{4}3c : P6_3mc = 1 : 9,82$

В исключительном случае в системе могут возникнуть предпосылки для конкурирования процессов с одинаковым знаком теплового эффекта, ведущих к образованию продуктов без существенных различий по термодинамической устойчивости и по кристаллохимической приоритетности их структур. С точки зрения статистической физики это означает, что у конкурентных кристаллических продуктов мало различаются не только энергетические характеристики, но и молярные энтропии – первые производные от энергии по температуре. В таких условиях на протекание в гетерогенной реакционной системе термоиндуцированных процессов определяющее влияние окажет соотношение величин второй производной от энергии по температуре, т. е. величин приведённой теплоёмкости C_p/T . В соответствии с общим принципом Ле Шателье при конкурировании экзотермических процессов возобладает процесс, обеспечивающий формирование кристаллического продукта с большей теплоёмкостью. Если же конкурируют эндотермические процессы, то возобладает процесс, ведущий к формированию кристаллического продукта с меньшей теплоёмкостью.

3.3. Структурная топохимия

Кристаллический продукт топохимической реакции образуется в результате рекристаллизационной трансформации реагента и поэтому неизбежно наследует все нарушения регулярности строения, свойственные данному образцу реагента на мезо- и макроуровне его структурной организации. Такое наследование называют эффектом топохимической памяти.

Эффект топохимической памяти позволяет, варьируя структурно-химические особенности реагента, управлять ксеноморфизмом продукта реакции, но возможности практического осуществления такого управления ограничены в силу правила Ерофеева. Согласно этому правилу топохимическая рекристаллизация отделена от собственно химической реакции как пространственно, так и во времени [174]. При топохимических реакциях с реагентом соприкасается аморфный продукт, переходящий в кристаллическое состояние с запаздыванием по отношению к протеканию реакции*. По указанной причине получение гипидиоморфного кристаллического продукта топохимической реакции возможно только при топотактической сопряжимости этого продукта с реагентом. Для получения того же продукта в идиоморфном состоянии должны быть выполнены ещё два требования: среди всех возможных кристаллических продуктов данного химического процесса идиоморфная модификация продукта имеет наивысший кристаллохимический приоритет структуры и одновременно наибольшую стабильность в данных термобарических условиях.

Если кристаллической структуре реагента соответствует группа Гесселя g_I , а кристаллической структуре продукта реакции – группа Гесселя g_{II} , то всегда имеет место соотношение

$$g_I \cap g_{II} \quad (3.7)$$

При этом для мероздрических реакций

$$g_I \supset g_{II}, \quad (3.8)$$

а для топотактических реакций

$$g_I \subseteq g_{II}. \quad (3.9)$$

При реконструктивных превращениях групповая подчинённость типа (3.8) или (3.9) отсутствует, и кристаллические структуры реагента и продукта реакции связаны между собой только соотношением (3.7).

Далее мы рассмотрим каждый из трёх вариантов (3.7)–(3.9) по отдельности, руководствуясь критерием кристаллохимической приоритетности: относительная вероятность протекания процесса, ведущего к формированию кристаллической фазы, соразмерна кристаллохимическому приоритету структуры продукта этого процесса.

*В зарубежной литературе такую релаксационную рекристаллизацию промежуточного аморфного продукта топохимической реакции часто называют эффектом Смита–Топли.

3.3.1. Реконструктивные превращения

Реконструктивные превращения могут быть двух видов.

А. Переход из гексагирной подгруппы гексагональной голоэдриии $6/mmm$ в изометрическую подгруппу кубической голоэдриии $m\bar{3}m$ либо тетрагирную подгруппу тетрагональной голоэдриии $4/mmm$.

Б. Переход между тетрагирной подгруппой тетрагональной голоэдриии и тригирной подгруппой гексагональной голоэдриии либо между примитивной планальной группой и примитивной аксиальной группой.

Хорошо известно, что топохимическая реакция лимитируется образованием и ростом ядер – зародышей продукта реакции. Так как молярные объёмы реагента и продукта реакции заведомо различны, рост ядер продукта реакции вызывает упругие напряжения в кристалле реагента. Отсутствие групповой подчинённости между структурами реагента и продукта реакции при реконструктивном превращении означает, что обусловленные этими напряжениями искажения кристаллической структуры реагента «не свойственны» его решётке. Вследствие этого реакция реконструктивного типа протекает в две стадии.

На первой стадии формируется промежуточная решётка, обеспечивающая групповую соподчинённость симметрии структур реагента и продукта реакции и тем самым минимизирующая реакционные напряжения в кристалле реагента. В случае **А** эта промежуточная решётка имеет пониженную симметрию, в случае **Б** – повышенную. Реакционные напряжения обладают избыточной энергией Гиббса и потому способны ускорять реакцию на её второй стадии – в ходе релаксационной трансформации промежуточной решётки в решётку продукта реакции. Удельный вклад энергии реакционного напряжения тем больше, чем мельче кристаллы реагента. В монокристалле реакционные напряжения могут оказаться слишком слабыми. Тогда скорость топохимической реакции быстро достигает максимума, и реакция, едва начавшись, практически сразу замедляется. Измельчение реагента повышает не только степень его конверсии, но и вероятность его последующего самодробления, дополнительно ускоряющего реакцию. При этом реакционные напряжения вызывают физическое (опережающее) самодробление: физический процесс развития трещин опережает химическую реакцию. Если же кристаллическая фаза имеет макроскопические несовершенства строения, то топохимическая реакция может избирательно

проникать в реагент вдоль межблочных границ, вызывая химическое (сопровождающее) самодробление.

В случае **A** группы Гесселя структур реагента и продукта реакции имеют общую неединичную подгруппу, соответствующую сохраняющимся в ходе реакции признакам кристаллохимической общности обеих структур.

В случае **B** у структур реагента и продукта реакции такая общность отсутствует, так как у их групп Гесселя отсутствует общая неединичная подгруппа. По этой причине такие превращения протекают наиболее медленно, а их промежуточная ступень определяется общей надгруппой **G**. Соответственно, первая стадия реакционного процесса в случае **B** – разупорядочение исходной кристаллической структуры реагента, повышающее её симметрию до надгрупповой. Если превращение соответствует переходу между ацентричной тригирной группой и тетрагирно-инверсионной группой, то $G = \bar{4}3m$; если же переход совершается между примитивной планальной группой и примитивной тригирной группой, то $G = 6mm$. Для прочих переходов, соответствующих случаю **B**, $G = m3m$.

Иллюстрацией к сказанному может служить реконструктивное превращение тригонально-трапецоэдрического α -кварца в тетрагонально-трапецоэдрический α -кристобалит; в применяемой здесь условной классификации оно соответствует случаю **B**. Для нашего рассмотрения существенно то, что при переходе « α -кварц \rightarrow кристобалит» упомянутый выше феномен формирования промежуточной фазы с повышенной (надгрупповой) симметрией структуры проявляется «в чистом виде»: хорошо известно, что природные образцы кристобалита, как правило, суть псевдоморфозы по кубо-гексаоктаэдрическому β -кристобалиту.

Повышение интенсивности тепловых колебаний структурных единиц вещества при его нагреве создаёт предпосылки для разупорядочения структуры, т. е. для повышения её симметрии. Руководствуясь этим, при изохимических превращениях кристаллических фаз естественно ожидать повышения симметрии кристаллической структуры при переходе из низкотемпературной модификации в высокотемпературную. Однако на практике термическая корреляция структур при реконструктивных превращениях (в отличие от мероздрических и топотактических) оказывается неоднозначной, поскольку реконструктивный механизм изохимического превращения наиболее вероятен тогда, когда кристаллическая решётка низкотемпературной модификации обладает псевдосимметрией и потому склонна к радикальной перестройке при термоиндуцированном разупорядочении её структурных единиц.

3.3.2. Мероэдрические реакции

Вариант (3.8) означает, что сопровождающий реакцию рекристаллизационный процесс приводит к мероэдрическому искажению структуры реагента, т. е. понижению её симметрии в соотношении «группа – подгруппа». Понижение симметрии кристаллической структуры может быть не только результатом рекристаллизационного процесса, но и следствием деформации кристалла. Накладываясь на изменение симметрии структуры в ходе рекристаллизации, деформационная диссимметризация может способствовать топохимическому процессу либо подавлять его.

В идеальном случае (реагент – монокристаллический) деформационные напряжения легко создать анизотропным механическим воздействием. Другими словами, ходом топохимической реакции можно управлять, деформируя монокристалл реагента. Близкая по своей сущности идея была высказана в работе [175] в связи с обнаружением зависимости скорости химической коррозии от знака деформации. Эта зависимость, обусловленная неоднородностью поверхностной энергии пластины вследствие её деформации (растяжение выпуклой стороны и сжатие вогнутой стороны), является топохимическим аналогом известного в материаловедении феномена концентрации напряжений. Более общий эффект деформационной диссимметризации структуры наглядно проявится при структурном превращении мероэдрического типа, которое можно индуцировать анизотропным деформационным воздействием с адекватной симметрией – сдвиговой деформацией, изгибом или кручением. При топотактических превращениях в этом случае будет иметь место обратный эффект – подавление рекристаллизационного процесса (см. следующий раздел).

Обычно твёрдая фаза реакционной смеси находится в поликристаллическом состоянии, а деформационное воздействие на неё является изотропным (барическим). В таких условиях эффект деформационной диссимметризации сводится к тому, что барическое воздействие, подавляя подвижность структурных единиц, уменьшает вариативность их позиций, т. е. усиливает влияние кристаллохимических барьеров. В результате создаются предпочтительные условия для формирования фазы с более высоким кристаллохимическим приоритетом структуры.

Иллюстрацией к сказанному может служить так называемый «стишовитовый парадокс» [176]: в герметических ростовых включе-

ниях в сверхглубинных алмазах стишовит SiO_2 сосуществует, часто в виде сростков, с магнезиовюститом $(\text{Mg,Fe})\text{O}$. С формальной химической точки зрения парагенезис вюстита FeO , периклаза MgO и модификаций кремнезёма SiO_2 невозможен, так как оксиды FeO , MgO и SiO_2 реагируют с образованием ферросилита FeSiO_3 и метасиликатов магния MgSiO_3 . Однако баротермический режим генезиса алмаза (5–8,5 ГПа, 1300–1800 °С [177]) допускает нахождение метасиликатов магния только в форме энстатита либо бриджменита [178]. Ферросилит, энстатит и бриджменит имеют ромбическую структуру с низким кристаллохимическим приоритетом, тогда у вюстита и периклаза структура преимущественного типа – кубическая структура галита *Fm3m*. Высокий кристаллохимический приоритет структуры минерального компонента, образование которого в данных условиях принципиально возможно, обеспечивает соразмерно высокую вероятность протекания химического процесса, ведущего к выделению этого компонента. В обсуждаемом случае благодаря изоструктурности и высокому кристаллохимическому приоритету вюстита и периклаза образуется сложный оксид $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ – магнезиовюстит*. В свою очередь, низкий кристаллохимический приоритет структур метасиликатов магния подавляет реакции их образования, превращая SiO_2 в химически пассивный компонент геохимической реакционной смеси.

3.3.3. Топотактические реакции

Соотношение (3.9), критеризирующее топотактические реакции, означает, что при таких реакциях релаксация реакционных напряжений обеспечивается когерентностью структуры растущего кристалла продукта реакции относительно кристаллической решётки исходного вещества. Вследствие этого продукт топотактической реакции закономерно ориентирован относительно реагента.

Упомянутая ориентация будет кристаллографически регулярной по отношению к реагенту, если группа g_1 соответствует средней кристаллографической категории, т. е. если структура реагента одноосна.

*Из-за сильной нестехиометрии FeO и немонотонной зависимости его химической активности от температуры в реальных геохимических условиях высока вероятность неполного протекания этого процесса, в результате чего вместо магнезиовюстита образуется высокожелезистый периклаз.

Примерами таких топотактических реакций могут служить дегидратация портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (переход $\bar{3}m \Rightarrow m\bar{3}m$), образование гематита Fe_2O_3 при разложении ильменита FeTiO_3 (переход $\bar{3} \Rightarrow \bar{3}m$) и т. д.

Если же группа g_1 соответствует высшей кристаллографической категории (т. е. в структуре реагента нет единичных направлений) либо низшей кристаллографической категории (в структуре реагента несколько единичных направлений), то продукт реакции может иметь несколько различных ориентаций по отношению к реагенту. В частности, такая ориентационная неоднозначность наблюдается при формировании орторомбической структуры форстерита в ходе дегидратации моноклинного хризотила.

Изоморфность структур реагента и продукта топотактической реакции благоприятствует её протеканию. В то же время чем сильнее выражена мероздричность структуры реагента по отношению к структуре продукта, тем больше затруднена топотактическая реакция. Как следствие, имеют место две закономерности.

Во-первых, топотактическое превращение в монокристалле можно подавить внешним деформационным воздействием с адекватной симметрией – сдвиговой деформацией, изгибом или кручением. Такое подавление способна индуцировать, например, сдвиговая деформация монокристалла бадделеита ZrO_2 , который в отсутствие деформирующего воздействия испытывает при нагревании до температуры ~ 1150 °С переход в модификацию со структурой искажённого флюорита.

Во-вторых, чем сильнее выражена мероздричность структуры реагента по отношению к структуре продукта топотактической реакции, тем выше вероятность протекания этой реакции с промежуточными изохимическими (полиморфными) превращениями. Классический пример процесса с таким ступенчатым характером – дегидратация кристаллогидратов фосфатов [179].

Руководствуясь вышеизложенным, можно прогнозировать ступенчатость дегидратационной трансформации датолита CaBSiO_4OH (пр.гр. $P2_1/c$) в окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (пр.гр. $P\bar{4}2_1m$). Датолиту, как и другим водным боросиликатам кальция, свойственен полиморфизм. Имеются также указания [180] на существование полиморфной модификации у окаямалита. Однако если сам факт полиморфного перехода в окаямалите при температуре ~ 550 °С установлен вполне убедительно, то предварительные данные о структуре его высокотемпературной

модификации нуждаются в уточнении. В самом деле, согласно [180], при полиморфном превращении окаймалита дифракционная картина изменяется незначительно, т. е. топология боросиликатного слоя в его структуре практически не изменяется. В отсутствие радикальной перестройки атомных группировок переход в высокотемпературную структурную модификацию должен сопровождаться повышением симметрии структуры. Между тем по предположению [180], структуре высокотемпературной модификации окаймалита соответствует пр.гр. $P2_12_12$, что не может не вызывать сомнения.

3.4. Кристаллохимия соединений с нетипичной регулярностью структуры

3.4.1. Металл-органические каркасные соединения

С точки зрения кристаллохимии металл-органические каркасные соединения (МОКС), часто называемые также металл-органическими координационными полимерами, представляют собой периодические решётки, построенные из неорганических структурных единиц (как правило, это ионы металлов) и соединяющих их органических линкеров [181]. Фактически МОКС суть «кристаллические губки» – микропористые твёрдые фазы с исключительно высокой площадью доступной внутренней поверхности. По этому показателю, непосредственно определяющему эффективность сорбции, МОКС на порядок опережают высокопористые угли и цеолиты.

В настоящее время интенсивно разрабатываются различные методы «конструирования» каркасных структур, с помощью которых уже синтезировано около 70000 металл-органических координационных полимеров [182]. Число формально возможных пространственных комбинаций неорганических структурных единиц и органических линкеров бесконечно, однако на практике обнаруживается ретикулярно-химический парадокс [183]: МОКС самой разной химической природы изоретикулярны, т. е. имеют одинаковую топологию. Другими словами, бесконечному композиционному разнообразию металл-органических координационных полимеров соответствует конечное (и притом довольно ограниченное) многообразие их структур. Проанализируем упомянутый феномен изоретикулярности.

Нахождение рассматриваемых высокопористых фаз в кристаллическом состоянии означает, что их структуры с большим количеством полостей обладают трёхмерной трансляционной инвариантностью. Следовательно, атомная конфигурация, формирующая такую полость, изоморфна выпуклому многограннику \mathcal{P} , симметрия которого допускает сопряжение с кристаллической решёткой. Это сопряжение возможно в двух случаях:

- 1) многогранник \mathcal{P} обладает кристаллографической симметрией;
- 2) многогранник \mathcal{P} имеет октаэдрическую симметрию Ω , т. е. инверсионные оси симметрии восьмого порядка.

Высшая симметрия – $Fm\bar{3}m$, $Pm\bar{3}m$, $Im\bar{3}m$ либо $Fd\bar{3}m$ – в каркасной структуре реализуется тогда, когда координационный многогранник есть куб либо октаэдр, а полостной многогранник представляет собой усечённый кубооктаэдр («большой ромбокубооктаэдр») либо усечённый куб. В этом случае

$$Fm\bar{3}m : Pm\bar{3}m : Im\bar{3}m : Fd\bar{3}m = 6,73 : 4,85 : 2 : 1. \quad (3.10)$$

При некубической симметрии координационного многогранника соответствующий полостной многогранник не может обладать ни трёхмерной, ни двумерной изометрией, поэтому множество допустимых каркасных полостей в этом случае не содержит многогранники тетраэдрического, кубического и октаэдрического типов, призмы и антипризмы. Проведённый нами анализ выявил 11 групп Гесселя разрешённых полостных многогранников. Относительные вероятности их реализации в каркасных структурах находятся в следующем соотношении:

$$\begin{aligned} m\bar{m}2 : 3m : 4mm : \bar{6}m2 : \Omega : m : \bar{4}2m : mmm : 422 : 32 : \bar{3}m = \\ = 14 : 12 : 7 : 6 : 4 : 4 : 3 : 2 : 1 : 1 : 1. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Полостные многогранники иной симметрии в трёхмерно-периодических каркасных структурах невозможны, что и обуславливает ретикулярно-химический парадокс: конечность числа формально возможных типов симметрии структур «усугубляется» резко выраженной неравномерностью распределения вероятности их реализации в каркасных кристаллических структурах.

Для эффективного синтеза МОКС необходимо предусматривать такие топологические сочетания атомных комплексов и молекулярных линкеров, которые обеспечивают формирование каркасных структур кубической симметрии [соотношение (3.10)] либо формирование полостей с симметрией, соответствующей одной из

одиннадцати групп Гесселя, охваченных соотношением (3.11). Пространственная структура получаемых при этом металл-органических координационных полимеров будет определяться трёхмерной репликацией суперпозиции симметрии молекулярных линкеров, координационной симметрии атомных комплексов и симметрии полостных многогранников.

3.4.2. Гиперсимметрия каркасных структур

Формирование трёхмерной трансляционно-инвариантной структуры с пространственной симметрией фёдоровского типа является преобладающей тенденцией кристаллизационного (или рекристаллизационного) процесса. Вместе с тем известны кристаллические фазы с «нефёдоровской» регулярностью структуры. Такие фазы часто называют несоразмерными и описывают в рамках представлений о модулированной кристаллической решётке [184].

Модель одномерно модулированной кристаллической решётки вполне плодотворна (по крайней мере, для объяснения свойств некоторых сегнетоэлектриков). В то же время принципиальная возможность двумерной модуляции кристаллической структуры неочевидна, а попытки формального применения представлений о трёхмерной модуляции кристаллической структуры вообще заводят в тупик. Наглядным примером является проблема полиморфизма лазурита.

Кристаллическая структура лазурита характеризуется крупными полостями в алюмосиликатном каркасе [185]. Лазурит юго-западного Прибайкалья (в особенности из Похабинского месторождения) существует в виде кубической модификации со специфической структурой, которая была истолкована как несоразмерная трёхмерно-модулированная [186]. Между тем гипотетическая трёхмерно-модулированная кристаллическая структура не удовлетворяет фундаментальным условиям равновесия упругой среды [187]. Кроме того, экспериментальное исследование показало [188]: кристаллохимический эффект, истолкованный как модуляция структуры лазурита, легко устраняется отжигом минерала в течение 24 ч при 600 °С. Эти обстоятельства побуждают предположить наличие у каркасной структуры лазурита гиперсимметрии, проявляющейся в случае симметричной независимости химически идентичных структурных единиц.

В общем случае атомы кристаллизующегося вещества предпочитают занимать наиболее симметричные позиции фёдоровской

группы структуры, в которой кристаллизуется вещество. Однако если структуре свойственна сильно выраженная кристаллохимическая разнородность её структурных единиц (чаще всего это имеет место в случае каркасного строения), то химически идентичные атомные комплексы в такой структуре могут занимать одновременно несколько различных позиций, незначительно отличающихся энергетически и при этом не взаимосвязанных операциями симметрии фёдоровской группы структуры в целом. Эти структурные единицы гипертетрагональны: для их виртуального пространственного совмещения необходимы операции симметрии, не входящие в фёдоровскую группу кристалла.

Изначально гипертетрагональность была обнаружена в структурах органических молекулярных кристаллах [189] и истолкована как аномальное проявление моноклинной симметрии этих структур. Моноклинная симметрия действительно способна обуславливать специфические кристаллохимические эффекты (см. параграфы 3.2.2 и 3.4.3), однако гипертетрагональность может обнаруживаться также в структурах кристаллов иного строения. Эта возможность вытекает из кристаллографической теоремы: две конгруэнтные области кристаллического пространства можно совместить посредством N зеркальных отражений, причём $N \leq 4$.

Если $N = 1$, то плоскость зеркального отражения тождественна плоскости симметрии. При $N \geq 2$ отдельная зеркальная плоскость – часть составной геометрической абстракции, моделирующей конгруэнтное совмещение гомологичных областей кристаллического пространства. При этом существуют альтернативные возможности: 1) плоскости зеркального отражения не имеют общей точки; 2) плоскости зеркального отражения имеют общую точку, т. е. образуют связку.

Первая возможность соответствует преобразованиям симметрии с участием трансляции. Для нашего рассмотрения интерес представляет вторая из указанных возможностей при одновременном присутствии в кристаллической структуре нескольких взаимно перпендикулярных чётных кристаллографических осей.

Пусть кристалл обладает тетрагональной инверсионно-плоскостной симметрией, т. е. сочетанием плоскостей симметрии вдоль оси $\bar{4}$ с двумя осями 2 , проходящими по биссектрисам углов между этими плоскостями. Оси 2 отображаются пересечениями зеркальных плоско-

стей, проходящих по биссектрисам углов между плоскостями симметрии, с поперечной зеркальной плоскостью M_{\perp} из тройки плоскостей, отображающих ось $\bar{4}$. Отображение всех трёх кристаллографических осей даёт попарные сочетания плоскостей с матрицами

$$m_X = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad m_Y = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad m_Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.12)$$

Одновременное наличие таких плоскостей по вышеупомянутой теореме тождественно центру инверсии с матрицей преобразования

$$I = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

Таким образом, при тетрагональной инверсионно-планальной симметрии имеем вдоль тетрагонального направления пучок плоскостей, перпендикулярных поперечной плоскости M_{\perp} . Другими словами, имеем связку плоскостей, подмножеством которой является связка плоскостей с матрицами (3.12), эквивалентная наличию в кристаллической структуре центра инверсии с матрицей преобразования (3.13).

При аксиальной симметрии ромбического или кубического типа имеем три взаимно перпендикулярные оси 2 или 4, а при аксиальной симметрии средней категории помимо плоскостей с матрицами (3.12) в кристаллической структуре имеются добавочные продольные плоскости симметрии, расположенные между плоскостями, соответствующими матрицам m_X и m_Y . Общее количество продольных плоскостей в последнем случае определяется порядком единичной кристаллографической оси, однако добавочные плоскости не влияют на основной результат: при аксиальной симметрии ромбического или кубического типа либо средней категории имеем связку трёх плоскостей с матрицами (3.12), обусловленную наличием в кристаллической структуре взаимно перпендикулярных чётных кристаллографических осей и эквивалентную наличию в этой структуре центра инверсии.

Сказанное означает, что в каркасных структурах, соответствующих фёдоровским группам $P\bar{4}2m$, $P\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, $P222$, $C222$, $F222$, $I222$, $P23$, $F23$, $I23$, $P432$, $P4_232$, $F432$, $P422$, $I422$, $P6_222$ или $P6_422$,

возможно проявление гиперсимметрии. Элементы пространственной симметрии в этих фёдоровских группах образуют сочетания, геометрические образы которых совпадают с геометрическим образом центра инверсии. Это стабилизирует атомную конфигурацию за счёт антивзаимодействий межатомных сил. В результате химически идентичные атомные комплексы могут образовывать устойчивые каркасные структуры, занимая в них одновременно несколько различных позиций, не взаимосвязанных операциями симметрии фёдоровской группы структуры. Именно такой структурный эффект свойственен кубической модификации лазурита, которой, по имеющимся данным [186], соответствует фёдоровская группа $P23$.

Гиперсимметрия структуры вещества существенно расширяет пределы возможных изоморфных замещений его атомов и (или) атомных комплексов, снимая ограничения, накладываемые принципом индифферентности. При этом обусловленное гиперсимметрией расширение изоморфной смесимости может усиливаться за счёт флексивности кристаллической структуры (см. параграф 3.2.2). Именно благодаря такому усилению гиперсимметрия столь отчётливо проявляется в моноклинных структурах органических молекулярных кристаллов, в которых она и была впервые выявлена. Сочетание гиперсимметрии и флексивности кристаллической структуры возможно также у минеральных фаз. Наглядным примером может служить алланит $(Ca, Ce, Y)(Al, Fe)Al_2(SiO_4)O(Si_2O_7)(OH)$ – наиболее распространённый редкометалльный минерал, иногда называемый также ортитом (пр.гр. $P2_1/m$).

Общеизвестная склонность алланита к метамиктизации указывает на сильно выраженную кристаллохимическую разнородность его структурных единиц, являющуюся предпосылкой гиперсимметрии структуры. Принято считать, что алланит-(Ce) и алланит-(Y) приурочены к разным формационным типам гранитоидов, а именно, к лейкогранитам и к редкометалльным гранитам соответственно. Вопреки этому недавно [190] в турмалиновом метасоматите из Северного гранитного массива на Чукотке был обнаружен парагенезис гидротермального алланита-(Y) с алланитом-(Ce). Это доказывает, что гиперсимметрия структуры в сочетании с её флексивностью обеспечивает возможность изоморфного замещения «тяжёлый лантаноид \leftrightarrow лёгкий лантаноид». По оценке [190], предел такого замещения в алланите составляет 25 %.

3.4.3. Моноклинные аномалии в органической кристаллохимии

Пространственная симметрия структуры молекулярных кристаллов определяется суперпозицией симметрии молекул и симметрии кристаллической решётки. Как молекулярная, так и решёточная симметрия имеет две альтернативные надгруппы Гесселя: $m\bar{3}t$ и $6/mmm$. Каждая из них может быть пошагово сведена к единичной группе (триклинная симметрия) через тригональное либо через ромбическое искажение. С кристаллохимической точки зрения ромбическое искажение имеет два преимущества. Во-первых, этот путь понижения симметрии допускает больше промежуточных шагов и потому сопряжён с преодолением меньших энергетических барьеров. Во-вторых, ромбическое искажение ведёт к приобретению моноклиновой симметрии, т. е. обеспечивает флексивность кристаллической структуры. Указанные преимущества обуславливают преобладание в молекулярных кристаллических структурах моноклиновой симметрии, выраженное столь отчётливо, что в работе [147] этот кристаллохимический феномен был назван моноклиновой аномалией.

А. И. Китайгородский [36] впервые обратил внимание, что в подавляющем большинстве случаев структуры молекулярных кристаллов низкосимметричны, и предложил общее решение проблемы плотной укладки гомологичных тел произвольной формы. Это позволило осуществить качественное разделение пространственных молекулярных структур низшей кристаллографической категории на плотнейшие (высоковероятные), допустимые (маловероятные) и невозможные [36, с. 118–130].

Так как симметрия молекулярных кристаллических структур является суперпозиционной, для более детального вероятностного анализа этих структур необходимо решение задачи Шафрановского – выявление всех парных пересечений групп Гесселя. Такое решение было найдено лишь недавно [191]. С его помощью для пространственных молекулярных структур, проанализированных А. И. Китайгородским на качественном уровне, можно получить следующее соотношение частотностей этих структур:

$$\begin{aligned}
 &P_{2_1/c} : P\bar{1} : C_{2/c} : P_{2_12_12_1} : P_{2_1} : P_{bca} : P_{na2_1} : P_{nma} : Cc : \\
 &: P_{bcn} : C_2 : P_{ca2_1} : P_{2/c} : C_{2/m} : P_{2_1/m} : P_{2_12_{12}} = \quad (3.14) \\
 &= 92,85 : 66,37 : 22,48 : 19,31 : 13,87 : 8,94 : 3,72 : 2,87 : 2,81 : 2,27 : \\
 &: 2,26 : 2,0 : 1,74 : 1,36 : 1,32 : 1.
 \end{aligned}$$

Аналогичное соотношение даёт проведённый по методике [36, с. 107–130] анализ молекулярных структур средней и высшей кристаллографической категории:

$$\begin{aligned}
 & I4_1/a : P4_{1,3}2_12 : R\bar{3}c : I\bar{4} : P4_2/n : R3 : P\bar{4}2_1c : P6_3/m : P\bar{3} : R3c : P4_{1,3} : \\
 & : Pa3 : P3_{1,2}21 : P4/n : Fm3m : I\bar{4}2d : I4/m : P\bar{3}c1 : P2_13 = \quad (3.15) \\
 & = 5,94 : 3,18 : 2,74 : 2,23 : 2,15 : 2,06 : 2,03 : 1,90 : 1,86 : 1,62 : 1,49 : \\
 & : 1,48 : 1,45 : 1,43 : 1,19 : 1,11 : 1,09 : 1,07 : 1.
 \end{aligned}$$

Соотношения (3.14), (3.15), формально аналогичные соотношениям (3.1), (3.2), были использованы нами в качестве полевого приближения при расчёте кристаллохимических приоритетов фёдоровских групп молекулярных кристаллов. Результаты этого расчёта представлены в табл. 3.3.

В обсуждаемом случае мы вновь имеем дело с феноменом редких фёдоровских групп (ср. параграф 3.2.2). Молекулярное строение кристаллов усиливает различие «заселённостей» преимущественных и редких фёдоровских групп столь резко, что для некоторых редких групп расчётная частотность < 0,0001 %. Эти группы в табл. 3.3 не указаны.

С формальной кристаллохимической точки зрения частотности правых и левых энантиоморфов должны совпадать, как это и имело место в табл. 3.1. Однако у молекулярных кристаллов органических соединений, многие из которых вовлечены в биохимические процессы, возможны проявления неравнозначности правых и левых форм. Эта неравнозначность недостаточно изучена, и корректное введение расчётных поправок, учитывающих её влияние, на современном этапе неосуществимо. По этой причине в табл. 3.3 правые и левые энантиоморфные группы не разграничены: для таких групп указана совокупная частотность проявлений обеих форм.

Таблица 3.3

**Относительная частотность реализации фёдоровских групп
в молекулярных кристаллических структурах**

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>P1</i>	0,00962681	<i>Fdd2</i>	0,00340520
<i>P$\bar{1}$</i>	0,24738786	<i>Imm2</i>	0,00008345
<i>P2</i>	0,00012170	<i>Iba2</i>	0,00058299
<i>P2₁</i>	0,05171541	<i>Ima2</i>	0,00014024
<i>C2</i>	0,00843765	<i>Pmmm</i>	0,00002434
<i>Pm</i>	0,00002550	<i>Pnnn</i>	0,00006954
<i>Pc</i>	0,00430575	<i>Pccm</i>	0,00002086
<i>Cm</i>	0,00036161	<i>Pban</i>	0,00010199
<i>Cc</i>	0,01046014	<i>Pmma</i>	0,00006606
<i>P2/m</i>	0,00009156	<i>Pnna</i>	0,00106862
<i>P2₁/m</i>	0,00491887	<i>Pmna</i>	0,00014720
<i>C2/m</i>	0,00505564	<i>Pcca</i>	0,00046708
<i>P2/c</i>	0,00648007	<i>Pbam</i>	0,00026773
<i>P2₁/c</i>	0,34608061	<i>Pccn</i>	0,00353153
<i>C2/c</i>	0,08379588	<i>Pbcm</i>	0,00097705
<i>P222</i>	0,00001507	<i>Pnnm</i>	0,00071511
<i>P222₁</i>	0,00005795	<i>Pmmn</i>	0,00030134
<i>P2₁2₁2</i>	0,00372740	<i>Pbcn</i>	0,00846084
<i>P2₁2₁2₁</i>	0,07197389	<i>Pbca</i>	0,03333801
<i>C222₁</i>	0,00173041	<i>Pnam</i>	0,01070238
<i>C222</i>	0,00007070	<i>Cmcm</i>	0,00097821
<i>F222</i>	0,00003361	<i>Cmca</i>	0,00125638
<i>I222</i>	0,00023180	<i>Cmmm</i>	0,00014372
<i>I2₁2₁2₁</i>	0,00007302	<i>Cccm</i>	0,00011706
<i>Pmc2₁</i>	0,00015994	<i>Cmma</i>	0,00006722
<i>Pcc2</i>	0,00002550	<i>Ccca</i>	0,00047867
<i>Pma2</i>	0,00001507	<i>Fmmm</i>	0,00009736
<i>Pca2₁</i>	0,00744090	<i>Fddd</i>	0,00108484
<i>Pnc2</i>	0,00012517	<i>Immm</i>	0,00010663

Продолжение табл. 3.3

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$Pmn2_1$	0,00060848	$Ibam$	0,00041377
$Pba2$	0,00018081	$Ibca$	0,00028744
$Pna2_1$	0,01386997	$Imma$	0,00020978
$Pnn2$	0,00030714	$P4$	0,00004404
$Cmc2_1$	0,00139314	$P4_1$	0,00091215
$Ccc2$	0,00012517	$P4_2$	0,00010083
$Amm2$	0,00002782	$I4$	0,00027353
$Abm2$	0,00006027	$I4_1$	0,00025383
$Ama2$	0,00020631	$P\bar{4}$	0,00022485
$Aba2$	0,00106746	$I\bar{4}$	0,00136301
$Fmm2$	0,00008461	$P4/m$	0,00004520
$P4_2/m$	0,00012054	$P4_2/nbc$	0,00004288
$P4/n$	0,00087274	$P4_2/nnm$	0,00005679
$P4_2/n$	0,00131780	$P4_2/mbc$	0,00010895
$I4/m$	0,00066759	$P4_2/mnm$	0,00017269
$I4_1/a$	0,00363700	$P4_2/nmc$	0,00011590
$P42_12$	0,00008113	$P4_2/ncm$	0,00012865
$P4_{1,3}22$	0,00008461	$I4/mmm$	0,00020399
$P4_{1,3}2_12$	0,00194367	$I4/mcm$	0,00010083
$P4_22_12$	0,00019008	$I4_1/amd$	0,00018428
$I422$	0,00006722	$I4_1/acd$	0,00052735
$I4_122$	0,00013561	$P3$	0,00024223
$P4_2nm$	0,00003013	$P3_{1,2}$	0,00145805
$P4cc$	0,00003361	$R3$	0,00125985
$P4nc$	0,00011358	$P\bar{3}$	0,00113584
$P4_2bc$	0,00010315	$R\bar{3}$	0,00653339
$I4mm$	0,00001623	$P312$	0,00001854
$I4cm$	0,00003825	$P321$	0,00009968
$I4_1md$	0,00005100	$P3_{1,2}12$	0,00005795
$I4_1cd$	0,00040102	$P3_{1,2}21$	0,00177330
$P\bar{4}2c$	0,00003361	$R32$	0,00046593
$P\bar{4}2_1m$	0,00026310	$P3m1$	0,00007186

Продолжение табл. 3.3

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P\bar{4}_2c$	0,00124247	$P\bar{3}1m$	0,00002086
$P\bar{4}c2$	0,00003129	$P\bar{3}c1$	0,00009852
$P\bar{4}b2$	0,00007186	$P\bar{3}lc$	0,00034423
$P\bar{4}n2$	0,00018776	$R\bar{3}m$	0,00028744
$I\bar{4}m2$	0,00003245	$R\bar{3}c$	0,00099096
$I\bar{4}c2$	0,00009852	$P\bar{3}1m$	0,00003825
$I\bar{4}2m$	0,00018776	$P\bar{3}lc$	0,00043000
$I\bar{4}2d$	0,00068034	$P\bar{3}m1$	0,00010779
$P4/mmm$	0,00010431	$P\bar{3}c1$	0,00065369
$P4/mcc$	0,00009272	$R\bar{3}m$	0,00054822
$P4/nbm$	0,00002666	$R\bar{3}c$	0,00167710
$P4/nnc$	0,00021442	$P6_{1,5}$	0,00124479
$P4/mbm$	0,00007650	$P6_{2,4}$	0,00014140
$P4/mnc$	0,00011358	$P6_3$	0,00069078
$P4/nmm$	0,00020978	$P6_3/m$	0,00116365
$P4/ncc$	0,00046593	$P6_{1,5}22$	0,00057024
$P4_2/mmc$	0,00008693	$P6_{2,4}22$	0,00012517
$P4_2/mcm$	0,00001970	$P6_322$	0,00014951
$P6cc$	0,00001159	$P432$	0,00001623
$P6_3cm$	0,00003477	$F432$	0,00004057
$P6_3mc$	0,00012981	$F4_132$	0,00005331
$P\bar{6}m2$	0,00003709	$I432$	0,00004520
$P\bar{6}c2$	0,00001739	$P4_132$	0,00008345
$P\bar{6}2m$	0,00003129	$I4_132$	0,00002898
$P\bar{6}2c$	0,00015994	$P\bar{4}3m$	0,00012517
$P6/mmm$	0,00005331	$F\bar{4}3m$	0,00006375
$P6/mcc$	0,00011822	$I\bar{4}3m$	0,00032568
$P6_3/mcm$	0,00006722	$P\bar{4}3n$	0,00015183
$P6_3/mmc$	0,00026426	$F\bar{4}3c$	0,00010315

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
$P23$	0,00001391	$\bar{I}43d$	0,00031062
$F23$	0,00009736	$Pm3m$	0,00017849
$I23$	0,00017849	$Pn3n$	0,00012517
$P2_13$	0,00055749	$Pm3n$	0,00008345
$I2_13$	0,00008577	$Pn3m$	0,00003825
$Pm3$	0,00003245	$Fm3m$	0,00072555
$Pn3$	0,00004520	$Fm3c$	0,00006491
$Fm3$	0,00004868	$Fd3m$	0,00015531
$Fd3$	0,00011127	$Fd3c$	0,00014024
$Im3$	0,00014256	$Im3m$	0,00017153
$Pa3$	0,00090519	$Ia3d$	0,00010779
$Ia3$	0,00012517		

Вовлечённость многих органических соединений в биохимические процессы влияет также на их изученность: наиболее активно синтезируются и изучаются молекулярные кристаллы, представляющие интерес не для теоретической кристаллохимии, а для фармацевтической практики, пищевых технологий и т. п., а также аналоги природных соединений. В связи с этим важно подчеркнуть, что и для минеральных, и для органических кристаллических фаз феномен редких фёдоровских групп стабилен: накопление и уточнение структурных данных не влияет на «заселённость» редких групп. Редкость пространственной группы симметрии малоизученной кристаллической структуры следует расценивать как основание для более придирчивого анализа такой структуры. Эта рекомендация особенно настоятельна в отношении новых синтетических соединений и минералов, заявляемых как единственные известные представители какой-либо пространственной группы симметрии.

3.4.4. Квазикристаллические фазы

Для анизотропных фаз трёхмерная регулярность их строения является необходимым условием их возникновения: отсутствие закономерной пространственной повторяемости конфигураций структурных единиц означало бы наличие в объёме такой фазы мезоскопических либо макроскопических областей, тождественных по химиче-

скому составу, но различных по своим свойствам. Вследствие этого вариативность кристаллических структур ограничена требованием трёхмерной трансляционной инвариантности, допускающим примитивную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную либо гексагональную симметрию (основная теорема кристаллографии). Невинтовые гексагирные оси в кристаллических структурах возможны только в сочетании с продольной планальной симметрией, а винтовые оси δ_k и 12_l – только в отсутствие иных элементов симметрии и притом только для $k = 2$ либо 4 , $l = 2, 3$ либо 4 .

Все остальные – «некристаллографические» – проявления симметрии несовместимы с трёхмерно-периодическими решётками и для структур термодинамически стабильных кристаллических фаз являются запрещёнными. Вопреки этому некоторые авторы (см., например, [192]) считают существование устойчивых твёрдых фаз с аperiодическими структурами принципиально возможным.

На первый взгляд такую возможность подтверждает многообразие известных квазикристаллических фаз, структуры которых обычно интерпретируют как аperiодические из-за их пентагональной симметрии. Однако пентагональные структуры квазикристаллических фаз икосаэдричны [193], что означает их подчинённость группе $\mathcal{Y} \equiv 532$. На мезоскопическом уровне устойчивость икосаэдрических атомных группировок обеспечивается их высокой компактностью: хорошо известно, что при икосаэдрической укладке жёстких сфер заполнение пространства $\approx 73,41\%$ близко к предельному значению $\pi/\sqrt{18} \approx 74,048\%$. Решающим фактором макроскопической устойчивости квазикристаллических фаз является инвариантность симметрии \mathcal{Y} относительно нететрагональных кубических групп Гесселя. Благодаря этой инвариантности икосаэдрические атомные группировки совместимы с нететрагональной кубической решёткой, что и обеспечивает возможность формирования квазипериодической структуры как результата трёхмерно-регулярных встраиваний икосаэдрических кластеров в нететрагональную кубическую решётку.

Таким образом, устойчивость квазикристаллических фаз и их воспроизводимость на опыте обусловлены тем, что \mathcal{Y} -симметричные структуры этих фаз – не аperiодические, а изометрические квазипериодические, т. е. трёхмерно-регулярные. Структуры с иной некристаллографической симметрией этим свойством не обладают и потому в твёрдофазном состоянии могут обнаруживаться только как мезоскопические объекты («двумерные квазикристаллы» [193]).

Глава 4

ТЕРМОХИМИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

4.1. Постановка задачи

Важнейшим частным случаем эффекта регуляризации структуры является эффект Хедвалла – изменение реакционной способности твёрдых фаз при их структурных превращениях. Поскольку эти превращения обычно индуцируются изменением температуры и (или) давления, эффект Хедвалла можно интерпретировать как зависимость реакционной способности вещества от термобарического режима.

Изменения термобарического режима вызывают в реакционной системе превращения энергии, являющиеся предметом эксергетического анализа. Такой анализ позволяет количественно охарактеризовать термодинамическую ценность химического сырья [194], однако результаты анализа напрямую зависят от выбора «окружающей среды» как уровня отсчёта эксергии [195]. Для реакционных смесей на основе углеводородов нефти эта проблема успешно решена [195]–[197]. Далее рассматриваются твердофазные реакционные смеси.

Эксергия любого объекта включает аддитивные составляющие той же природы, что и аддитивные составляющие энергии этого объекта [198, р. 102]. В отсутствие внешних полей эксергию Ξ твердофазной реакционной смеси в первом приближении можно рассматривать как термохимическую:

$$\Xi = \Xi_{th} + \Xi_{ch}, \quad (4.1)$$

где Ξ_{th} – термическая эксергия; Ξ_{ch} – химическая эксергия. Бароиндуцированные поправки к термохимическим эффектам мы исследуем отдельно.

4.2. Эксергетический анализ твёрдофазных реакционных смесей

4.2.1. Термическая эксергия

Если окружающая среда имеет температуру T_0 , то объект, имеющий температуру T , обладает термической эксергией [197, р. 102]:

$$\Xi_{\text{th}} = \int_{H_0}^{H_T} \eta_T dH = \int_{T_0}^T \eta_T C_p dT; \quad T > T_0; \quad (4.2)$$

$$\Xi_{\text{th}} = \int_{H_T}^{H_0} \eta_T dH = \int_T^{T_0} \eta_T C_p dT; \quad T < T_0, \quad (4.3)$$

где $H_0 = H|_{T=T_0}$; H_T – значение энтальпии H при температуре T ; η_T – эффективность преобразования теплоты в системе «объект – окружающая среда».

Величину η_T легко определить, предположив, что количество теплоты $\delta Q_1 = T_1 dS$ от нагревателя с температурой T_1 доставляется холодильнику с температурой T_2 тепловым потоком

$$\frac{dQ_1}{dt} = T_1 \frac{dS}{dt} = \Lambda(T_1 - T), \quad (4.4)$$

где Λ – коэффициент теплопроводности. Вследствие необратимых тепловых потерь теплопередача происходит при температуре $T < T_1$, а энтропия приобретает дополнительное приращение δS , которое является мерой необратимости процесса (см. [199]). В результате холодильнику доставляется количество теплоты

$$\delta Q = (T - T_2)(dS + \delta S).$$

В соответствии с законом сохранения энергии $\delta Q_1 = T(dS + \delta S)$. Тогда

$$\delta Q = \frac{T_1(T - T_2)dS}{T},$$

так что эффективность преобразования теплоты

$$\eta_T = \frac{\delta Q}{\delta Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T}. \quad (4.5)$$

Из (4.5) вытекает, что полезная тепловая мощность равна:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Lambda_1(T_1 - T)(T - T_2)}{T}.$$

Эта величина максимальна при температуре

$$T = \sqrt{T_1 T_2}. \quad (4.6)$$

Подставляя (4.6) в (4.5), получаем: максимальная эффективность неидеальной теплопередачи от нагревателя с температурой T_1 к холодильнику с температурой T_2 равна:

$$\eta_T = 1 - \sqrt{T_2/T_1}. \quad (4.7)$$

Возвращаясь с учётом формулы (4.7) к выражениям (4.2) и (4.3), находим: при $T > T_0$

$$\Xi_{\text{th}} = H_T - H_0 - (f_C(T) - f_C(T_0)); \quad (4.8)$$

при $T < T_0$

$$\Xi_{\text{th}} = H_0 - H_T - (F_C(T_0) - F_C(T)), \quad (4.9)$$

где

$$f_C = \sqrt{T_0} \int \frac{C_p}{\sqrt{T}} dT; \quad F_C = \frac{1}{\sqrt{T_0}} \int C_p \sqrt{T} dT.$$

Температурную зависимость изобарной теплоёмкости неорганических реагентов традиционно аппроксимируют выражением

$$C_p = \bar{C} + aT + bT^{-2};$$

для органических веществ обычно принимают:

$$C_p = \bar{C} + aT + gT^2,$$

где \bar{C} , a , b и g – константы. В таком случае для неорганических и органических реагентов соответственно будем иметь:

$$f_C = 2\sqrt{T_0 T} \left(\bar{C} + \frac{aT - bT^{-2}}{3} \right); F_C = 2\sqrt{\frac{T}{T_0}} \left(\frac{\bar{C}T}{3} + \frac{aT^2}{5} - \frac{b}{T} \right);$$

$$f_C = 2\sqrt{T_0 T} \left(\bar{C} + \frac{aT}{3} + \frac{gT^2}{5} \right);$$

$$F_C = 2T \sqrt{\frac{T}{T_0}} \left(\frac{\bar{C}}{3} + \frac{aT}{5} + \frac{gT^2}{7} \right).$$

4.2.2. Химическая эксергия

Принято считать, что в основу расчёта химической эксергии должны быть положены фундаментальные «реакции энергетического обесценивания». Вместе с тем поскольку выбор таких реакций заведомо неоднозначен [201], [202], автор [203, с. 25] даже констатировал, что точный расчёт химической эксергии кристаллических веществ принципиально невозможен. В недавних работах [204]–[207] остроту обозначенной проблемы удалось сгладить. Плодотворной отправной точкой для дальнейшего продвижения в этом направлении представляются идеи [208].

Будем исходить из того, что разные формы энергии неодинаковы по способности преобразования их в работу [208]. По определению, эксергия – это часть совокупной энергии системы, доступная для преобразования в другие виды энергии (в том числе для совершения работы), соответственно химическая эксергия Ξ_{ch} системы есть мера энергетической обеспеченности протекания в данной системе химической реакции. Из этого определения непосредственно вытекает, что химической эксергией обладает не отдельное вещество, а реакционная смесь с заданным соотношением компонентов в заданных термодинамических условиях.

Известно [17], что, если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является экзотермической ($\Delta_r H < 0$), то с термохимической точки зрения результатом её протекания является выделение количества теплоты

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S, \quad (4.10)$$

где Δ_r обозначает изменение соответствующей величины в результате реакции. При $\Delta_r S < 0$ теплота ΔQ отдаётся во внешнюю среду, а при

$\Delta_r S > 0$ – поглощается из внешней среды. Это обеспечивает поддержание изотермического состояния реакционной системы, находящейся в тепловом контакте с внешней средой при температуре T . Если же реакция – эндотермическая, то для её осуществления требуется подвести теплоту

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S. \quad (4.11)$$

Из (4.10) и (4.11) следует: мерой энергетической обеспеченности химической реакции служит величина

$$\Xi_{\text{ch}} = -T \Delta_r S. \quad (4.12)$$

Если $\Xi_{\text{ch}} < 0$, то величина Ξ_{ch} определяет количество теплоты, которое должно поступить в систему из окружающей среды для протекания данной реакции при данной температуре; если же $\Xi_{\text{ch}} > 0$, то величина Ξ_{ch} равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде.

Равенство (4.12) удовлетворяет основополагающим требованиям эксергетического анализа. Во-первых, расчёт химической эксергии по формуле (4.12) сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии. Во-вторых,

$$\Xi_{\text{ch}} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Согласно (4.12), равенство $\Xi_{\text{ch}} = 0$ может иметь место также при $T \neq 0$, а именно, если при экзотермической реакции $\Delta_r S = 0$. Тогда к температурной зависимости химической эксергии соответствующей реакционной смеси можно применить известную математическую теорему, согласно которой между двумя нолями непрерывной функции находится ноль её производной. Таким образом, в общем случае температурная зависимость химической эксергии экзотермической реакционной смеси имеет максимум.

Расчёт химической эксергии особо важен для оценки эффективности топлива. Поскольку воспламенению твёрдого топлива предшествует термическое разложение его компонентов, при прочих равных условиях химическая эксергия топливовоздушной смеси тем выше, чем меньше энтропия S_a золы при температуре горения и чем меньшей энтропией S_d обладают компоненты топлива при температуре

своего разложения. Величины S_a для основных компонентов известных твёрдых топлив, рассчитанные нами на основе литературных данных [209]–[213], приведены в табл. 4.1. Для оценки зависимости $S_a(T)$ были использованы усреднённые значения теплоёмкости золы твёрдых топлив [214]. Обработка этих значений дала следующие выражения температурной зависимости удельной энтропии золы: при $373 < T < 1473$ К

$$S_a = S_a^\circ + \left(0,853 \ln T + 1,084 \cdot 10^{-4} T + \frac{5968,50}{T^2} \right) \text{кДж/кг} \cdot \text{К};$$

при $1473 < T < 2273$ К

$$S_a = S_a^\circ + \left(1,831 \ln T - 1,379 \cdot 10^{-4} T + \frac{679493,45}{T^2} \right) \text{кДж/кг} \cdot \text{К},$$

где S_a° – стандартная энтропия золы, которая, согласно [215], может быть принята равной 660 кДж/кг · К.

**Удельная энтропия основных компонентов твёрдых топлив
при температуре термического разложения компонента**

Вещество	S_d , кДж/кг · К	Вещество	S_d , кДж/кг · К
Мочевина	138,422	Янтарная кислота {Бутандиовая кислота}	256,283
Щавелевая кислота	167,594	Аспарагиновая кислота {(2S)-2-Аминобутандиовая кислота}	269,905
Дицианодиамид {2-Цианогуанидин}	192,398	Креатинин {2-Амино-1-метилимидазолидин-4-он}	252,750
Глицин {2-Аминоуксусная кислота}	160,793	Глицилглицин {2-[(2-Аминоацетил)амино]уксусная кислота}	283,701
Меламин {1,3,5-Триазин-2,4,6-триамин}	270,140	L-Аспарагин {(2S)-2,4-Диамино-4-оксобутановая кислота}	267,676
L-Аланин {(2S)-2-Аминопропановая кислота}	217,261	Креатин {N-[Амино(имино)метил]-N-метилглицин}	300,305
L-Серин {(2S)-2-Амино-3-гидроксипропановая кислота}	224,602	Гипоксантин {1,7-Дигидро-6Н-пурин-6-он}	200,421
Аллоксан {1,3-Диазинан-2,4,5,6-тетрон}	247,842	Ксантин {3,7-Дигидропурин-2,6-дион}	244,719
Малеиновая кислота {(Z)-Бутендиовая кислота}	210,981	Мочевая кислота {7,9-Дигидро-3Н-пурин-2,6,8-трион}	288,846
Фумаровая кислота {2-Бутендиовая кислота}	264,473	Аденин {9Н-Пурин-6-амин}	267,500
Аллантоин {(2,5-Диоксо-4-имидазолидинил)мочевина}	300,598	Гуанин {2-Амино-1,9-дигидро-6Н-пурин-6-он}	287,448
L-пролин {(2S)-Пирролидин-2-карбоновая кислота}	247,607	L-Цистин {(2R,2'R)-3,3'-Дисульфандиилбис(2-аминопропановая кислота)}	435,254

Вещество	S_d , кДж/кг · К	Вещество	S_d , кДж/кг · К
L-Глутаминовая кислота {(2S)-2-Аминоглутаровая кислота}	293,842	α -D-Глюкоза {(2S,3R,4S,5S,6R)-6-(Гидроксиметил)оксан-2,3,4,5-тетрол}	399,049
DL-Аланилглицин {2-(2-Аминопропаноиламино) уксусная кислота}	320,416	L-Сорбоза {(3S,4R,5S)-1,3,4,5,6-Пентагидроксигексан-2-он}	460,361
L-Глютамин {(2S)-2,5-Диамино-5-оксопентановая кислота}	283,969	L-лейцин {(2S)-2-Амино-4-метилпентановая кислота}	349,342
L-Валин {(2S)-2-Амино-3-метилбутановая кислота}	300,591	L-Изолейцин {(2S,3S)-2-Амино-3-метилпентановая кислота}	333,974
Метионин {(2S)-2-Амино-4-(метилсульфанил)бутановая кислота}	424,316	Бензойная кислота	286,055
1,2-Динитробензол	362,386	2-Нитробензойная кислота	298,898
1,3-Динитробензол	358,408	3-Нитробензойная кислота	306,637
Фенол	204,653	4-Нитробензойная кислота	317,678
Катехол {Бензол-1,2-диол}	234,241	<i>o</i> -Гидроксibenзойная кислота {2-Гидроксibenзойная кислота}	293,900
Резорцин {Бензол-1,3-диол}	236,322	<i>m</i> -Гидроксibenзойная кислота {3-Гидроксibenзойная кислота}	298,198
Гидрохинон {Бензол-1,4-диол}	228,515	<i>p</i> -Гидроксibenзойная кислота {4-Гидроксibenзойная кислота}	260,277
Ангидрид фталевой кислоты {2-Бензофуран-1,3-дион}	287,336	Дифенил эфир {1,1'-Оксидибензол}	369,039
<i>o</i> -Фталевая кислота {Бензол-1,2-дикарбоновая кислота}	306,750	Дифениламин {N-Фениланилин}	448,595
Гиппуровая кислота {2-Бензамидоуксусная кислота}	367,447	Гексаметилбензол {1,2,3,4,5,6-Гексаметилбензол}	462,053
L-Фенилаланин {(2S)-2-Амино-3-фенилпропановая кислота}	344,539	Сахароза { β -D-Фруктофуранозил α -D-глюкопиранозид}	603,326

Вещество	S_d , кДж/кг · К	Вещество	S_d , кДж/кг · К
L-Тирозин {(2S)-2-Амино-3-(4-гидроксифенил)пропановая кислота}	364,705	Бензофенон {Дифенилметанон}	409,109
Нафталин	338,668	Дифенилкарбинол {Дифенилметанол}	409,195
2-Метилнафталин	336,255	Антрацен	367,786
L-Триптофан {(2S)-2-Амино-3-(1H-индол-3-ил)пропановая кислота}	408,752	Фенантрен	382,971
Дурол {1,2,4,5-Тетраметилбензол}	349,990	1,2-Дифенилэтилен {1,1'-(Этилен-1,2-диил)добензол}	415,653
Гиппурилглицин {2-[(2-Бензамидоацетил)амино]уксусная кислота}	631,866	Дибензил {1,1'-Этан-1,2- диилдобензол}	440,162
Пентаметилбензол {1,2,3,4,5-Пентаметилбензол}	414,859	Пирен	421,650
Бифенил {1,1'-Бифенил}	332,018	Флуорантен	421,026
1,4-Дифенил-2-бутен-1,4-дион	549,979	1,3,5-Трифенилбензол	712,416
1,4-Дифенил-1,4-бутандион	575,542	Перилен	536,325
Гексадекановая кислота	803,426	Коронен	599,806
1-Гексадеканол {Гексадекан-1-ол}	775,669	Тетрацен {2,3-Бензантрацен}	428,926
Трифенилен	484,336	Тетракозан	1263,394
Трифенилметан	545,692	Тетрафенилметан {1,1',1'',1'''-Метантетраилтетрабензол}	700,879
Трифенилметанол	581,737	Пентакозан	1327,594
Трифениламин {N,N-Дифениланилин}	533,436	Дотриакозан	1678,328
Трифенилэтилен {1,2-Дифенилэтенилбензол}	579,349	Тритриакозан	1736,151

4.3. Бароиндуцированные термохимические эффекты

Традиционно считается, что бароиндуцированные эффекты в твёрдофазных реакционных смесях не имеют практического значения из-за малой сжимаемости твёрдых тел. Между тем ввиду соотношения взаимности Максвелла

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

бароиндуцированное изменение молярной энтропии определяется не сжимаемостью вещества, а его тепловым расширением, которое обладает очень высокой структурной чувствительностью. В силу неизбежных кристаллохимических различий компонентов твёрдофазных систем бароиндуцированные термохимические эффекты в таких системах в общем случае немонотонны по температуре. В сочетании с наблюдающимся у многих кристаллов отрицательным тепловым расширением это существенно расширяет спектр термохимических эффектов в твёрдофазных реакционных смесях и создаёт дополнительные возможности управления химическими процессами в них.

Для количественного описания бароиндуцированных термохимических эффектов будем исходить из известных выражений для зависимостей молярной энтропии S вещества и приращения его молярной энтальпии H от температуры T [17]:

$$S_T = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT; \quad \Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p dT. \quad (4.13)$$

Здесь и далее верхний индекс относит соответствующие величины к стандартному давлению $p = p^\circ = 101,325$ кПа. Из (4.13) видно, что для расчёта термохимических характеристик кристаллического вещества в нестандартных условиях необходимо знание температурной зависимости изобарной теплоёмкости при соответствующем значении давления $p > p^\circ$. Поскольку даже в наиболее обширных справочных источниках [216], [217] такие сведения отсутствуют, применим равенство

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial p} = T \frac{\partial}{\partial T} \left(- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right) = -TV_{298}^\circ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p. \quad (4.14)$$

В параграфе 3.2.2 уже отмечалось, что у низкосимметричных (моноклинных и триклинных) кристаллов от ограничений, накладываемых симметрией структуры, свободен, по крайней мере, один угол между кристаллографическими осями решётки. В силу указанного обстоятельства при тепловом расширении таких кристаллов форма образца вещества изменяется в значительно бóльшей степени, нежели его объём, так что для моноклинных и триклинных кристаллов $(\partial\alpha/\partial T)_p \rightarrow 0$.

У кристаллов более высокой симметрии объёмное тепловое расширение определяется суперпозицией линейных расширений вдоль кристаллографических направлений. Для кристаллов, имеющих ромбическую структуру,

$$\alpha = \bar{\alpha}_x + \bar{\alpha}_y + \bar{\alpha}_z,$$

где $\bar{\alpha}_x$, $\bar{\alpha}_y$ и $\bar{\alpha}_z$ – коэффициенты линейного теплового расширения вдоль кристаллографических осей. Для кубических кристаллов

$$\alpha = 3\bar{\alpha};$$

а для одноосных кристаллов

$$\alpha = \bar{\alpha}_{\parallel} + 2\bar{\alpha}_{\perp}.$$

Здесь и далее нижний индекс \parallel соответствует линейному тепловому расширению вдоль главной кристаллографической оси, нижний индекс \perp – линейному тепловому расширению перпендикулярно этой оси.

Температурную зависимость коэффициента линейного теплового расширения будем аппроксимировать выражением

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_{298}^{\circ} + \bar{\theta}_1(T - T^{\circ}) + \bar{\theta}_2(T - T^{\circ})^2,$$

где $T^{\circ} = 298,15$ К; $\bar{\theta}_1$ и $\bar{\theta}_2$ – константы. С учётом вышесказанного коэффициент объёмного теплового расширения кристаллов средней и высокой симметрии выразится в виде

$$\alpha = \alpha_{298}^{\circ} + \theta_1(T - T^{\circ}) + \theta_2(T - T^{\circ})^2. \quad (4.15)$$

Для кубических кристаллов

$$\theta_1 = 3\bar{\theta}_1; \quad \theta_2 = 3\bar{\theta}_2;$$

для одноосных кристаллов

$$\theta_1 = \bar{\theta}_{1\parallel} + 2\bar{\theta}_{1\perp}; \quad \theta_2 = \bar{\theta}_{2\parallel} + 2\bar{\theta}_{2\perp};$$

а для ромбических кристаллов

$$\theta_1 = \bar{\theta}_{1X} + \bar{\theta}_{1Y} + \bar{\theta}_{1Z}; \quad \theta_2 = \bar{\theta}_{2X} + \bar{\theta}_{2Y} + \bar{\theta}_{2Z}.$$

Используя (4.14) и (4.15), получаем:

$$C_p = C_p^\circ - TV_{298}^\circ (\theta_1 + 2\theta_2(T - T^\circ))(p - p^\circ). \quad (4.16)$$

Возвращаясь с учётом (4.16) к равенствам (4.13), находим, что при $p > p^\circ$

$$S_T = S_T^\circ + \Delta_p S_T; \quad \Delta H_T = \Delta H_T^\circ + \Delta_p H_T; \quad (4.17)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_{298}^\circ + \Delta G_T^\circ + \Delta_p G_T, \quad (4.18)$$

где

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT; \quad \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p^\circ dT;$$

$$\Delta_p S_T = -V_{298}^\circ (\theta_1 T + \theta_2 (T - T^\circ)^2)(p - p^\circ); \quad (4.19)$$

$$\Delta_p H_T = -V_{298}^\circ T^2 \left(\frac{\theta_1}{2} + \theta_2 \left(\frac{2T}{3} - T^\circ \right) \right) (p - p^\circ); \quad (4.20)$$

$$\Delta G_T^\circ = \int_{298}^T C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT; \quad (4.21)$$

$$\Delta_p G_T = V_{298}^\circ T \left[\frac{\theta_2 T^2}{3} + \left(\frac{\theta_1}{2} - \theta_2 T^\circ \right) T + \theta_2 (T^\circ)^2 \right] (p - p^\circ). \quad (4.22)$$

Одно и то же давление может в зависимости от температуры оказывать на реагент как активирующее действие ($\Delta_p G_T > 0$), так и пассивирующее действие ($\Delta_p G_T < 0$). Такая альтернатива существует, если

$$\Phi \equiv \frac{\theta_1^2}{4} - \theta_1 \theta_2 T^\circ - \frac{(\theta_2 T^\circ)^2}{3} > 0. \quad (4.23)$$

При выполнении этого требования имеются два пороговых значения температуры:

$$T_- = \frac{3 \left(\theta_2 T^\circ - \frac{\theta_1}{2} - \sqrt{\Phi} \right)}{2\theta_2}; \quad T_+ = \frac{3 \left(\theta_2 T^\circ - \frac{\theta_1}{2} + \sqrt{\Phi} \right)}{2\theta_2}.$$

Если $\theta_2 > 0$, то повышение давления оказывает при $T < T_-$ и при $T > T_+$ активирующее действие на реагент, а при $T_- < T < T_+$ повышение давления пассивирует реагент. Если же $\theta_2 < 0$, то при $T_- < T < T_+$ повышение давления активирует реагент, а в температурных областях $T < T_-$ и $T > T_+$ барическое воздействие является пассивирующим.

При невыполнении требования (4.23) для веществ, у которых $\theta_2 > 0$, повышение давления при любых температурах будет активирующим фактором. В противном случае ($\theta_2 < 0$) повышение давления при любых температурах пассивирует реагент (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Параметры объёмного теплового расширения простых веществ

Элемент	$\theta_1 \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\theta_2 \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Интервал температур
Ag	6,093	4,881	[280; 1300]
Al	12,381	13,004	[280; 920]
As	0,1027	-0,136	[220; 1050]
Au	4,2066	1,593	[280; 1350]
C (алмаз)	8,999	-6,571	[250; 850]
Ce	-7,744	18,429	[350; 950]
Co	17,649	-13,892	[280; 730]
Cr	1,1024	3,146	[280; 2050]
Cu	5,5073	2,644	[280; 1350]
Dy	17,805	-10,692	[280; 1220]
Er	-13,867	32,303	[280; 1250]
Fe	17,422	-17,258	[280; 1000]
Ge	4,349	-1,140	[280; 1160]
Ir	1,806	1,483	[280; 1180]
La	10,488	0,030	[280; 1120]
Li	24,8166	-879,31	[250; 300]
Lu	18,561	-8,231	[280; 1150]
Mo	1,8252	0,0078	[280; 2600]
Nb	1,995	-0,220	[200; 2620]
Ni	-0,222	2,616	[500; 1600]
Pb	7,164	-0,158	[280; 1150]
Pr	-1,388	11,777	[280; 920]

Элемент	$\theta_1 \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\theta_2 \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Интервал температур
Pt	1,794	1,0663	[280; 2300]
Re	3,203	-4,204	[280; 790]
Rh	4,217	0,819	[280; 1200]
Si	1,146	-0,352	[650; 2000]
Sm	$\approx 0,673$	≈ 0	[280; 560]
Ta	1,018	0,004	[200; 2750]
Th	7,273	-3,216	[280; 1150]
V	5,832	-0,568	[280; 1600]
W	5,846	0,3468	[280; 3500]
Yb	23,194	-32,631	[350; 800]

Формулы (4.16)–(4.22) соответствуют случаю, когда давление является изотропным (гидростатическим). У монокристаллических реагентов существует дополнительная возможность управления их реакционной способностью – одноосное сжатие. Результат такого воздействия можно описать с помощью выражений (4.16)–(4.22), формально заменив в них изотропное давление p сжатием вдоль кристаллографического направления, а величины θ_1 и θ_2 – соответствующими значениями $\bar{\theta}_1$ и $\bar{\theta}_2$. Параметры $\bar{\theta}_1$ и $\bar{\theta}_2$ для разных кристаллографических осей могут весьма существенно различаться; например, для ромбического урана $\bar{\theta}_{1X} = 2,37 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-2}$, $\bar{\theta}_{2X} = 4,57 \cdot 10^{-11} \text{K}^{-3}$, $\bar{\theta}_{1Y} = 3,65 \cdot 10^{-9} \text{K}^{-2}$; $\bar{\theta}_{2Y} = -7,49 \cdot 10^{-11} \text{K}^{-3}$; $\bar{\theta}_{1Z} = 3,61 \cdot 10^{-8} \text{K}^{-2}$; $\bar{\theta}_{2Z} = 2,18 \cdot 10^{-11} \text{K}^{-3}$. Из-за упомянутых различий сжатие монокристаллического реагента в разных направлениях по-разному влияет на его реакционную способность. В наибольшей степени это характерно для реагентов с ромбической структурой, у которых все три ортогональных сжатия взаимно неэквивалентны. Реагентам с кубической структурой, наоборот, это не свойственно: сжатие кубического монокристалла в любом из трёх ортогональных кристаллографических направлений будет влиять на его реакционную способность так же (в качественном отношении) как и воздействие гидростатического давления. Особый интерес представляет случай, когда у реагента с одноосной структурой $\bar{\theta}_{2\parallel} \cdot \bar{\theta}_{2\perp} < 0$: сжатия такого реагента вдоль главной оси и перпендикулярно ей будут оказывать на реакционную способность взаимно противоположные по характеру воздействия (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Параметры линейного теплового расширения кристаллов простых веществ с одноосной структурой

Элемент	$\bar{\theta}_{1\parallel} \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\bar{\theta}_{2\parallel} \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Интервал температур	$\delta, \%$	$\bar{\theta}_{1\perp} \cdot 10^9, \text{K}^{-2}$	$\bar{\theta}_{2\perp} \cdot 10^{12}, \text{K}^{-3}$	Интервал температур
Be	22,233	-19,524	[280; 800]	0,21	26,807	-22,971	[280; 800]
Bi	1,7978	0,592	[200; 550]	0,083	4,255	-127,64	[200; 570]
C (графит)	8,541	-8,451	[280; 850]	0,076	4,338	-1,788	[280; 850]
Cd	-19,539	-165,87	[280; 500]	0,015	31,949	266,48	[280; 500]
Os	2,712	3,832	[280; 850]	0,656	1,428	3,930	[280; 850]
Ru	3,248	1,357	[280; 2500]	0,028	2,424	1,115	[280; 2600]
Sc	-3,361	5,797	[580; 1320]	0,07	4,554	0,212	[250; 1350]
Sn	64,742	-70,436	[280; 500]	0,043	25,731	-24,824	[280; 500]
Ti	-74,26	60,78	[293; 920]	0,015	41,885	-33,59	[293; 920]
Y	-1,705	6,810	[280; 1120]	2,01	-0,474	9,328	[280; 1120]
Zn	-1,569	-90,0	[300; 650]	1,225	-19,848	152,381	[350; 650]
Zr	8,2575	1,399	[250; 1200]	0,001	1,1605	-1,522	[280; 1200]

Глава 5

НЕТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ

5.1. Постановка задачи

В работе [218] было обнаружено, что воздействие магнитного поля с напряжённостью $h \geq 1$ кЭ меняет габитус кристаллических форм, образующихся при осаждении гидроксида меди и карбоната кальция. Экспериментальное исследование полимерных систем на основе цианэтилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы продемонстрировало, что магнитное поле напряжённостью $h = 2 \div 7$ кЭ эквивалентно деформации со скоростью сдвига $12 \div 60 \text{ с}^{-1}$ [219, с. 253–267]. При $h \geq 2$ кЭ магнитное поле индуцирует синтез аммиака [220], при $h \geq 10$ кЭ – превращение фталоцианина хлороалюминия в μ -(оксо)бис[фталоцианат] алюминия [221], а при $h \geq 3$ кЭ вызывает окисление фосфида индия [222]. Возможен и противоположный магнитохимический эффект: доказано [223], что даже весьма слабое магнитное поле (от 0,6 кЭ) подавляет выбросоопасные реакции в углях.

Обратим внимание, что речь идёт о «первичных» магнитохимических эффектах – химических процессах, индуцируемых магнитным полем при соответствующих пороговых значениях его напряжённости h . По этому формальному признаку их естественно противопоставить «вторичным» магнитохимическим эффектам – изменениям долевого состава продуктов спин-зависимых (спин-селективных) реакций при допороговых значениях h . Упомянутые изменения находятся в пределах нескольких процентов [224] и потому не имеют практического значения*. Тем не менее на протяжении последних десятилетий в теоретической магнитохимии изучаются именно спин-зависимые реакции, тогда как «первичные» магнитохимические эффекты до сих пор

* В обзоре [224] спиновые магнитохимические эффекты охарактеризованы как «слабые» и «капризные».

анализировались лишь на эмпирическом уровне [225], [226]. Электростатика химических систем находится в ещё более специфическом положении. Решение соответствующей проблемы считается давно известным [227], однако в его основе лежит концепция электрической индукции, неприменимая к статическим полям [228].

Отсутствие адекватной методологии количественного описания химических явлений, индуцируемых воздействием статических полей, сдерживает применение таких воздействий в химико-технологической практике. В данной главе, посвящённой закономерностям влияния электростатического и магнитостатического поля на реакционную способность веществ, предпринята попытка восполнить этот пробел.

5.2. Электростатика и магнитостатика реакционных смесей

Пусть электростатическое поле E создаётся свободными электрическими зарядами, распределёнными с объёмной плотностью ρ_0 :

$$\nabla E = 4\pi\rho_0. \quad (5.1)$$

При воздействии поля E на диэлектрик часть энергии поля затрачивается на электрическую поляризацию диэлектрика, количественной характеристикой которой является электрический момент P единицы объёма вещества. Электрический потенциал φ_σ совокупности связанных зарядов поляризованного диэлектрика объёмом v выражается равенством [229]:

$$\varphi_\sigma = \int_v \frac{Pr}{r^3} dv, \quad (5.2)$$

где r – радиус-вектор. Поскольку

$$\frac{Pr}{r^3} = P\nabla\left(\frac{1}{r}\right) = \nabla\left(\frac{P}{r}\right) - \frac{\nabla P}{r},$$

вместо (5.2) имеем:

$$\varphi_\sigma = \int_v \nabla\left(\frac{P}{r}\right) dv - \int_v \frac{\nabla P}{r} dv = \int_\Omega \frac{P_n}{r} d\Omega - \int_v \frac{\nabla P}{r} dv, \quad (5.3)$$

где Ω – поверхность, ограничивающая объём v ; P_n – составляющая вектора P в точках этой поверхности Ω , определяемая в направлении

нормали к ней. По своей математической структуре выражение (5.3) идентично вытекающему из уравнения Пуассона общему выражению

$$\varphi = \int_{\Omega} \frac{\bar{\sigma}}{r} d\Omega + \int_{\upsilon} \frac{\sigma + \rho_0}{r} d\upsilon \quad (5.4)$$

для результирующего потенциала φ электростатического поля, создаваемого свободными электрическими зарядами [уравнение (5.1)], двумерной системой зарядов, распределённых на поверхности Ω с плотностью $\bar{\sigma}$, и трёхмерной системой связанных зарядов, распределённых в объёме υ с плотностью σ . Однако поверхностные заряды могут стабильно сохраняться только на границе с вакуумом, тогда как в любой реальной среде неизбежно достигается термодинамически равновесное состояние $\bar{\sigma} = 0$. Следовательно,

$$P_n = 0; \quad \sigma = -\nabla P.$$

Тогда из (5.1), (5.3), (5.4) вытекает, что напряжённость электрического поля в объёме диэлектрика определяется вектором

$$\mathcal{E} = \mathbf{E} - 4\pi\mathbf{P}, \quad (5.5)$$

который удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \mathcal{E} = 4\pi\rho; \quad (5.6)$$

$$\mathcal{E} = \frac{\mathbf{E}}{\varepsilon}, \quad (5.7)$$

где

$$\rho = \sigma + \rho_0;$$

ε – диэлектрическая проницаемость.

Энергия электростатического поля есть энергия взаимодействия зарядов, создающих это поле. Поэтому энергия электростатического поля \mathbf{E} в свободном пространстве объёмом υ равна:

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{\upsilon} \varphi \rho_0 d\upsilon. \quad (5.8)$$

Воспользовавшись универсальным соотношением $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, уравнением Пуассона и известной из векторного анализа теоремой Грина, нетрудно получить следующее равенство:

$$\int_{\nu} [-4\pi\varphi\rho_0 + E^2] d\nu = \int_{\Omega} \left[\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial\ell} \right] d\Omega, \quad (5.9)$$

где ℓ – нормаль к поверхности Ω . С помощью известных приёмов [229] можно показать, что поверхностный интеграл в правой части этого равенства пропорционален плотности двумерного заряда на поверхности Ω . Исходное соотношение (5.1) подразумевает отсутствие такого заряда, поэтому из (5.8) и (5.9) следует, что при наличии электростатического поля \mathbf{E} в объёме ν свободного пространства сосредоточена энергия

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} E^2 d\nu.$$

При внесении в поле \mathbf{E} диэлектрика пространственное распределение напряжённости в его объёме определится соотношениями (5.5) и (5.6). Это означает, что в формулах (5.8) и (5.9) величину ρ_0 следует заменить на ρ , а вектор \mathbf{E} должен быть заменён вектором \mathcal{E} . Благодаря тому, что эти замены суть аддитивные переопределения соответствующих величин, итоговое выражение для энергии электростатического поля в диэлектрике будет иметь вид, аналогичный вышеприведённому:

$$U_e(\mathcal{E}) = \frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \mathcal{E}^2 d\nu.$$

Энергетическое состояние, характеризуемое этой величиной, возникает при электрической поляризации диэлектрика, т. е. при смещениях его связанных зарядов под действием поля \mathbf{E} . Следовательно, в результате воздействия электростатического поля внутренняя энергия U диэлектрика получает приращение («работа поляризации»):

$$\Delta_e U = U_e(E) - U_e(\mathcal{E}).$$

С учётом (5.7) для одного моля однородного диэлектрика будем иметь:

$$\Delta_e U = VLE^2, \quad (5.10)$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2}. \quad (5.11)$$

Магнитное поле в отличие от электрического создаётся только движущимися зарядами, т. е. электрическими токами. Напряжённость магнитного поля определяется законом Био–Савара:

$$\mathbf{h} = \frac{1}{4\pi} \int_{\nu} \frac{[\mathbf{J} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\nu, \quad (5.12)$$

где \mathbf{J} – вектор плотности электрического тока. В неферромагнитной конденсированной фазе вещества всякий носитель заряда находится в флуктуационном электромагнитном поле, создаваемом тепловым движением структурных единиц вещества. Вследствие этого под действием внешнего магнитостатического поля \mathbf{h} носители заряда приобретают вращательный момент \mathbf{Y} , одинаково направленный для всех носителей с одинаковым знаком заряда (у положительно заряженных носителей $\mathbf{Y} \downarrow \uparrow \mathbf{h}$). Величина вращательного момента Y пропорциональна тепловой энергии $k_B T$ и может существенно увеличиваться в состоянии циклотронного резонанса*. Согласно общепринятым представлениям [229], воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении внутримолекулярных перемещений заряда – молекулярных токов. Результатом такого упорядочения является намагничивание вещества, создаваемое суперпозицией молекулярных токов в нём. Намагниченное состояние характеризуется вектором удельной намагниченности \mathcal{M} – магнитным моментом единицы объёма:

$$\mathcal{M} = \frac{1}{8\pi} \int_V \frac{[\mathbf{r} \times \mathbf{j}]}{r^3} d\nu, \quad (5.13)$$

где \mathbf{j} – вектор плотности молекулярных токов, а в качестве области интегрирования выступает молярный объём V . При этом для однородного вещества

$$\mathcal{M} = \chi \mathbf{h}, \quad (5.14)$$

где магнитная восприимчивость χ представляет собой молярный коэффициент взаимной индуктивности молекулярных токов и макроскопического тока, создающего магнитное поле.

Термодинамический результат воздействия магнитного поля на вещество будет определяться величиной потенциальной энергии взаимодействия между вышеуказанными токами. Для произвольной системы токов такая потенциальная функция выражается равенством

* Подробно об этом см. [230].

$$U_m = -\frac{1}{8\pi} \int_{\upsilon} \mathcal{A} \mathbf{J} d\upsilon. \quad (5.15)$$

Чтобы найти векторный потенциал

$$\mathcal{A} = \int_{\upsilon} \frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\upsilon$$

поля молекулярных токов, воспользуемся тем, что

$$\begin{aligned} \frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} &= -[\mathcal{M} \times \nabla r^{-1}] = [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] - r^{-1}[\nabla \times \mathcal{M}]; \\ \mathfrak{S} &\equiv \int_{\upsilon} [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] d\upsilon = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Рассечём трёхмерную область объёма υ на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси OX , тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины \mathfrak{S} интегрирование по поверхности Ω интегрированием по боковым поверхностям этих слоёв. Без ограничения общности можно считать, что вектор \mathcal{M} сонаправлен координатной оси OZ . Тогда в выражениях для компонент вектора $\mathcal{N} = [\ell \times \mathcal{M}]$ будем иметь $\ell_x = 0$, $\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 0$, вследствие чего $\mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 0$.

В предельном случае бесконечно тонких плоскопараллельных слоёв интегрирование по боковой поверхности слоя сведётся к циркуляции вектора $r^{-1} \mathcal{N}$ по соответствующему замкнутому контуру. По теореме Стокса такая циркуляция равна потоку ротора этого вектора через поверхность, опирающуюся на контур. Непосредственное вычисление позволяет убедиться, что указанный поток тождественно равен нулю, т. е. $\mathfrak{S} \equiv 0$. Тогда с учётом (5.16) будем иметь:

$$\mathcal{A} = -\int_{\upsilon} \frac{[\nabla \times \mathcal{M}]}{r} d\upsilon.$$

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов, характеризуемой вектором плотности \mathbf{J} , определяется равенством

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4\pi} \int_{\upsilon} \frac{\mathbf{J}}{r} d\upsilon.$$

Следовательно, вектор плотности молекулярных токов

$$\mathbf{j} = -4\pi [\nabla \times \mathcal{M}],$$

и выражение (5.15) приобретает вид

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\nu} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) d\nu.$$

Приняв во внимание соотношение

$$\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}] = \mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}] + \nabla[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$$

и применив теорему Гаусса для перехода от объёмного интеграла к поверхностному, получим:

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\nu} (\mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}]) d\nu + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega. \quad (5.17)$$

Во втором слагаемом данного равенства имеем выражение для потока вектора $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ через поверхность Ω . Величину этого потока легко определить, воспользовавшись тем, что в общем случае поток произвольного вектора \mathbf{a}

$$\int_{\Omega} a_n d\Omega = \int_{\Omega} a_x dydz + a_y dxdz + a_z dydx.$$

Если, как и ранее, направить вектор \mathcal{M} вдоль координатной оси OZ , то в такой системе координат вектор $[\mathcal{M} \times \mathcal{A}]$ будет располагаться в плоскости XY . Это означает, что $\int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega = 0$.

Молекулярные токи упорядочиваются под действием силы Лоренца, пропорциональной скорости движения заряда и притом направленной перпендикулярно этой скорости. Последнее указывает на то, что магнитное поле упорядочивает траектории внутримолекулярного движения зарядов, не изменяя энергию их носителей. Следовательно, намагничивание не связано с убылью энергии магнитного поля, т. е. не сопровождается изменением его силовой характеристики — напряжённости \mathbf{h} . Это, в свою очередь, означает, что величина напряжённости магнитного поля в произвольной точке пространства не зависит от свойств среды в данной точке. Тогда в выражении (5.17) будем иметь: $[\nabla \times \mathcal{A}] = \mathbf{h}$.

Таким образом, термодинамический результат воздействия магнитного поля напряжённостью \mathbf{h} определяется потенциальной энер-

гией взаимодействия молекулярных токов с магнитным полем, которое изменяет внутреннюю энергию U образца вещества объёмом υ на величину

$$\Delta_m U = \frac{1}{2} \int_{\upsilon} \mathcal{M} h d\upsilon. \quad (5.18)$$

Поскольку для немагнитных сред $\mathbf{h} = \mathcal{B}/\mu_0$, где \mathcal{B} – магнитная индукция; μ_0 – универсальная магнитная постоянная, для одного моля неферромагнитного вещества из (5.18) получаем:

$$\Delta_m U = \frac{\chi h^2}{2} V = \frac{\chi \mathcal{B}^2}{2\mu_0^2} V. \quad (5.19)$$

Согласно (5.10), (5.19), при $E \neq 0$, $h \neq 0$ имеем:

$$U = U_0 + \Delta_e U + \Delta_m U,$$

где U_0 – молярная внутренняя энергия вещества в отсутствие полей. По определению, равновесному состоянию вещества отвечает давление $p = -(\partial U/\partial V)_S$. С другой стороны, общеизвестно, что термическое давление p_t теплового движения структурных единиц уравнивается внешним давлением p_0 , создаваемым окружающей образец средой и действующим совместно с давлением p_i внутреннего напряжения структурных связей: $p_t = p_0 + p_i$. Следовательно, с термодинамической точки зрения воздействие статического поля на вещество эквивалентно воздействию электрострикционного давления

$$p_e = LE^2, \quad (5.20)$$

либо магнестрикционного давления

$$p_m = \frac{\chi h^2}{2}, \quad (5.21)$$

вызывающих соответствующее стрикционное изменение объёма образца вещества.

Из (5.20) вытекает, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{E, h=0} = E^2 \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_E,$$

где величина $(\partial L/\partial T)_E$ в силу (5.11) прямо пропорциональна $(\partial \varepsilon/\partial T)_E$. Газовым фазам соответствует тривиальный вариант $\varepsilon \approx 1$, $L \rightarrow 0$, $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$. Основной практический интерес представляют два случая:

$$0 < L \leq 0,0397 \quad \text{при} \quad 1 < \varepsilon \leq 25; \quad (5.22)$$

$$0,0397 < L \leq 0,0398 \quad \text{при} \quad 25 < \varepsilon < \infty. \quad (5.23)$$

Случай (5.22) охватывает неполярные и слабополярные жидкости, аморфные вещества и не обладающие диморфизмом кристаллические фазы. Перечисленные вещества объединяет не только указанный в (5.22) диапазон значений диэлектрической проницаемости, но и очень слабая выраженность её температурной зависимости: при $1 < \varepsilon \leq 25$ имеем $(\partial \varepsilon/\partial T)_E \rightarrow 0$, $(\partial L/\partial T)_E \rightarrow 0$. Случаю (5.23) соответствуют сильнополярные жидкости, а также обладающие диморфизмом кристаллические фазы. Последним свойственна отчётливо выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, которая однако не влияет на величину L , так как при $\varepsilon > 25$

$$L \approx \frac{1}{8\pi} \approx 0,0398; \quad (\partial L/\partial T)_E \rightarrow 0.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_E \Big|_{h=0} \rightarrow 0. \quad (5.24)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_E = - \left(\frac{\partial p}{\partial E} \right)_T / \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_p,$$

имеем:

$$(\partial T/\partial E)_p \rightarrow \infty \quad \text{либо} \quad (\partial p/\partial E)_T \rightarrow 0.$$

Первая из указанных формальных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_p = \frac{T}{C_E} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \right] < \infty,$$

где C_E – молярная теплоёмкость при постоянном электрическом поле. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{\partial \phi}{\partial V}\right)_T \rightarrow 0,$$

т. е. молярная свободная энергия ϕ вещества в электростатическом поле не изменяется. Аналогично доказывается независимость свободной энергии неферромагнитного вещества от магнитоэлектростатического поля.

Поскольку $\phi = U - TS$, приращения молярной энтропии S и молярной энергии Гиббса $G = \phi + pV$, вызванные воздействиями электростатического поля (Δ_e) и магнитоэлектростатического поля (Δ_m), для неферромагнитных веществ выражаются равенствами:

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}; \quad \Delta_e G = p_e V; \quad (5.25)$$

$$\Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}; \quad \Delta_m G = p_m V. \quad (5.26)$$

При этом в силу общего ограничения, накладываемого теоремой Нернста,

$$\frac{L}{T}\Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0; \quad \frac{\chi}{T}\Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

откуда

$$\varepsilon\Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1; \quad \chi\Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (5.27)$$

Формулы (5.25) справедливы и для ферромагнетиков. В то же время термодинамически строгие выражения типа (5.26) для таких веществ получить нельзя, так как однозначное разделение калорической и стрикционной составляющих характеристических функций в магнитном поле возможно только у неферромагнетиков. Для термодинамической оценки влияния магнитоэлектростатического поля на ферромагнетики вдали от точки Кюри T_c , т. е. при не слишком малых значениях параметра $\vartheta = (T_c - T)/T_c$, можно применить линеаризацию

$$S \approx S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)_T h = S_0 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_h h, \quad (5.28)$$

где $S_0 = S|_{h=0}$. Зависимости намагниченности ферромагнетиков от температуры и от напряжённости внешнего магнитного поля хорошо известны [231]:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}(\vartheta) &= \iota \vartheta^\tau; & h &= \text{const}; \\ \mathcal{M}(h) &= \iota h^{\zeta-1}; & T &= \text{const}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Здесь $\iota = \mathcal{M}|_{\substack{\vartheta=1 \\ h=1\text{кЭ}}}$ – реперная намагниченность; $0 < \tau < 1$; $1 < \zeta < 2$

(см. табл. 5.1). Используя (5.28), (5.29), для ферромагнетиков получаем: вдали от точки Кюри

$$\Delta_m G = \iota \left(h^\zeta V + \frac{\tau T (T_c - T)^{\tau-1}}{T_c^\tau} h \right). \quad (5.30)$$

Таблица 5.1

Параметры соотношений (5.29) для ферромагнитных элементов

Металл	ι	ζ	τ
Fe	1,169	1,175	$0,363 \pm 0,004$
Co	0,0299	1,0665	$0,322 \pm 0,007$
Ni	0,523	1,449	$0,357 \pm 0,008$
Dy	0,00207	1,44	$0,390 \pm 0,005$
Tb	0,0006403	1,0704	$0,330 \pm 0,050$
Gd	0,000007182	1,648	$0,395 \pm 0,005$

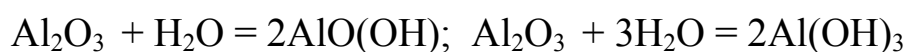
Из формул (5.25), (5.26), (5.30) вытекает, что для отдельных компонентов реакционной смеси электро- и магнитоиндуцированные приращения характеристических термодинамических функций положительны. Исключение составляют отрицательные магнитоиндуцированные приращения этих функций диамагнитных веществ. Суммарное индуцированное приращение характеристической функции в результате реакции может оказаться как положительным, так и отрицательным, т. е. статические электрические и магнитные воздействия могут изменять знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым смещая химическое равновесие. В зависимости от соотношения диэлектрических и магнитных характеристик компонентов реакционной смеси температурный порог реакции повышается либо понижается, так что при внесении реакционной смеси в электростатическое (или магнито-

статическое) поле происходит электрическое (или магнитное) подавление реакции, либо, наоборот, термодинамически запрещённая реакция становится возможной. Рассмотрим примеры.

5.3. Электрическая и магнитная активация реакционных смесей

5.3.1. Смещение химического равновесия в статических полях

В обычных условиях реакции



не протекают, так как являются термодинамически запрещёнными: соответствующие этим реакциям величины $(\Delta G)_{\Sigma}$ суммарного приращения энергии Гиббса реакционной смеси положительны. Однако, поскольку в данном случае избытки $(\Delta G)_{\Sigma}$ чрезвычайно малы и сопоставимы с величиной погрешности определения молярной энергии Гиббса для отдельных компонентов реакционной смеси, взаимодействие оксида алюминия с водой очень легко индуцировать даже весьма слабыми электрическими либо магнитными полями, что и было недавно обнаружено [232].

В работе [233] воздействие магнитного поля с индукцией 0,5 Тл (что соответствует напряжённости $h = 5$ кЭ) при электроосаждении меди позволило получить гидриды меди CuH и CuH_2 , которые, как известно, очень сложно синтезировать обычными методами препаративной химии.

Электростатическое и магнитостатическое воздействия на реакционную смесь сопоставимы по производимому эффекту, если эта реакционная смесь сочетает диэлектрические и сильно парамагнитные компоненты. Так, при равновесии $\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$ вода, обладающая высокой диэлектрической проницаемостью, взаимодействует с сильнопарамагнитными оксидами азота. Проведённый нами расчёт* по формулам (5.25), (5.26) показал, что обсуждаемое равновесие, в обычных условиях смещённое влево, будет смещено вправо при $E > 106,0$ В/см либо при $h > 3,17$ кЭ. Аналогично, равновесие $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ можно сместить вправо электростатическим воздейст-

*Здесь приводятся расчётные значения напряжённостей, полученные с использованием справочных данных [216], [217]; во всех случаях подразумеваются стандартные условия.

вием при $E > 40,85$ В/см либо воздействием магнитоэлектрического поля напряжённостью $h > 32,61$ кЭ.

В большинстве случаев какое-либо воздействие – электрическое либо магнитное – имеет явные преимущества. Так, наложение магнитного поля позволяет упростить синтез гидразина N_2H_4 : его можно получить в результате реакций



индуцируемых магнитоэлектрическим полем с напряжённостью $h \geq 46,0$ кЭ. Электростатическое воздействие на эти реакционные смеси нецелесообразно, так как оно индуцирует обратный процесс – разложение гидразина. Аналогично, магнитоэлектрическому полю следует отдать предпочтение при необходимости «переключения» направления протекания реакции



инвертируемой при $h = \bar{h} = 11,87$ кЭ (отметим, что это расчётное значение хорошо согласуется с экспериментальным значением $\bar{h} = 12,1$ кЭ, измеренным в работе [234]). В то же время воздействие статического электрического поля на реакционные смеси позволяет осуществить прямое йодирование углеводородов:



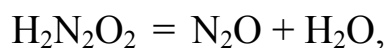
и т. д. Реакция (I) будет протекать при $E > 183,2$ В/см; реакция (II) – при $E > 195,6$ В/см; реакция (III) – при $E > 195,9$ В/см; реакция (IV) – при $E > 198,1$ В/см; реакция (V) – при $E > 71,5$ В/см.

При $E > 119,6$ В/см электростатическое воздействие позволяет осуществить реакцию

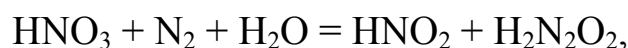


Благодаря этому можно без потерь преобразовать оксид рения(IV), образующийся при разложении термически неустойчивого перрената аммония (прекурсора промышленного получения металлического рения) в технологически значимый оксид рения(VII).

В том же контексте уместно обратить внимание на процессы с участием гемиоксида азота N_2O , который является перспективным источником атомарного кислорода для одностадийного получения фенола и метанола путём гидроксирования бензола и метана соответственно. Гемиоксид азота обычно получают термическим разложением сухого нитрата аммония либо нагреванием сульфата аммония с нитратом натрия или калия. В обоих случаях получение гемиоксида азота осложняется побочными процессами: термическое разложение нитрата аммония происходит одновременно тремя различными путями, а сульфат аммония при нагревании отщепляет аммиак, превращаясь в гидросульфат. В связи с этим предпочтительно получение гемиоксида азота разложением азотноватистой кислоты



образующейся в ходе реакции



индуцируемой статическим электрическим полем при $E > 476,7$ В/см.

Реакции

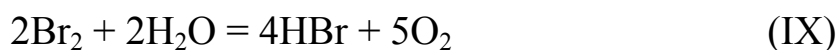


принято считать типичными фотохимическими процессами. В электростатическом поле реакция (VI) будет протекать без освещения при $E > 650,2$ В/см, реакция (VII) – при $E > 332,6$ В/см, а реакция (VIII) – при $E > 201,9$ В/см. Примечательно, что на формально аналогичный реакциям (VI) и (VII) фотохимический процесс $2AgCl = 2Ag + Cl_2$ электростатическое поле оказывает противоположное (подавляющее) действие.

Способность статического электрического поля подавлять некоторые реакции можно эффективно использовать для стабилизации неустойчивых веществ. Так, триоксид хлора ClO_3 склонен к димеризации: $2ClO_3 \rightarrow Cl_2O_6$. Этот процесс будет подавлен в статическом электрическом поле напряжённостью $E > 375,9$ В/см.

Помимо возможностей эффективного использования статического электрического поля, во-первых, для синтеза стабильных веществ альтернативными путями, а во-вторых, для стабилизации неустой-

чивых веществ следует также отметить влияние электростатического поля на температурный порог реакций. Так, хорошо известно, что бром, кадмий и сурьма не взаимодействуют с холодной водой. Реакцию



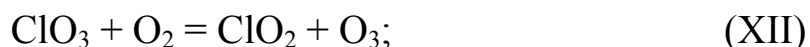
обычно индуцируют кипячением, а для осуществления реакций



используют перегретый водяной пар. Вместо этого можно воздействовать на реакционную смесь электростатическим полем: в стандартных условиях реакция (IX) становится возможной при $E > 225,8$ В/см, реакция (X) – при $E > 307,3$ В/см, а реакция (XI) – при $E > 844,5$ В/см.

Примечательно, что магнитостатическое поле оказывает на реакции (IX)–(XI) противоположное (подавляющее) действие, как и на взаимодействие марганца с галогенами. Фторирование, хлорирование, бромирование и йодирование марганца будут подавлены при $h > 12,57$ кЭ, $h > 7,98$ кЭ, $h > 7,44$ кЭ и $h > 6,15$ кЭ соответственно.

Рассмотрим реакции



сопровождающиеся образованием озона. Для протекания реакции (XII) необходимо воздействие магнитостатического поля, имеющего напряжённость $h > 9,85$ кЭ, для реакции (XIII) $h > 11,75$ кЭ, а для реакции (XIV) $h > 13,7$ кЭ. В обычных условиях озон неустойчив, однако его самопроизвольное превращение в кислород можно подавить воздействием магнитного поля с напряжённостью $h > 7,95$ кЭ. Указанная величина меньше пороговых значений напряжённости магнитного поля, индуцирующей реакции (XII)–(XIV), благодаря чему образующийся в ходе этих реакций озон будет стабильным.

Стабилизация неустойчивых продуктов реакции в магнитостатическом поле достигается, если стабилизируемое вещество – диамагнетик либо слабый парамагнетик, а хотя бы один из продуктов его распада обладает сильными парамагнитными свойствами. Известно, что пентаоксид диioda разлагается на свету, оксид ртути, триоксид и

пентаоксид азота – при слабом нагревании, а марганцовый ангидрид разлагается со взрывом даже при перемешивании:

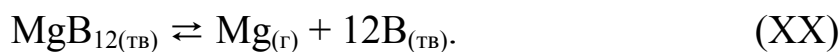


Благодаря сильному парамагнетизму кислорода эти процессы можно предотвратить воздействием магнитостатического поля: реакция (XV) будет подавлена при $h > 4,61$ кЭ, реакция (XVI) – при $h > 7,29$ кЭ, реакция (XVII) – при $h > 1,73$ кЭ, реакция (XVIII) – при $h > 3,28$ кЭ, а реакция (XIX) – при $h > 5,67$ кЭ.

В завершение данного раздела обсудим магнитохимические эффекты, позволяющие осуществить выделение изотопов ^{25}Mg и ^{235}U .

Магний встречается в природе в виде трёх стабильных изотопов: ^{24}Mg , ^{25}Mg и ^{26}Mg . Недавно было обнаружено [235], что изотоп ^{25}Mg , отличающийся от изотопов ^{24}Mg и ^{26}Mg наличием у ядра его атома собственного магнитного момента $\hat{\mu} = -0,85545\mu_B$, ускоряет ферментативный гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) миозином. Скорость фосфорилирования аденозиндифосфата фосфокреатинкиназой, АТФ-синтетазой и глицерофосфаткиназой с ионом $^{25}\text{Mg}^{2+}$ оказалась в 2–3 раза выше, чем скорость образования АТФ теми же ферментами и в тех же условиях, но с ионами $^{24}\text{Mg}^{2+}$ и/или $^{26}\text{Mg}^{2+}$. В то же время скорости синтеза АТФ ферментами с $^{24}\text{Mg}^{2+}$ и с $^{26}\text{Mg}^{2+}$ не различались. Результаты [235], надёжно установленные как на выделенных, изолированных ферментах, так и в митохондриях, означают, что препараты ^{25}Mg , особенно в сочетании с пиридоксином, способны существенно повысить адаптационные способности военнослужащих при экстремальных физических нагрузках.

Для выделения ^{25}Mg целесообразно использовать термическое разложение додекаборида магния MgB_{12} в постоянном магнитном поле, а точнее, магнитоселективную инверсию реакции



Бор и додекаборид магния отличаются очень слабым диамагнетизмом, и вносимые ими вклады в магнитохимическую эксергию реакционной смеси (XX) взаимно компенсируются. По этой причине изменения в протекании реакции (XX) при наложении магнитного поля определяет парамагнетизм металлического магния.

Воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении «молекулярных токов» – внутримолекулярных и внутриатомных миграций зарядовой плотности. Вещество парамагнитно, если каналы этих миграций заряда являются жёсткими, т. е. магнитное поле h не изменяет их кривизну, а только упорядочивает их пространственные ориентации. В свою очередь, регуляризация пространственных ориентаций элементарных магнитных моментов обеспечивает формирование макроскопической намагниченности, сонаправленной полю h . Диамагнетизм вещества означает, что каналы молекулярных токов – нежёсткие и искривляются в результате внесения такого вещества в магнитное поле. При этих искривлениях возникают магнитные моменты, противонаправленные полю h , что и обуславливает ослабление магнитного поля в объёме диамагнетика.

В свете сказанного ясно, что в отличие от магнитной восприимчивости парамагнетиков магнитная восприимчивость диамагнитных веществ не зависит от собственных магнитных моментов ядер атомов этих веществ*. Парамагнетизм природного магния, состоящего преимущественно из немагнитных изотопов ^{24}Mg (78,60 %) и ^{26}Mg (11,29 %), выражен очень слабо ($\chi = 13,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$) и практически не зависит от температуры. В то же время моноизотопному ^{25}Mg с учётом наличия у ядра его атома собственного магнитного момента соответствует значительно бóльшая магнитная восприимчивость, которая к тому же зависит от температуры по закону Кюри–Вейса: например, температуре $T = 1000 \text{ К}$ соответствует $\chi \approx 100 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. В силу этих различий магнитное поле, подавляющее образование парамагнитных веществ, при осуществлении реакции (XX) будет действовать преимущественно на ^{25}Mg . Расчёт по экспериментальным данным [237], [238] показал: сочетание температуры и напряжённости магнитного поля, удовлетворяющее ограничению

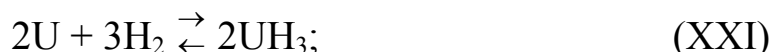
*Это наглядно проявляется при сопоставлении свойств H_2O и D_2O , молярные магнитные восприимчивости которых совпадают (см. [236]).

$$6,55 \cdot 10^{-6} h^2 < -\Delta_r G(T) < \frac{0,04574 h^2}{T},$$

$$\Delta_r G(T) = 0,264T \ln T - 2,402T - 0,35T^2 - \frac{292482}{T} + 316,46, \text{ кДж/моль},$$

при проведении реакции (XX) обеспечит возгонку смеси изотопов ^{24}Mg и ^{26}Mg с накоплением ^{25}Mg в твёрдом остатке разложения MgB_{12} .

Ещё больший практический интерес представляет магнитоиндуцированная инверсия реакций



позволяющая осуществить химическое обогащение урана изотопом ^{235}U .

Природный уран на 99,2745 % состоит из изотопа ^{238}U , а содержание ^{235}U обычно не превышает 0,72 %. Промышленные методы обогащения урана изотопом ^{235}U , необходимым для осуществления самоподдерживающихся цепных ядерных реакций, основаны на различии масс ядер ^{238}U и ^{235}U , а потому весьма трудоёмки и низкопроизводительны. Целесообразно обогащение урана, основанное на более существенном физико-химическом различии его изотопов.

Такое различие обеспечивается основным законом парамагнетизма:

$$\mu^2 = 8C_W, \quad (5.31)$$

где μ – эффективный магнитный момент; C_W – константа Кюри–Вейса (см. [239]). В отличие от изотопа ^{238}U , а также примесного изотопа ^{234}U изотоп ^{235}U обладает ненулевым магнитным моментом $\hat{\mu} = -0,35\mu_B$ [240], наличие которого существенно усиливает парамагнитные свойства. Результаты количественной оценки этого усиления, произведённой нами по формуле (5.31) с использованием стандартных справочных данных, представлены в табл. 5.2.

Изотопные различия констант Кюри–Вейса

Вещество	^{238}U	^{235}U	$^{238}\text{UH}_3$	$^{235}\text{UH}_3$	$^{238}\text{UF}_3$	$^{235}\text{UF}_3$	$^{238}\text{UF}_4$	$^{235}\text{UF}_4$
C_W	0,123	0,225	1,861	2,214	1,532	1,854	1,052	1,321

Реакция (XXI) при $T > T' = 498$ К протекает в прямом направлении, но при дальнейшем повышении температуры инвертируется: при $T > T'' = 695$ К начинается интенсивное разложение гидроксида урана, причём на скорости обоих процессов влияет парциальное давление водорода

$$\log p_{\text{H}_2} = 9,465 - \frac{4710}{T},$$

где $[p_{\text{H}_2}] = \text{mm Hg}$ [241]. С учётом этого температурная зависимость изменения молярной энергии Гиббса реакционной смеси при осуществлении процесса (XXI) выражается равенством

$$\bar{\Delta}_r G(T) = 1,441T - 0,141T \ln T - 365, \text{ кДж/моль.}$$

Благодаря различию парамагнитных свойств изотопов ^{235}U и ^{238}U (табл. 5.2) воздействие магнитного поля в температурном интервале $T' < T < T''$ позволяет индуцировать селективную инверсию реакции (XXI), а именно разложение гидроксида урана, затрагивающее только $^{235}\text{UH}_3$. Это возможно, если сочетание температуры и напряжённости магнитного поля удовлетворяет требованию

$$\frac{1,738h^2}{T} < \bar{\Delta}_r G(T) < \frac{1,989h^2}{T}.$$

Процесс (XXI) реализуется при сравнительно низкой температуре, и на него не влияет полиморфизм урана, проявляющийся при $T > 942$ К. Для выделения изотопа ^{235}U также можно использовать процесс (XXII), отличающийся от процесса (XXI) наличием двух альтернативных рабочих интервалов температуры*: 1) $1049 \text{ К} < T < 1408 \text{ К}$ – область устойчивости высокотемпературной модификации твёрдого урана; 2) $T > 1408 \text{ К}$ – область устойчивости жидкого урана.

Селективное магнитохимическое инвертирование реакции (XXII), т. е. разложение $^{235}\text{UF}_3$ с образованием ^{235}U и $^{235}\text{UF}_4$, не затрагиваю-

* Именно из-за этой двойственности так сильно разнятся экспериментальные оценки температуры инверсии реакции (XXII): от 1325 до 1770 К [242].

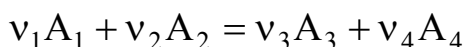
щее $^{238}\text{UF}_3$, будет иметь место, если сочетание температуры и напряжённости магнитного поля удовлетворяет требованию

$$\frac{1,424h^2}{T} < \bar{\Delta}_r G(T) < \frac{1,614h^2}{T}.$$

Это ограничение определяет температурно-полевые режимы магнитохимического обогащения урана изотопом ^{235}U в обоих вышеуказанных рабочих интервалах процесса (XXII). Соответствующие им выражения $\bar{\Delta}_r G(T)$ здесь не приведены из-за неполноты доступных данных о температурной зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ трифторида урана: известна только линейная аппроксимация [243] $C_p(T) = 0,03354 T + 117,81$ Дж/(моль · К), недостаточная для корректного расчёта инверсии реакции (XXII).

5.3.2. Магнитоиндуцированное окисление/восстановление металлов

В общем случае уравнение изотермы реакционной смеси



при $h \neq 0$ принимает вид

$$\Delta_r G = RT \{ \ln \mathcal{A} - \ln(bK) \},$$

где

$$\mathcal{A} = \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}},$$

a – активность соответствующего компонента; K – константа скорости реакции при $h = 0$; R – универсальная газовая постоянная. При этом для неферромагнитных реакционных смесей

$$\ln b = -\frac{p_m V}{RT}.$$

Как известно,

$$\Delta_r G = -zFE,$$

где z – число электронов, участвующих в реакции, E – ЭДС соответствующей электрохимической цепи; F – постоянная Фарадея. Обозначив $E_0^\circ = E^\circ \Big|_{h=0}$, в стандартных условиях при $h \neq 0$ с учётом (5.26)

для неферромагнитных металлов будем иметь:

$$E^\circ = E_0^\circ - \psi h^2, \quad (5.32)$$

где

$$\psi = \frac{\chi V}{2zF} \quad (5.33)$$

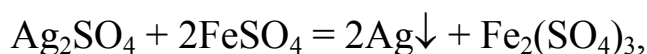
– магнитоэлектрохимический коэффициент. Для ферромагнитных металлов вместо (5.32) и (5.33) следует использовать вытекающие из (5.30) выражения

$$E^\circ = E_0^\circ - \Gamma(h, T); \quad (5.34)$$

$$\Gamma(h, T) = \frac{\iota h^\epsilon V + \mathcal{L} h T (T_c - T)^{\tau-1}}{zF}, \quad (5.35)$$

где $\mathcal{L} = \iota \tau T_c^{-\tau}$.

Из равенств (5.32)–(5.35) следует, что магнитостатическое поле, изменяя величину стандартного электродного потенциала E° , способно тем самым существенно влиять на химическую активность металлов вплоть до изменения уровня его химической стабильности. Примерами могут служить реакции восстановления серебра



индуцируемые при $h \geq 19,58$ кЭ и при $h \geq 32,64$ кЭ соответственно.

Поскольку даже у химически схожих металлов магнитоэлектрохимические коэффициенты ψ различны (табл. 5.3), воздействие магнитного поля изменяет электрохимические различия между металлами.

Таблица 5.3

Магнитоэлектрохимические коэффициенты

Электрод	ψ , мкВ/(кЭ) ²	Электрод	ψ , мкВ/(кЭ) ²
Ag ⁺ Ag	-63,9912	Nd ³⁺ Nd	6486,6293
Al ³⁺ Al	18,049	Np ³⁺ Np	628,9733
Au ⁺ Au	-91,8848	Os ²⁺ Os	18,0488
Au ³⁺ Au	-30,6283	Pd ²⁺ Pd	886,0320
Ba ²⁺ Ba	33,8005	Pb ²⁺ Pb	-37,7384
Be ²⁺ Be	-14,7612	Pb ⁴⁺ Pb	-18,8692
Bi ³⁺ Bi	-306,3921	Pm ³⁺ Pm	5480,2720
Ca ²⁺ Ca	65,6320	Pr ³⁺ Pr	6049,0827
Ce ³⁺ Ce	2734,6666	Pu ³⁺ Pu	574,280
Cr ²⁺ Cr	274,0136	Rb ⁺ Rb	55,7872
Cr ³⁺ Cr	182,6757	Re ³⁺ Re	73,2908
Cs ⁺ Cs	95,1664	Rh ³⁺ Rh	111,5744
Cu ⁺ Cu	-17,9175	Ru ²⁺ Ru	63,9912
Cu ²⁺ Cu	-8,9588	Ru ³⁺ Ru	42,6608
Er ³⁺ Er	52505,60	Sc ³⁺ Sc	322,9094
Eu ²⁺ Eu	50700,720	Sm ³⁺ Sm	1397,9616
Eu ³⁺ Eu	33800,480	Sn ²⁺ Sn	-61,3659
Ga ³⁺ Ga	-23,6275	Sr ²⁺ Sr	150,9536
Ge ²⁺ Ge	-19,033	Ta ⁵⁺ Ta	101,0733
Hf ⁴⁺ Hf	58,2484	Tc ²⁺ Tc	188,692
Hg ²⁺ Hg	-54,9668	Th ³⁺ Th	106,1051
Ho ³⁺ Ho	79742,880	Th ⁴⁺ Th	79,5788
In ⁺ In	-33,4723	Ti ²⁺ Ti	247,7608
In ³⁺ In	-11,1574	Ti ⁴⁺ Ti	123,8804
Ir ³⁺ Ir	27,3466	Tl ³⁺ Tl	-54,6933
K ⁺ K	68,2573	Tm ³⁺ Tm	27893,6120
La ³⁺ La	104,9018	U ³⁺ U	447,3914
Li ⁺ Li	46,5987	U ⁴⁺ U	335,5436
Lu ³⁺ Lu	200,0682	V ²⁺ V	467,6280
Mg ²⁺ Mg	21,4945	V ³⁺ V	311,7520
Mn ²⁺ Mn	838,4488	Y ³⁺ Y	205,3188
Mo ³⁺ Mo	78,7584	Yb ³⁺ Yb	73,2891
Na ⁺ Na	52,5056	Zn ²⁺ Zn	-15,0133
Nb ³⁺ Nb	227,5243	Zr ⁴⁺ Zr	98,4480

Магнитное поле усиливает электроположительность диамагнитных металлов; недавно это было продемонстрировано в опытах по изучению катодных процессов выделения меди [244]. Более детальные эксперименты [245]–[247] показали: наблюдаемый на опыте магнитоиндуцированный прирост электроположительности у висмута $\{|\psi| = 306,39 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$ значительно больше, чем у сурьмы $\{|\psi| = 108,28 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$, у таллия $\{|\psi| = 54,70 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$ – больше, чем у меди $\{|\psi| = 8,96 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$, а у свинца $\{|\psi| = 37,74 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$ – больше, чем у индия $\{|\psi| = 11,16 \text{ мкВ}/(\text{кЭ})^2\}$, как этого и следовало бы ожидать, исходя из (5.32).

Парамагнитные металлы в магнитном поле, наоборот, становятся более электроотрицательными; в частности, для платины такой эффект наблюдался в работе [248], для палладия – в работе [249]. У парамагнитных металлов, склонных к пассивации, воздействием магнитного поля можно интенсифицировать образование защитной плёнки на поверхности*. Ещё больший практический интерес представляет возможность магнитохимического разделения родственных парамагнитных металлов – лантаноидов (рис. 5.1–5.3), металлов платиновой группы (рис. 5.4) и т. д.

Так как магнитоэлектрохимическая функция $\Gamma(h, T)$ неотрицательна, из (5.34), (5.35) следует, что воздействие магнитного поля на ферромагнитные металлы усиливает их электроотрицательность аналогично тому, как это имеет место для парамагнитных металлов, которым в выражении (5.32) соответствует $\psi > 0$. В отличие от парамагнетиков у ферромагнетиков намагничивание, а следовательно, и обусловленный им прирост электроотрицательности, после отключения внешнего магнитного поля сохраняется. Благодаря этому скорость коррозии склонных к пассивации ферромагнетиков можно существенно снизить намагничиванием. Для никеля такой магнитохимический эффект наблюдался в работе [251], а авторы [252], [253] сообщали о замедлении коррозии при намагничивании железа. В лабораторных условиях наблюдалось также подавление коррозии при намагничивании сталей [254], [255]. Вместе с тем при технической эксплуатации конструкционных материалов на основе железа в реальных условиях (отсутствие контроля состояния поверхности,

*Такая магнитоиндуцированная пассивация титана наблюдалась ещё в работе [250], однако её автор дал неоднозначную оценку собственным результатам, и они оказались забыты.

переменный компонентный и (или) фазовый состав агрессивной среды) намагничивание нежелательно. Так как продукты коррозии ферромагнитны, при взаимодействии между первичными продуктами коррозии и компонентами среды образующиеся на корродирующей поверхности вторичные отложения будут примагничиваться к поверхности металла, создавая рыхлый неоднородный слой, интенсифицирующий коррозионный процесс.

Наглядной иллюстрацией к сказанному может служить коррозия строительной арматуры.

Большие объёмы потребления арматурных сталей требуют их предельного удешевления. На первый взгляд, такая задача легко решается: от коррозии дешёвую (нелегированную) сталь защитит слой бетона, а высокие прочностные свойства этой стали легко придать термомеханическим упрочнением – горячей прокаткой. Вместе с тем практика показала [256]: нелегированные термически упрочнённые горячекатаные стали под напряжением подвержены хрупкому коррозионному разрушению. Во многих случаях внезапное разрушение происходило в течение одного года после напряжения, поэтому причины искали в нарушениях со стороны строителей (некачественное инъецирование каналов, применение загрязнённых хлоридами заполнителей для бетона, длительное пребывание напряжённой арматуры в каналах без защиты и т. п.). Не оспаривая значение указанных вторичных факторов, обратим особое внимание на первичный фактор интенсификации коррозии арматуры – её намагниченность. Остаточная намагниченность, приобретаемая горячекатаной сталью при её остывании в геомагнитном поле, не только может достигать весьма значительной величины, но и плохо поддаётся устранению размагничиванием (см. обзор [257]). Поскольку в остаточном намагниченном состоянии границы доменов закрепляются преимущественно на структурных несовершенствах (концентрационные неоднородности, неоднородности внутренних напряжений и т. п.), путь к устранению остаточной намагниченности арматурных сталей лежит через устранение их химической и структурной неоднородности, легко достигаемое ультразвуковой обработкой остывающей стали.

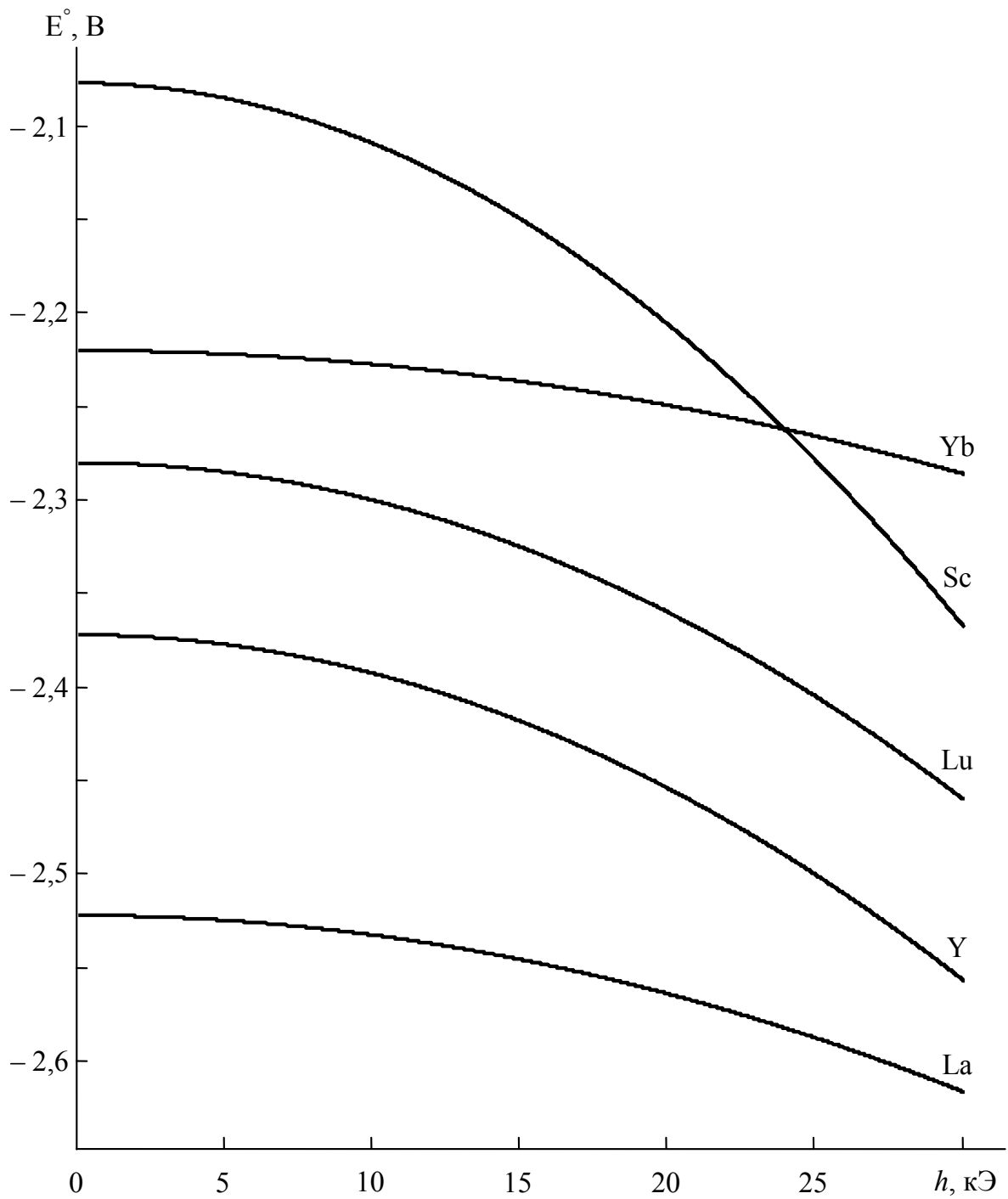


Рис. 5.1. Зависимость стандартного электродного потенциала от напряжённости магнитного поля для лантана, иттрия, лютеция, скандия и иттербия

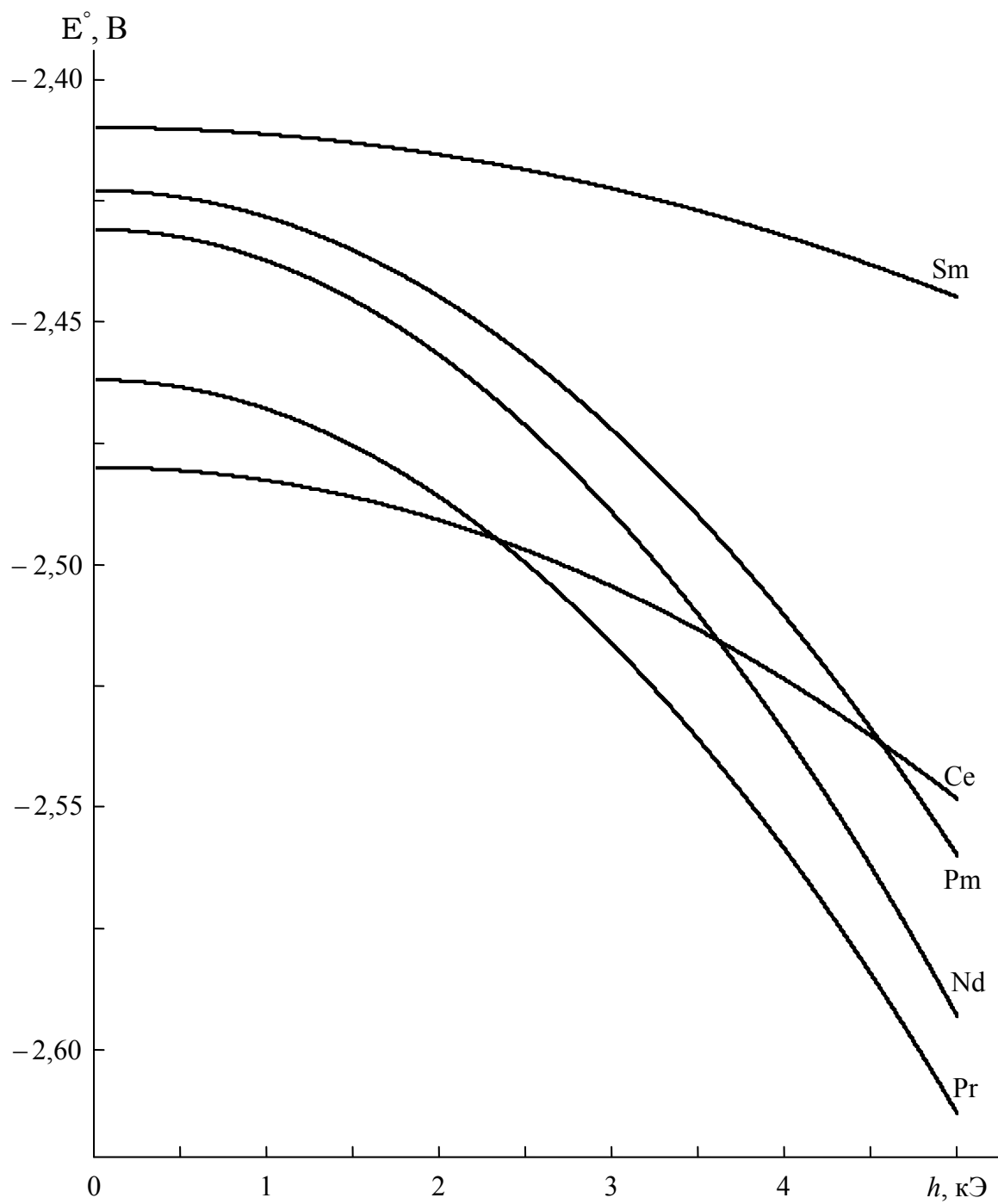


Рис. 5.2. Зависимость стандартного электродного потенциала от напряжённости магнитного поля для церия, прометия, неодима и празеодима

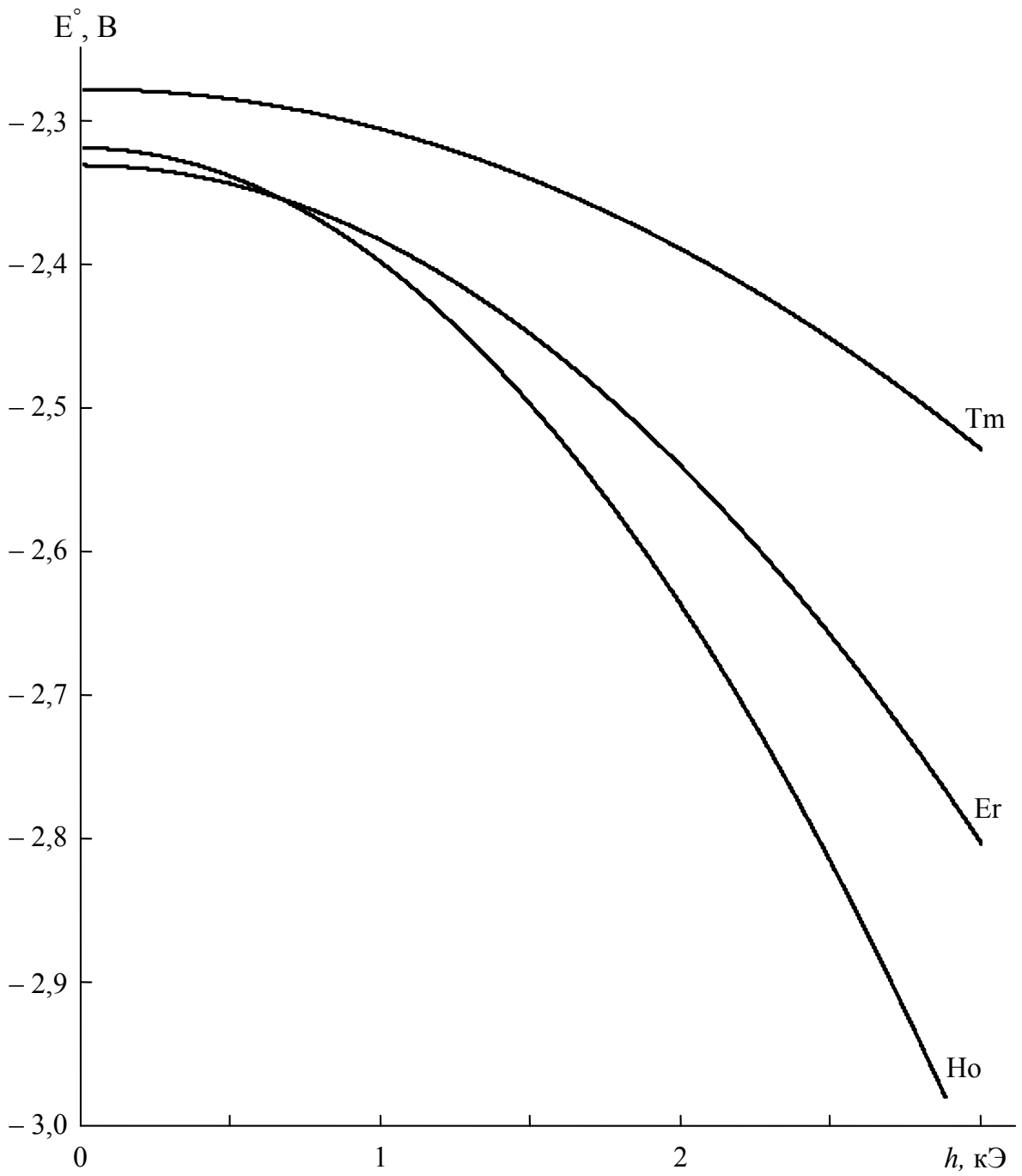


Рис. 5.3. Зависимость стандартного электродного потенциала от напряжённости магнитного поля для тулия, эрбия и гольмия

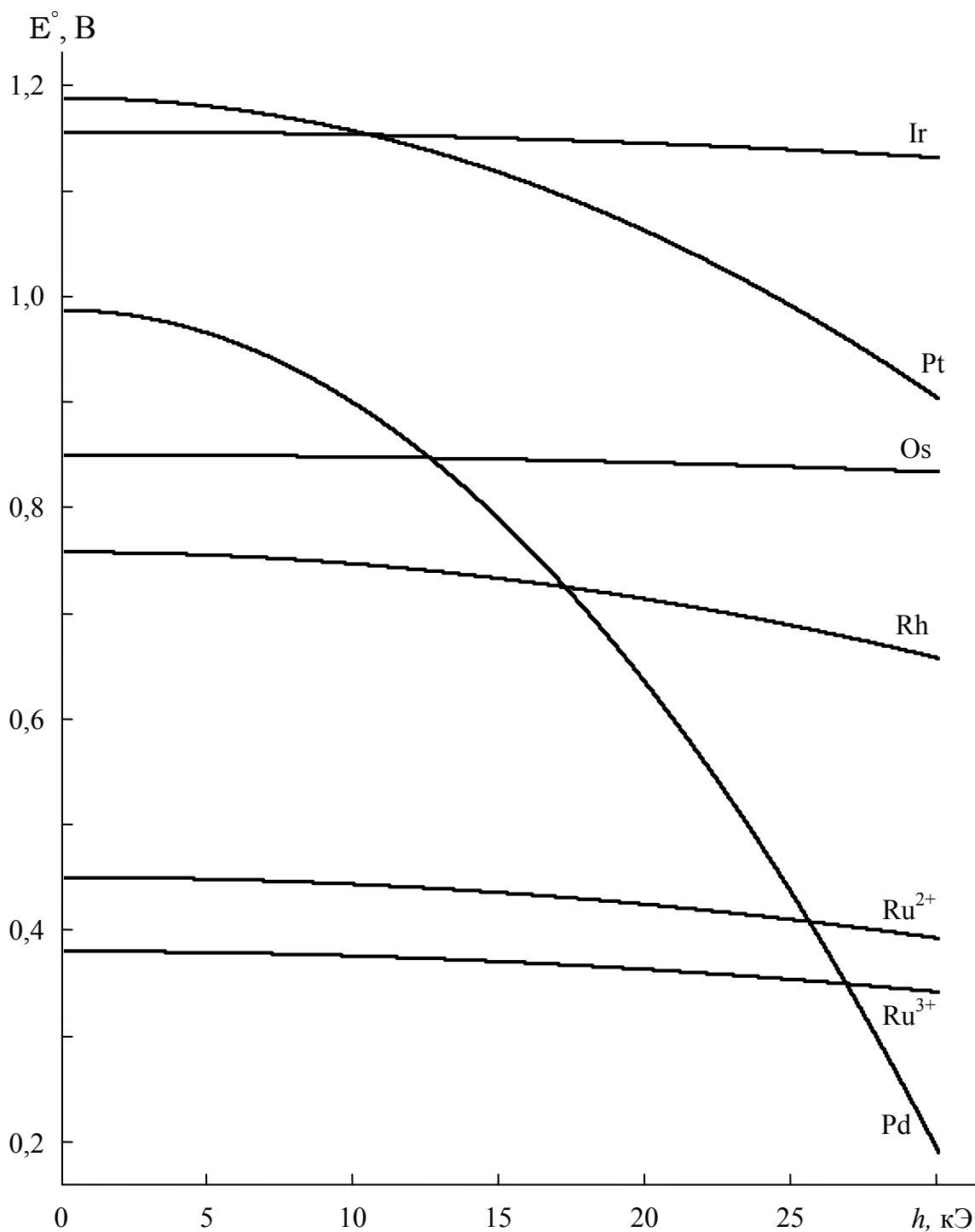


Рис. 5.4. Зависимость стандартного электродного потенциала от напряжённости магнитного поля для металлов платиновой группы

Ферромагнитным металлам свойственно значительное изменение магнитного момента атома при его ионизации. Вследствие этого имеет место интересный феномен: железосодержащие магний-силикатные перовскиты, преобладающие минералы нижней мантии,

обнаруживают высокие содержания ионов Fe^{3+} , хотя стандартный электродный потенциал реакции образования трёхзарядного иона



весьма высок ($E_0^\circ = -0,036 \text{ В}$). Это расценивается как геохимический парадокс [258], тем более, что минералы верхней мантии содержат железо в двухвалентном состоянии, как того и следует ожидать, исходя из значения стандартного электродного потенциала реакции образования двухзарядного иона



($E_0^\circ = -0,44 \text{ В}$). Такое «противоестественное» преобладание иона Fe^{3+} обусловлено действием геомагнитного поля. Его напряжённость на поверхности Земли составляет в среднем $\sim 0,5 \text{ Э}^*$, а на уровне её нижней мантии оно в 40–50 раз сильнее. У катиона Fe^{2+} магнитный момент $\leq 4\mu_B$ [259], в то время как магнитный момент катиона Fe^{3+} равен $6,37\mu_B$ [260]. Согласно (5.30), это означает, что при $h \neq 0$ реакции образования трёхзарядного иона отвечает значительно большее приращение ΔI и соответственно большее магнитоиндуцированное приращение $\Delta_r G$, нежели реакции образования двухзарядного иона. Вследствие этого в магнитном поле Земли электродные потенциалы реакций образования трёхзарядного и двухзарядного иона сближаются [см. формулы (5.34), (5.35)]. В результате обеспечивается формирование в исходном твёрдом растворе $\text{MgSiO}_3\text{--FeSiO}_3$ более однородного, а следовательно, более устойчивого распределения ионных зарядов за счёт «подмен» $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$; $\text{Fe}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$.

Магнитогеохимические явления особенно выражены в океанических системах, в которых действие магнитного поля Земли может усиливаться из-за магнитных аномалий. Наглядный пример – гидрохимические процессы с участием церия. Его отсутствие в составе фосфатов редкоземельных элементов, ассоциирующихся с океаническими железомарганцевыми конкрециями (ЖМК), было констатировано как «цериевый парадокс» [261]. Между тем отличительной особенностью церия является то, что соединения Ce(III) – очень сильные парамагнетики, высоковосприимчивые к активирующему воздействию магнитного поля Земли, тогда как соединения Ce(IV) – диамагнетики либо слабые парамагнетики. Вследствие этого в окислительных

*Плотность энергии такого магнитоэлектростатического поля равна плотности энергии электростатического поля с напряжённостью 16 кВ/м [230].

условиях Ce^{3+} легко переходит в Ce^{4+} , изоморфный с Mn^{4+} и потому сорбирующийся (преимущественно в форме церианита CeO_2) в марганцевый оксигидрооксидный коллоид.

Говоря об океанических ЖМК, уместно упомянуть устойчивое сосуществование минералов ЖМК с сульфидами железа. В обычных условиях (т. е. в отсутствие магнитного поля) MnO_2 действует на сульфиды железа в водной среде как сильный окислитель [262], поэтому с формальной химической точки зрения вышеупомянутый парагенезис представляется невозможным. Вместе с тем факт его существования достоверно установлен ещё в начале прошлого века [263]. Это кажущееся противоречие разрешается тем, что MnO_2 значительно уступает прочим соединениям марганца (очень сильным парамагнетикам) и в ещё большей степени ферромагнитным соединениям железа по своей магнитной восприимчивости, т. е. по восприимчивости к активирующему воздействию магнитного поля Земли. Вследствие этого в геохимических реакционных смесях, отвечающих формированию ЖМК, реакции с участием MnO_2 оказываются подавлены.

5.3.3. Магнитная обработка водных систем

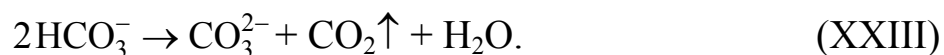
Оптимальным методом водоочистки общепризнана ультрафильтрация [264], выгодно отличающаяся от прочих методов стабильностью высокого качества получаемой очищенной воды при умеренной себестоимости очистки. Наилучший результат достигается при сочетании ультрафильтрации с очисткой от химических примесей [265]. С этой целью применяют различные группы методов, среди которых особое место занимает умягчение воды – уменьшение содержания в ней солей жёсткости.

Умягчение воды необходимо не только для выполнения требований к её качеству, но и для обеспечения энергетически эффективного водопотребления. Речь идёт о противодействии накипеобразованию, усложняющему эксплуатацию теплотехнического оборудования. На современном этапе успехи в противонакипной обработке определяются достижениями в создании эффективных ингибиторов накипеобразования [266], [267]. Вместе с тем возможно подавление накипеобразования путём омагничивания воды.

Техническое воплощение этой идеи неизменно сталкивается со специфическим затруднением. Испытания доказывают, что омагничивание воды явно уменьшает накипеобразование [268]–[270], а также значительно улучшает технологические свойства воды [271], [272], од-

нако наблюдаемые эффекты не поддаются объяснению. Отчётливо выраженное противонакипное действие магнитного поля демонстрируют опыты, радикально различающиеся гидродинамическими особенностями обработки, её временным режимом, конструкцией установки, а также наличием/отсутствием в воде примесей железа в какой-либо форме [273], [274]. При этом имеют место значительные количественные различия накипеобразования при повторении испытания спустя длительный промежуток времени в неизменных (по мнению экспериментаторов) условиях. Более того, в ходе продолжительных испытаний серийно выпускаемых водоомагничивающих установок обычно обнаруживается постепенное ослабление их эффективности, а в отдельных случаях даже отмечалась «сезонность» – отсутствие технического результата магнитной обработки водопроводной воды во время и после таяния снега [275]. Проанализируем эффект омагничивания воды.

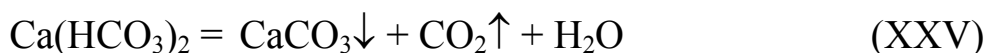
При нагревании природной воды содержащиеся в ней гидрокарбонат-ионы распадаются [276]:



В растворе накапливаются карбонат-ионы, вступающие во взаимодействие с ионами кальция:



Итоговый процесс



наиболее интенсивен при температурах 50÷75 °С. При этом на его протекание существенно влияет повышение растворимости карбонатов с ростом концентрации c_{CO_2} углекислого газа в водном растворе (т. е. с ростом парциального давления p_{CO_2}) вследствие изменения величины рН раствора. Обработка данных [277] при $-9,75 \leq \log c_{\text{CO}_2} \leq -1$ дала следующие эмпирические зависимости:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 1 + 6,5136(-2 - \log c_{\text{CO}_2})^{1/4}; \\ \text{pH} &= \frac{1}{0,1026 + 0,008481 p_{\text{CO}_2}^{0,2375}}, \end{aligned} \quad (5.36)$$

где $[p_{\text{CO}_2}] = \text{Па}$.

Достоверно установлено [278], что при $h \neq 0$ выделяющийся в ходе этого процесса карбонат кальция кристаллизуется не в форме кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$), образующего трудноудаляемую накипь на поверхностях, а в форме арагонита (пр.гр. $Pnam$), остающегося во взвешенном состоянии либо образующего легкоудаляемый шлам. При стандартном давлении и температурах $273 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ термодинамически устойчивой модификацией CaCO_3 является кальцит: $\Delta G_c < \Delta G_a$, где ΔG_c – молярная энергия Гиббса образования кальцита; ΔG_a – молярная энергия Гиббса образования арагонита. Наш расчёт по справочным данным [216], [217] показал: при нагревании воды в обычных условиях термодинамический запрет кристаллизации арагонита вместо кальцита усиливается, так как с ростом температуры отрицательная величина $\delta G = \Delta G_c - \Delta G_a$ возрастает по модулю. Однако это возрастание выражено очень слабо (рис. 5.5), благодаря чему не требует температурной корректировки величина h_a напряжённости постоянного магнитного поля, снимающего термодинамический запрет образования арагонита: $h_a \sim 5 \text{ кЭ}$, что соответствует магнитной индукции $\sim 0,5 \text{ Тл}$.

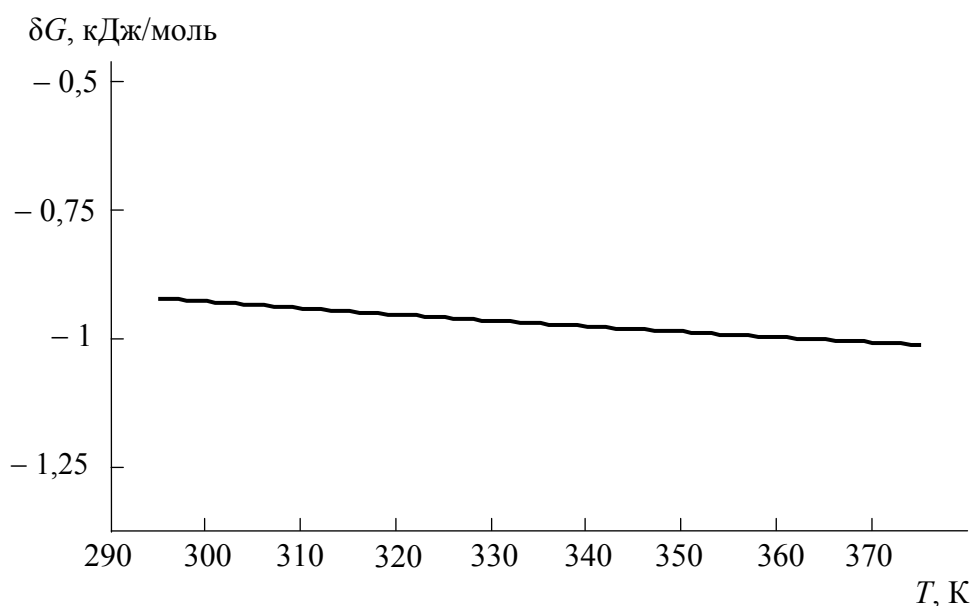


Рис. 5.5. Температурная зависимость разности молярных энергий Гиббса образования модификаций карбоната кальция

Противонакипный эффект магнитной обработки воды обусловлен сочетанием трёх факторов.

Определяющим является магнитоиндуцированное снятие тер-

модинамического запрета кристаллизации арагонитовой модификации CaCO_3 в карбонатном растворе. Действие этого фактора усиливается тем, что, во-первых, по сравнению с кальцитовой модификацией структура арагонитовой модификации обладает более высоким кристаллохимическим приоритетом $\{P_{\text{nam}} : R\bar{3}c = 4,94 : 1\}$, а во-вторых, структуры арагонита и кальцита топотактически несопряжимо.

Арагонитовая модификация CaCO_3 , имеющая по сравнению с кальцитом кристаллохимическое преимущество, при омагничивании приобретает решающее – термодинамическое – преимущество. Благодаря этому омагничивание воды, начатое одновременно с её нагревом, обеспечивает формирование зародышей арагонита, предопределяя весь дальнейший процесс образования карбонатного осадка. А именно, при последующем нагреве природной воды вне магнитного поля продолжается осаждение CaCO_3 в форме арагонита, так как отрицательность температурного коэффициента растворимости карбонатов стабилизирует зародыши арагонита, а кристаллизация кальцита на этих зародышах невозможна в силу топотактической несопряженности структур кальцита и арагонита.

Противонакипный эффект в обработанной воде сохраняется в течение промежутка времени, необходимого для растворения зародышей арагонита, образовавшихся в ходе омагничивания воды. На практике это проявляется постепенным ослаблением противонакипного эффекта в воде, предварительно обработанной магнитным полем, а затем выдержанной вне этого поля без нагрева.

Противонакипный эффект омагничивания может ослабляться избыточным содержанием в воде органических примесей*. Их наличие способно исказить ход кристаллизации CaCO_3 при нагревании воды, вызывая выделение карбоната кальция в форме фатерита.

Эта модификация CaCO_3 существует только как биоминерал и в свободном состоянии неустойчива: выделенный из биокерамического сырья фатерит необратимо превращается в кальцит [279]. В то же время по сравнению с другими модификациями карбоната кальция фатерит (пр.гр. $R6_3/mmc$) имеет исключительно высокий кристаллохимический приоритет:

$$R6_3/mmc : P_{\text{nam}} : R\bar{3}c = 38,17 : 4,94 : 1. \quad (5.37)$$

*В пресной воде открытых источников присутствуют гуминовые кислоты и их соли, содержание которых значительно повышается во время половодья. При несовершенной очистке воды из таких источников проявляется упомянутая выше «сезонность» эффекта омагничивания.

«Кристаллохимическая целесообразность» образования фатеритовой модификации CaCO_3 подтверждена экспериментально: доказано [280], что карбонат кальция может кристаллизоваться в форме фатерита при наличии в растворе примесей органических соединений. В свете вышесказанного очевидно, что омагничивание раствора усилит эту тенденцию. Вместе с тем после прекращения омагничивания доминирующим фактором окажется мерздричность термодинамически устойчивого кальцита по отношению к термодинамически неустойчивому фатериту, предопределяющая трансформацию фатерита в кальцит. Таким образом, при наличии органических примесей в воде её омагничивание не подавит, а лишь замедлит образование кальцитовых отложений: возникающий на начальной стадии процесса легкоудаляемый осадок лепестковых микрокристаллов фатерита постепенно формирует прочный поликристаллический слой кальцита (рис. 5.6).

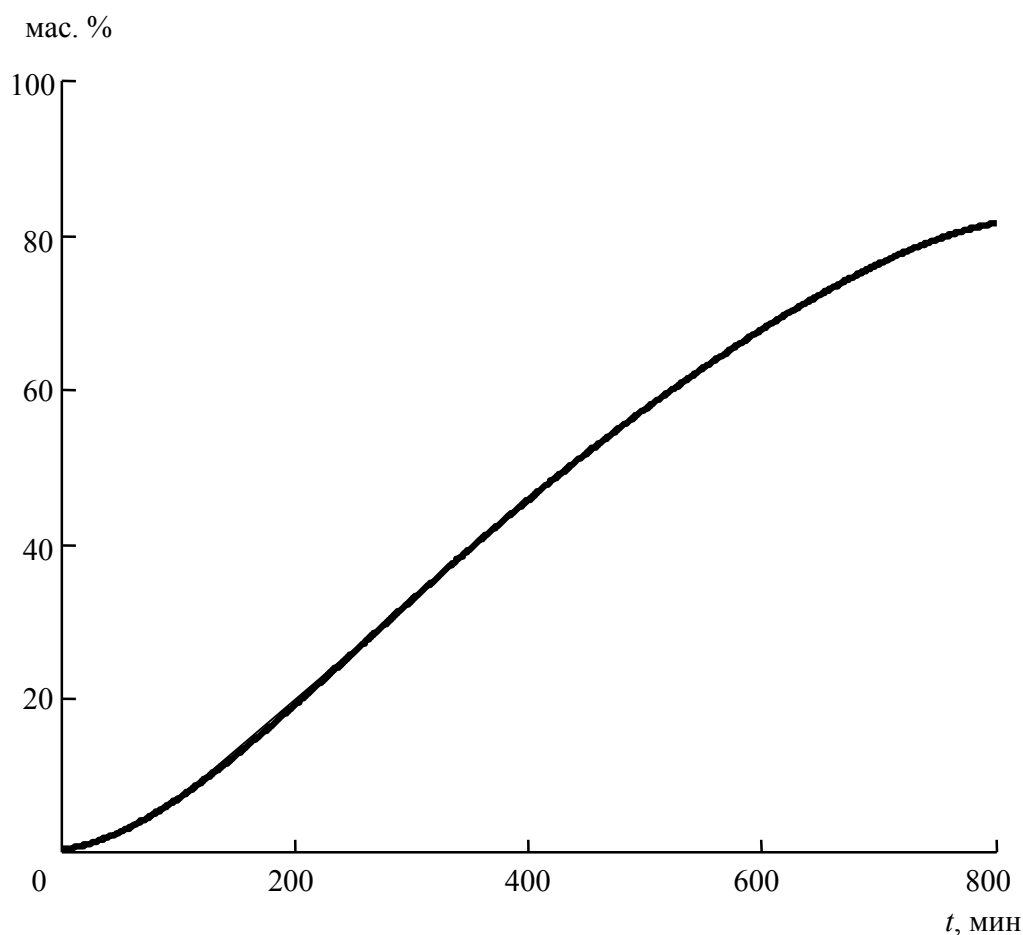


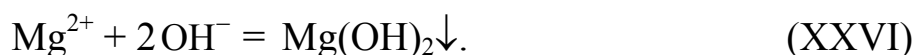
Рис. 5.6. Кинетика трансформации фатерита в кальцит (по данным [281])

В судовых энергетических установках часто задействуется морская вода, которая, как известно, содержит большое количество ионов Mg^{2+} . Противонакипное омагничивание морской воды целесообразно осуществлять на всём протяжении её нагрева вплоть до температур ~ 90 °С.

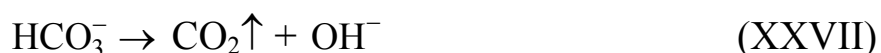
Во-первых, изоструктурный кальциту магнезит $MgCO_3$ (пр.гр. $R\bar{3}c$) имеет по сравнению с арагонитом пониженный кристаллохимический приоритет [см. (5.37)]. Преимущественное протекание при $h \neq 0$ реакции (XXIV) с образованием арагонита обеспечивает интенсивное связывание ионов CO_3^{2-} арагонитовым шламом и значительно снижает количество карбонат-ионов, способных образовывать магнезитовую накипь.

Во-вторых, осаждающимся из карбонатного раствора кристаллам магнезита свойственно менять габитус при изменении рН раствора [282]. Обусловленное процессом (XXIII) повышение давления p_{CO_2} уменьшает рН раствора [см. (5.36)], в результате чего вместо ромбоэдрических кристаллов, образующих прочные отложения магнезита на поверхностях, в омагничиваемой воде возникают рыхлые агрегаты иглоподобных кристаллов $MgCO_3$. Прямое наблюдение такого магнитоиндуцированного изменения габитуса $MgCO_3$ описано в работе [283].

В-третьих, в горячей морской воде существенный вклад в накипеобразование вносят отложения брусита $Mg(OH)_2$ [284]: при температурах от 82 °С вторичному процессу (XXIV) обычно сопутствует процесс



В омагничиваемой с начала нагрева воде процесс (XXVI) оказывается подавлен, так как соответствующий ему первичный процесс высокотемпературного разложения гидрокарбонат-иона



подавляется смещением его равновесия влево благодаря созданному предшествующим низкотемпературным процессом (XXIII) повышенному давлению p_{CO_2} и вызванному этим повышением уменьшению рН раствора.

Вышеизложенное относится к первичному противонакипному эффекту – подавлению образования накипных отложений путём омагничивания воды. Наряду с этим возможен также вторичный противо-

накипный эффект – удаление уже существующей накипи под действием магнитного поля*.

Растворимость арагонита в воде существенно больше растворимости кальцита [286]. Рост давления p_{CO_2} углекислого газа, образующегося в результате процесса (XXIII), интенсифицирует переход «кальцитовых» ионов Ca^{2+} в раствор. При $h \neq 0$ эти ионы формируют арагонитовую фазу, образование которой обеспечивается не только термодинамической и кристаллохимической приоритетностью арагонита, но и значительно более высокой, нежели у кальцита, растворимостью, т. е. существенно меньшей склонностью арагонита к пересыщению раствора. В результате при $h \neq 0$ происходит рекристаллизационная трансформация присутствующего в реакционной системе кальцита в арагонит.

Магnezит не обнаруживает полиморфизма, тем не менее магнитоиндуцированная рекристаллизация, переводящая магнезитовые отложения в шлам, также возможна благодаря тому, что общее количество содержащегося в воде углекислого газа имеет базовую и реактивную составляющие. Базовая составляющая CO_2 изначально присутствует в воде наряду с другими растворёнными в ней газами (O_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и т. д.), и её содержание в воде изменяется вслед за изменениями атмосферного давления**. Реактивная составляющая – результат термического разложения гидрокарбонатов [реакции (XXIII), (XXVII)]. Реактивная составляющая p_{CO_2} соразмерна карбонатной жёсткости обрабатываемой воды (рис. 5.7), тогда как базовую составляющую легко повысить нагнетанием CO_2 в воду. Благодаря изменению pH раствора [формулы (5.36)] это интенсифицирует растворение карбонатных отложений, т. е. насыщение раствора ионами CO_3^{2-} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Последующий нагрев раствора в магнитном поле будет сопровождаться описанными выше явлениями – образованием арагонитового и магнезитового шламов. Наиболее эффективно цикличное чередование насыщения холодной воды углекислым газом с её последующим прогревом в замкнутом объёме в постоянном магнитном поле; каждый цикл обработки трансформирует карбонатные отложения на водонагревательных поверхностях в высокодисперсный шлам.

*Экспериментально возможность удаления накипных отложений путём омагничивания котловой воды была доказана ещё в 70-х гг. прошлого века [285].

**По этой причине при длительных временных промежутках между опытами количественные оценки накипеобразования в омагниченной воде неизбежно различаются.

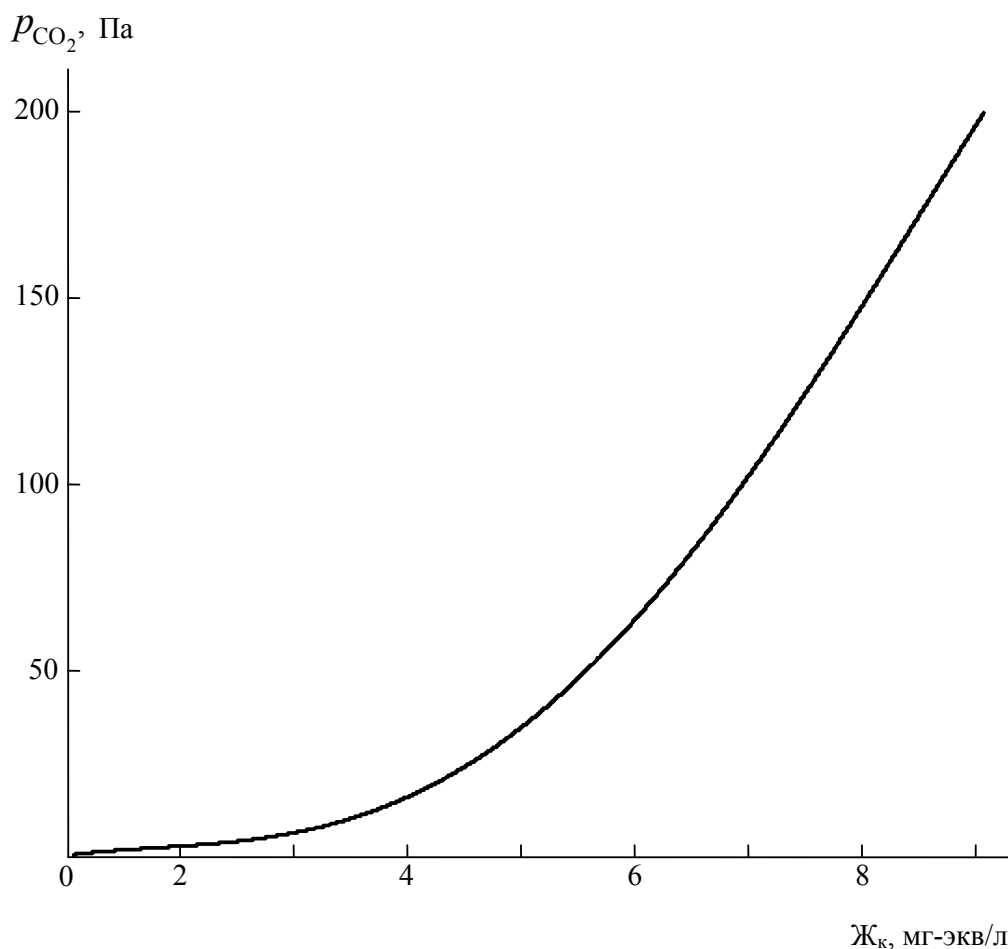


Рис. 5.7. Зависимость парциального давления углекислого газа в природной воде от её карбонатной жёсткости при стандартных условиях (по данным [277])

Для осуществления магнитной противонакипной обработки воды создают циркуляционный контур, основным рабочим элементом которого является устройство, схематически изображённое на рис. 5.8. Токовую обмотку 1, подключаемую к источнику постоянного напряжения при помощи зажимов 2, располагают на внешней поверхности теплоизолированного диамагнитного корпуса 3, во внутреннем пространстве которого находится змеевик 4 для отведения из котла подогреваемой в нём воды, её пропускания через магнитное поле обмотки и возвращения в котёл для дальнейшего нагрева. Трубу змеевика изготавливают из диамагнитного материала. Силу i тока, проходящего через w витков обмотки, выбирают с учётом протяжённости l обмотки вдоль оси корпуса, исходя из того, что рабочая напряжённость магнитного поля определяется соотношением

$$h = \frac{4\pi \cdot 10^{-6} \cdot wi}{l}, \text{ кЭ.}$$

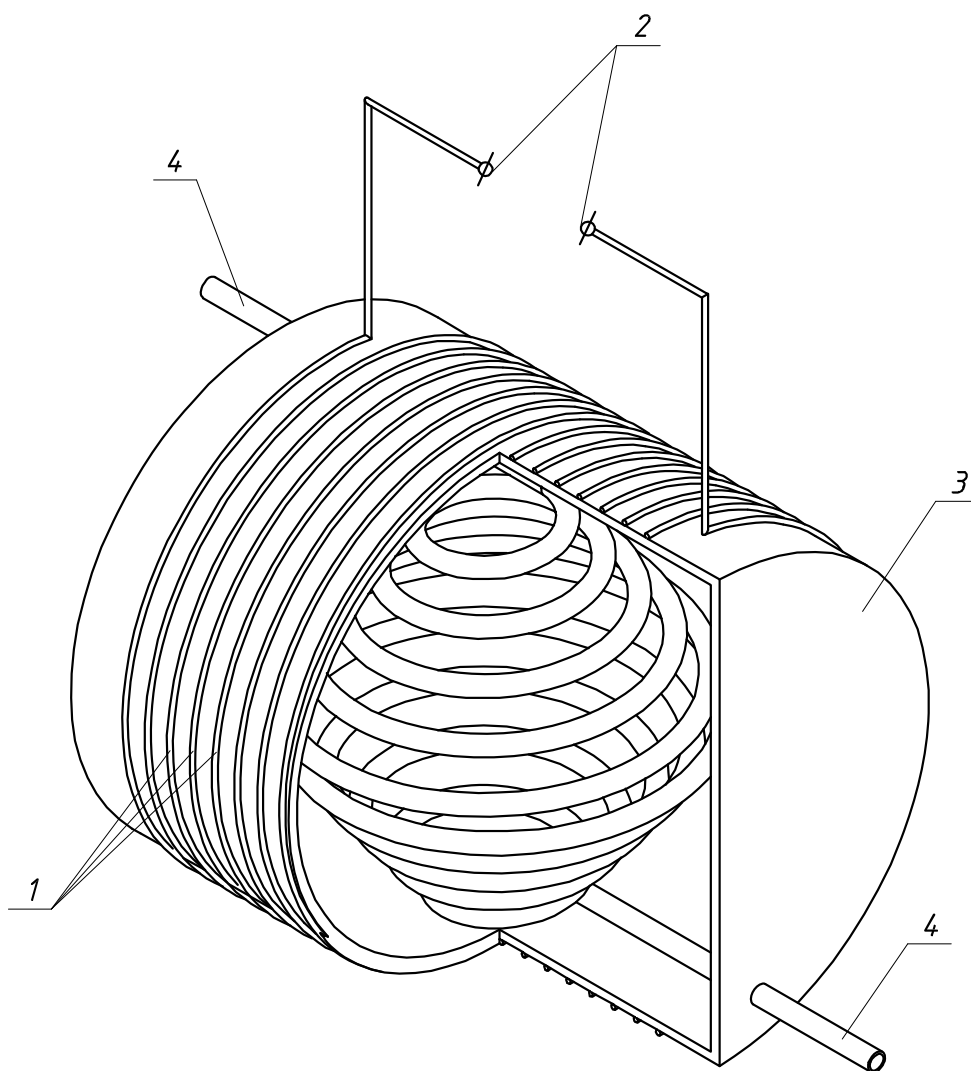


Рис. 5.8. Конструктивная схема устройства для противонакипной обработки воды

Такое конструктивное исполнение омагничивающей установки позволяет обрабатывать воду однородным полем соленоидальной обмотки. Однородность поля при магнитной обработке воды обязательна. В противном случае, т. е. при наличии градиента магнитного поля, на его границах будут скапливаться микрокристаллы окислов железа (магнетита и т. п.), перекрывая омагничиваемое сечение трубы.

Эти скопления очень часто обнаруживались при вскрытии типовых установок для магнитной обработки воды после длительных испытаний [287, с. 36] и существенно осложняли водоподготовку, что и предопределило постепенно сформировавшееся стойкое убеждение в нецелесообразности противонакипного омагничивания. Между тем упомянутый магнитноградиентный эффект, во-первых, легко устраняется адекватным конструктивным исполнением омагничивающей

установки (рис. 5.8), а во-вторых, не является сугубо вредным: его можно использовать для железомарганцевой фильтрации воды.

Обычно при очистке воды от примесей железа содержащиеся в ней ионы Fe^{2+} окисляют до Fe^{3+} для их последующего удаления в форме гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [288]. В нейтральных и щелочных водах такое окисление можно осуществить прямой аэрацией. В то же время при $\text{pH} < 6,8$ прямая аэрация неэффективна, что вынуждает использовать средства каталитического окисления и соответственно резко снижает производительность водоочистки. Удаление из воды избыточного содержания марганца традиционными методами также низкопроизводительно, поскольку осуществляется путём окисления ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} и (или) Mn^{4+} с образованием нерастворимых гидроксидов в каталитических фильтрах на основе ионообменных смол.

Магнитно-градиентная железомарганцевая фильтрация заключается в пропускании воды через область неоднородного магнитного поля. Его воздействие усиливает электроотрицательность ферромагнитных и парамагнитных металлов, благодаря чему интенсифицируются окислительные процессы, переводящие содержащиеся в воде железо и марганец в нерастворимые окисные соединения (магнетит, гаусманнит, пиролюзит и т. д.), оседающие на границах градиентной области.

В отличие от базовой водоомагничивающей установки (рис. 5.8) конструктивное исполнение магнитно-градиентного железомарганцевого фильтра вариативно. Источником рабочего магнитного поля фильтра может служить любой постоянный магнит, создающий в объёме фильтра индукцию $0,25 \div 0,5$ Тл. Пространственная неоднородность рабочего поля обеспечивается наличием в этом объёме ферромагнитного наполнителя. Магнитное поле индуцирует в обрабатываемой воде окислительные реакции, ведущие к оседанию нерастворимых окисных соединений железа и марганца на поверхности зёрен ферромагнитного наполнителя. Для питьевого водоснабжения рекомендуется заполнение фильтра шариками из хромоникелевой стали 18/10 (сталь 12Х18Н10). Для очистки сильно загрязнённых железом вод в качестве наполнителя можно использовать размолотую металлургическую окалину. В последнем случае при прочистке фильтра сработавший наполнитель можно размолоть, просеять и использовать повторно.

Действие магнитного поля при обработке воды обеспечивается магнитоиндуцированным приращением молярной энергии Гиббса,

которое создаётся потенциальной энергией консервативных сил. По этой причине обработка воды переменным магнитным полем тем менее эффективна, чем больше частота поля. Прямые измерения показали [289]: даже при сверхнизкой (10 Гц) частоте переменного магнитного поля его противонакипное действие в среднем в 1,5 раза слабее, чем при омагничивании постоянным магнитным полем; при частотах свыше 50 Гц противонакипное действие магнитной обработки вообще не проявляется.

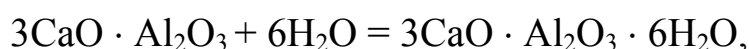
В завершение данного раздела уместно обратить внимание, что высокая карбонатная жёсткость способна оказаться не недостатком, а достоинством воды, если речь идёт о воде для затворения цементных смесей. При этом особо высокие прочностные и эксплуатационные характеристики бетона достигаются при омагничивании цементных смесей, затворяемых такой водой*.

Наиболее эффективное управление формированием цементного камня обеспечивают контролируемые воздействия, усиливающие гидратацию клинкерных минералов [291]. Гидратация в водно-цементной суспензии сопровождается значительным тепловыделением, благодаря чему при воздействии магнитного поля на затворяющую цемент воду протекает процесс (XXV) с образованием арагонита. Обработка экспериментальных данных [292] показала, что при $273\text{ К} < T < 373\text{ К}$ константа скорости реакции образования арагонита существенно превосходит константу скорости реакции образования кальцита. Вследствие этого омагничивание обеспечивает интенсивное повышение p_{CO_2} в квазизамкнутых реакционных микрообъёмах водно-цементной суспензии и в конечном итоге снижает рН водного раствора [см. (5.37)].

При омагничивании воды, затворяющей портландцемент, такое магнитоиндуцированное снижение рН раствора ускоряет реакции гидратации трёхкальциевого и двухкальциевого силикатов:



В результате уменьшается «отставание» кристаллизации алитовой и белитовой фаз цементного камня от гидратации трехкальциевого алюмината



*Наиболее тщательные испытания провёл С. Вильк [290].

что существенно повышает однородность цементного камня, т. е. его прочность.

Тот же фактор – магнитоиндуцированное снижение pH раствора – интенсифицирует гидратацию глинозёмистого цемента, ускоряя выделение аморфного гидроксида алюминия в различных основных формах и экстрагирование оксида кальция из гидратных алюминатов в воду затворения с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (подробно о гидратации глинозёмистого цемента см. [293]).

Помимо этого образование арагонита, кристаллы которого имеют игольчатую форму, действует симбатно с перекристаллизацией гидросульфоалюмината кальция $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (эттрингита) в иглоподобные кристаллы, которые, как известно, создают начальную волокнистую структуру твердеющего цементного камня и обуславливают его раннюю прочность.

5.3.4. Особенности проявления магнитохимических эффектов

Главной особенностью магнитохимических процессов является их пороговый характер: при $h \geq \bar{h}$ индуцируются химические реакции, невозможные при $h < \bar{h}$, либо, наоборот, подавляются реакции, протекающие в допороговых магнитных полях. При этом для разных реакционных смесей величины магнитного порога \bar{h} могут существенно различаться: в частности, это продемонстрировали авторы [294], наблюдавшие за магнитоиндуцированным окислением меди в нейтральном, кислом и щёлочном растворах.

Из-за отмеченной вариативности величины \bar{h} экспериментальные наблюдения магнитохимических эффектов иногда оказываются «побочными» результатами опыта, и авторы таких свидетельств затрудняются истолковать их. Типичный пример – химическая коррозия высоколегированной стали в магнитном поле [295]. Такая коррозия закономерна, поскольку магнитное поле усиливает электроотрицательность парамагнитных и ферромагнитных металлов, тем самым снижая их коррозионную стойкость (кроме случаев, когда эта магнитоиндуцированная интенсификация окисления металла обуславливает его пассивирование). Между тем авторы [295] сочли свои наблюдения парадоксальными: по их собственной численной оценке обнаруженный ими отчётливо выраженный эффект должен был оказаться ничтожно малым. Подобное недоразумение встречается довольно часто,

поэтому целесообразно обсудить истинный масштаб величин, характеризующих магнитохимические процессы.

При энергетической оценке эффекта омагничивания необходимо учитывать, что магнитное поле не совершает работы. При любом изменении магнитного поля возбуждается электрическое поле (электромагнитная индукция), которое и совершает работу по перемещению зарядов в веществе. Если магнитное поле поддерживается постоянным, то электромагнитная индукция не проявляется, но это отнюдь не «обнуляет» воздействие поля. Например, энергия, приобретаемая электроном в магнитном поле с индукцией $\mathcal{B} = 10 \div 15$ Тл, составляет $\sim 0,025 \div 0,04$ эВ, что сравнимо со средней энергией тепловых флуктуаций при $T = 300$ К.

Магнитостатическое поле, действуя на флуктуационные смещения носителей заряда (молекулярные токи) в конденсированной среде силой Лоренца, искривляет траектории этих смещений, в результате чего усложняется спектр частот тепловых колебаний структурных единиц вещества. Для грубой иллюстративной оценки таких частотных изменений можно воспользоваться теоремой Лармора: $f_{\mathcal{B}} = \Gamma \mathcal{B} / 2\pi$, где Γ – гиромагнитное отношение, составляющее для электрона $1,76 \cdot 10^{11}$ (Тл \cdot с) $^{-1}$; для протона $2,67 \cdot 10^8$ (Тл \cdot с) $^{-1}$; для нейтрона $1,83 \cdot 10^8$ (Тл \cdot с) $^{-1}$. В слабых и умеренных полях добавочные магнитоиндуцированные частоты $f_{\mathcal{B}}$ соответствуют радиодиапазону (десятки и сотни МГц); например, ларморовская частота протона в магнитном поле с индукцией $\mathcal{B} = 1,5$ Тл составляет 63 МГц.

Магнитоиндуцированное усложнение набора собственных частот тепловых колебаний структурных единиц вещества приводит к изменению его энергоёмкости, важнейшим проявлением которого служат вышеупомянутые пороговые изменения реакционной способности веществ в магнитном поле. Помимо этого обсуждаемый частотный эффект, доступный для непосредственной спектральной регистрации (см., например, [296]), обуславливает генерацию радиоволн при протекании химической реакции в магнитном поле.

Излучение на частоте ~ 100 МГц, стационарно генерируемое реакционной смесью при протекании в ней магнитохимической реакции, было отмечено в ходе изучения фотохимических процессов в системе «8-гидрокси-6-добензофуран – дейтерометанол» [297]: зафиксированы установившиеся биения между частотой генерации и опорной частотой вспомогательного генератора регистрирующей системы. Такие электромагнитные колебания способны индуцировать

высокочастотный ток в резонансном контуре, индуктивная катушка которого окружает ампулу с реакционной смесью. Это позволило авторам [298] зарегистрировать радиочастотное излучение при протекании магнито­зависимых биохимических реакций. Опыты [297], [298] показали, что энергия излучения магнито­химической реакции существенно превышает энергию равновесного больцмановского излучения. Последнее, в свою очередь, даёт наглядное представление о масштабе изменения энергоёмкости вещества под действием магнитного поля.

Магнитоиндуцированное изменение энергоёмкости выразительно проявляется при кристаллизации веществ в магнитном поле. Наибольшее практическое значение имеет возможность магнитоиндуцированной замены полиморфной модификации кристаллического продукта реакции, реализующаяся, в частности, при омагничивании некоторых водных систем (раздел 5.3.3). Очевидно, что аналогичная замена возможна и при изохимической кристаллизации в магнитном поле, а именно, при кристаллизации молекулярных соединений из омагничиваемого расплава. Сказанное подтверждают наблюдения магнитоиндуцированного полиморфизма коронена [299] и поливинилиденфторида [300] при их кристаллизации из расплавов.

Уместно обратить внимание, что поливинилиденфторид при затвердевании не просто кристаллизуется, а приобретает полярную структуру, благодаря чему его кристаллические модификации обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Полярные структуры, особенно моноклинные, среди органических кристаллов распространены весьма широко. В частности, типичными сегнетоэлектриками являются клатратные производные аминоексусной кислоты. Из-за наличия доменной структуры лоренцевские искажения зарядовых траекторий, исчезающие после отключения магнитостатического поля, у сегнетоэлектрических кристаллов могут релаксировать с замедлением, формально схожим с известным эффектом Баркгаузена [301]. На опыте это замедление проявляется такими изменениями энергоёмкости, как смещение точки Кюри и смещение частоты максимума диэлектрических потерь, сохраняющимися после отключения магнитного поля (см. обзор [302]).

У веществ с более сильным магнитным откликом магнито­химические эффекты проявляются ещё выразительнее. Достаточно упомянуть реакции в растворах солей кобальта, сопровождающиеся трансформацией «парамагнитный $\text{Co(II)} \rightleftharpoons$ диамагнитный Co(III) » [303], [304]. Кроме того, известны реакции, на которые магнитостатическое

поле оказывает каталитическое действие, например, реакция Пиккарди [305], реакция Пудовика [306], асимметричные реакции электроорганического синтеза [307]. Важно подчеркнуть, что эти магнитокаталитические реакции не имеют отношения к так называемому «спиновому катализу», поскольку протекают не по радикальному, а по типично ионному механизму.

Проявления магнитохимических эффектов существенно зависят от пространственно-временной конфигурации приложенного поля. Если магнитное поле периодически изменяется со временем, то эффект магнитоиндуцированного изменения энергоёмкости будет подавлен диссипативными процессами. Интенсивность таких процессов квадратично возрастает с ростом частоты, а взаимодействие поля с веществом уже при сверхнизких частотах (от 10 Гц) приобретает резонансный характер [308], [309]. По этим причинам омагничивание химических систем переменным полем малоэффективно. Применение переменного и (или) неоднородного поля для магнитного управления химическими процессами целесообразно лишь в том случае, если изменение поля во времени и (или) в пространстве является однонаправленным.

При однонаправленном изменении магнитного поля во времени наблюдается магнитокалорический эффект, рассматриваемый далее в разделе 5.4. Однонаправленное изменение магнитного поля в пространстве (градиентное поле), часто применяемое для сепарации магнитных компонентов дисперсных систем, выше было предложено использовать для магнитно-градиентной железомарганцевой фильтрации воды (раздел 5.3.3). Ещё одно возможное применение такого поля – абсолютный асимметрический синтез.

Асимметрический синтез подразумевает стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции. Условие осуществления такой селекции – действие какого-либо асимметрического агента на прохиральную молекулу в момент возникновения в ней асимметрического атома [310, с. 446]. Исторически первым в арсенал органической химии вошёл частичный асимметрический синтез – стереоселекция энантиомеров за счёт особого сочетания реагентов и (или) использования хиральной реакционной среды либо гиротропного катализатора (например, монокристаллического кварца). На современном этапе особую актуальность приобрёл абсолютный асимметрический синтез – стереоселективное получение энантиомерных форм продукта реакции без использования асимметрических реагентов.

Замечено [311], что необходимая для стереоселекции хиральность молекулярной структуры соответствует суперпозиции естественной и магнитоиндуцированной гиротропии. Поскольку магнитоиндуцированную гиротропию в любой среде легко создать воздействием магнитостатического поля (эффект Фарадея), осуществление абсолютного асимметрического синтеза сводится к индуцированию гиротропии, симметрически тождественной естественной гиротропии.

Ещё в работе [312] было предложено индуцировать такую гиротропию воздействием вращающегося электрического поля. При этом однако речь шла о монокристаллах, обладающих естественной анизотропией. Реакционные смеси обычно макроскопически изотропны, и формирование в них энантиомерного продукта реакции зависит от наличия (отсутствия) в его молекулярной структуре инвариантности не только по отношению к инверсии пространства, но и по отношению к инверсии переноса; последнюю часто не вполне корректно называют инверсией времени. В работе [313] показано: так как правый и левый энантиомеры изоэнергетичны, каждый из них превращается в свою хиральную противоположность при инверсии пространства, но не при инверсии переноса, сочетаемой с 180-градусным пространственным поворотом (C_2 -поворотом). Исходя из этого, при осуществлении абсолютного асимметрического синтеза хиральное силовое поле должно представлять собой сочетание градиентного магнитостатического поля с электрическим полем, вращающимся вокруг оси магнитного градиента. Индуцируемая таким комбинированным силовым полем хиральность, а следовательно, и возникающий в ходе реакции в этом поле энантиомерный избыток будет определяться величиной

$$\frac{1}{\dot{E}h_{\max}}([\mathbf{P} \times [\nabla \times \mathbf{B}]] + [\mathbf{B} \times [\nabla \times \mathbf{P}]])$$

где \dot{E} – напряжённость вращающегося электрического поля; h_{\max} – максимальное значение напряжённости магнитостатического поля.

5.4. Электрокалорическая и магнитокалорическая активация реакционных смесей

С термодинамической точки зрения магнитное и электрическое воздействия на вещество коренным образом различаются. Магнитная активация химических процессов по своей сущности прямо противоположна термической активации: магнитное поле изменяет потенциаль-

ную энергию структурных единиц, тогда как термическое воздействие изменяет их кинетическую энергию. Электрическое воздействие в этом отношении занимает промежуточное положение, изменяя и потенциальную, и кинетическую энергию структурных единиц вещества.

Поскольку в несегнетоэлектрических/неферромагнитных веществах отсутствует доменизация, электрическая/магнитная поляризация таких веществ безынерционна и безгистерезисна. Благодаря этому эффективность и в особенности селективность активации несегнетоэлектрических и ферромагнитных реагентов можно существенно повысить, индуцируя в конденсированных компонентах реакционных смесей электрокалорический и магнитокалорический эффекты. Проанализируем их.

Для количественного описания электрокалорического эффекта будем использовать электрокалорический коэффициент $\Xi_e = (\partial T / \partial E)_S$. Применим формальные термодинамические равенства

$$\Xi_e = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_E}; \quad (5.38)$$

$$C_E = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_E. \quad (5.39)$$

Ввиду (5.24) для несегнетоэлектрических диэлектриков из (5.39) будем иметь $C_E = C_p$. Возвращаясь к равенству (5.38), с учётом (5.25) получаем:

$$\Xi_e = - \frac{2VLE}{C_p}. \quad (5.40)$$

Количественной характеристикой магнитокалорического эффекта служит магнитокалорический коэффициент $\Xi_m = (\partial T / \partial h)_S$. Применим равенства

$$\Xi_m = - \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h}, \quad C_h = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_h,$$

где C_h – теплоёмкость при постоянной напряжённости магнитного поля. Тогда, используя (5.26), для ферромагнитных веществ получим:

$$\Xi_m = - \frac{V\chi h}{C_p}. \quad (5.41)$$

Из (5.40) следует: если напряжённость электрического поля изменяется со временем t по закону $E(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура диэлектрика изменится на величину

$$\Delta T_e(\bar{t}) = - \frac{2VL}{C_p} \int_0^{\bar{t}} E(t) \frac{dE}{dt} dt, \quad (5.42)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости электрического поля. Аналогично, из (5.41) следует: если напряжённость магнитного поля изменяется со временем по закону $h(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура неферромагнитного вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\bar{t}) = - \frac{V\chi}{C_p} \int_0^{\bar{t}} h(t) \frac{dh}{dt} dt, \quad (5.43)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости магнитного поля. При этом исключительно важное практическое значение имеет то обстоятельство, что приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряжённости внешнего поля, и обращение направления этого изменения позволяет инвертировать знаки величин ΔT_e и ΔT_m . В особом случае, когда образец является монокристаллическим и притом имеет одноосную структуру, к адиабатическому изменению температуры образца приведёт не только монотонное изменение напряжённости поля, но и поворот образца в статическом магнитном поле, перпендикулярном единичному кристаллографическому направлению Z . Действующее значение напряжённости поля в этом случае определит величина проекции вектора \mathbf{h} на ось Z , изменяющаяся со временем по гармоническому закону с круговой частотой, равной угловой скорости поворота. Уравнение (5.43) при этом остаётся в силе.

Вопреки мнению авторов [314] магнитокалорический эффект универсален: с большей или меньшей интенсивностью этот эффект проявляется в любых конденсированных средах. При этом магнитокалорическая активация по сравнению с электрокалорической намного более селективна: у разных веществ магнитные восприимчивости могут различаться в $10^3 \div 10^6$ раз, в то время как диапазон вариативности диэлектрических свойств сравнительно узок [см. обсуждение соотношений (5.22), (5.23)]. Конструктивно устройство для магнитокалорической активации можно исполнить аналогично установке для

омагничивания воды: в схеме, показанной на рис. 5.8, достаточно заменить змеевик 4 химическим реактором из диамагнитного материала.

Электрокалорическая активация «производительнее» магнитокалорической, так как позволяет осуществлять более высокоинтенсивное преобразование энергии [315]. Это преобразование тем более эффективно, чем слабее выражены сопутствующие диссипативные электроиндуцированные процессы, т. е. чем больше преобладание токов смещения над токами проводимости. Количественной характеристикой соотношения этих токов служит электрохимический импеданс [316].

Для химико-технологической практики наиболее важны низкочастотные измерения импеданса [317], однако классический метод анализа частотного отклика (FRA-метод), реализованный в типовых средствах импедансометрии, обладает очень низкой эффективностью в диапазоне частот менее 100 Гц, в котором проведение импедансных измерений занимает весьма продолжительное время [318]. В наиболее важном для практики случае, когда требуется определить импеданс в сверхнизкочастотном диапазоне, идеальным входным сигналом, возбуждающим импедансный отклик изучаемого объекта, является единичный электрический импульс, который в отличие от любых других электрических воздействий содержит составляющие всех частот с одинаковыми амплитудами и одинаковыми начальными фазами.

Единичный импульс описывается δ -функцией, представляющей собой производную по времени t от функции единичного скачка $1(t)$:

$$\delta(t) = \frac{d}{dt} 1(t); \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = \int_0^t \delta(t) dt = 1(t)|_0^t = 1; \quad t \cdot \delta(t) = 0.$$

С практической точки зрения такой импульс представляет собой предельный случай импульса чрезвычайно большой амплитуды и очень малой продолжительности. При импедансных измерениях такой импульс неосуществим, поэтому, чтобы воспользоваться преимуществами воздействия в форме единичного импульса, следует применить интегральную форму этого импульса.

Поскольку импеданс определяется как линейная составляющая электрического отклика, правомерно применение известной теоремы [319], согласно которой линейная система, откликающаяся на сигнал напряжения $u(t)$ сигналом тока $i(t)$, откликается интегральной ($\int idt$) либо дифференциальной (di/dt) формой сигнала тока на интегральную ($\int udt$) либо дифференциальную (du/dt) форму сигнала напряжения соответственно.

Применительно к нашему случаю это означает, что при воздействии на тестируемый объект скачка напряжения

$$u(t) = u_m \cdot 1(t), \quad (5.44)$$

где u_m – амплитуда скачка, соответствующий отклик в виде сигнала тока будет представлять собой интегральную форму тока, которым откликнулась бы данная система на воздействие единичного импульса напряжения. Описываемый формулой (5.44) скачок напряжения, равно как аналогичный скачок тока, осуществить на практике невозможно, поскольку такие скачки противоречат закону сохранения энергии. Для решения поставленной задачи вышеупомянутую теорему мы применим двукратно. Именно в качестве возмущающего электрического воздействия будем использовать линейно изменяющийся сигнал со скачкообразным увеличением скорости его нарастания, т. е. ток

$$i(t) = (a_i + b_i \cdot 1(t))t \quad (5.45)$$

либо напряжение

$$u(t) = (a_u + b_u \cdot 1(t))t, \quad (5.46)$$

где a_i , b_i , a_u и b_u – константы. Сигналы вида (5.45) и (5.46) являются двукратными интегральными формами единичного импульса тока и единичного импульса напряжения соответственно. С учётом этого двукратное дифференцирование временной развёртки отклика на воздействие вида (5.45) либо (5.46) даст соответственно временную развёртку отклика на воздействие единичного импульса тока, или единичного импульса напряжения. Техническая реализация предложенного способа определения электрохимического импеданса описана в Приложении.

Объекты, исследуемые методами импедансной спектроскопии, часто неполярны, вследствие чего в их характеристиках могут проявляться нечётные степени нелинейности, которые нельзя формально описать квадратичными поправками линейных соотношений. Исходя из этого, целесообразно использовать понятие нелинейного импеданса [320], определяемого как передаточная функция, связывающая отклик системы, регистрируемый в виде выходного сигнала напряжения, с вызывающим этот отклик входным сигналом гармонического тока.

Отклик на гармоническое воздействие выражается периодической функцией, которую можно разложить в ряд Фурье. При воз-

действии на электрохимический объект входного сигнала тока $i(t) = I_m \cos \omega t$ выходной сигнал напряжения будет описываться выражением

$$u(t) = U_0 + \sum_{k=1}^{\infty} U_{(k)m} \cos(k\omega t + \psi^{(k)}). \quad (5.47)$$

Здесь I_m – амплитуда тока; ω – его круговая частота; U_0 – постоянная составляющая выходного сигнала; $U_{(k)m}$ и $\psi^{(k)}$ – амплитуда и начальная фаза k -й гармонической составляющей этого сигнала.

При не слишком низких частотах характеристики упомянутых составляющих можно определить, пользуясь стандартными методами регистрации амплитудных и фазовых спектров. При исследовании нелинейного импеданса в области низких и особенно инфранизких частот в качестве входного сигнала целесообразно использовать косинусные электрические биения.

Такие биения возникают при сложении косинусоидальных колебаний, имеющих частоты ω_1 и ω_2 , одинаковые амплитуды A_m и нулевые начальные фазы. Амплитуда результирующего колебания изменяется со временем по закону

$$\tilde{A}(t) = 2A_m \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t, \quad (5.48)$$

а само результирующее колебание, имеющее частоту $(\omega_1 + \omega_2)/2$, также совершается по косинусоидальному закону с нулевой начальной фазой, но обладает периодичностью только при

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{l+2}{l+1}, \quad (5.49)$$

где l – натуральное число.

Для исследования нелинейного импеданса целесообразно применять косинусные биения при $l = 0$, т. е. при

$$\omega_2 = \omega; \quad \omega_1 = 2\omega. \quad (5.50)$$

При выполнении требования (5.50) частотный спектр нелинейного отклика содержит непрерывную последовательность частот, кратных основной частоте ω , причём кратность \bar{k} наивысшей частоты в этом спектре равна удвоенной степени n нелинейности тестируемого объекта:

$$\bar{k} = 2n. \quad (5.51)$$

Соотношение (5.51) означает, что для электрохимического объекта с n -й степенью нелинейности регистрация отклика на воздействие косинусных электрических биений (5.48)–(5.50) позволяет определить сразу все начальные слагаемые выражения вида (5.47) вплоть до $2n$ -го порядка включительно. Спектральные составы отклика при $n \leq 5$ приведены в табл. 5.4. Для каждой частотной составляющей в фигурных скобках указана её амплитуда, выраженная в десятичных долях амплитуды основной гармоники, принятой за единицу.

Таблица 5.4

**Спектральный состав нелинейного отклика
при разных степенях нелинейности ($n \leq 5$)**

n	Распределение спектральных составляющих
1	$\omega\{1\}, 2\omega\{1\}$
2	$0\{0,5\}, \omega\{0,5\}, 2\omega\{0,25\}, 3\omega\{0,5\}, 4\omega\{0,25\}$
3	$0\{0,1875\}, \omega\{0,5625\}, 2\omega\{0,5625\}, 3\omega\{0,250\},$ $4\omega\{0,1875\}, 5\omega\{0,1875\}, 6\omega\{0,0625\}$
4	$0\{0,281\}, \omega\{0,4375\}, 2\omega\{0,344\}, 3\omega\{0,375\}, 4\omega\{0,2656\},$ $5\omega\{0,125\}, 6\omega\{0,094\}, 7\omega\{0,0625\}, 8\omega\{0,0156\}$
5	$0\{0,195\}, \omega\{0,430\}, 2\omega\{0,410\}, 3\omega\{0,293\}, 4\omega\{0,234\}, 5\omega\{0,199\}, 6\omega\{0,117\},$ $7\omega\{0,059\}, 8\omega\{0,039\}, 9\omega\{0,0195\}, 10\omega\{0,004\}$

Глава 6

ПОРОГОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНИЗОТРОПНЫХ ФАЗАХ

6.1. Постановка задачи

Важнейшей отличительной особенностью кристаллических фаз является их анизотропия. Как и все макроскопические проявления регулярности структуры, анизотропия может меняться только дискретно, вследствие чего её изменения сопровождаются пороговыми (скачкообразными) изменениями свойств кристаллических фаз. Такие пороговые эффекты предопределяются кристаллохимическими особенностями конкретной структуры, благодаря чему анализ этих эффектов, во-первых, исключительно информативен при изучении полиморфных превращений кристаллов, а во-вторых, позволяет выявить признаки критериального характера для разграничения структурно схожих кристаллических фаз малоизученных соединений. В данной главе будут рассмотрены пути реализации обеих названных возможностей.

6.2. Моноферроики и смешанные ферроики

Полиморфному превращению кристалла естественно сопоставить конечное множество \mathcal{F} элементов группы Гесселя его структуры, утрачиваемых (либо приобретаемых) при этом превращении:

$$\mathcal{F} = g^{\bullet} \setminus g, \quad (6.1)$$

где g^{\bullet} – группа Гесселя высокотемпературной модификации (ВТМ); g – группа Гесселя низкотемпературной модификации (НТМ).

Кристаллы, полиморфным превращениям которых соответствуют непустые множества \mathcal{F} , разделяют на ферроики различных рангов [321].

По определению, ранг \mathcal{R} ферроика равен тензорному рангу его основного инварианта. При этом выделяют первичные ферроики ($\mathcal{R} = 1$ либо 2), средние ферроики ($\mathcal{R} = 3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathcal{R} \geq 5$).

Как правило, высокотемпературные модификации кристаллических фаз неполярны, что позволяет условно разделить полиморфные превращения на два основных типа: 1) переходы в полярную НТМ; 2) переходы в неполярную НТМ. Переходы первого типа в большинстве случаев сопровождаются сегнетоэлектрической поляризацией, теория которой давно разработана. Два специфических случая переходов первого типа, выходящих за рамки этой теории, будут рассмотрены в параграфах 6.3 и 6.4. В данном разделе мы сосредоточимся на переходах второго типа.

В силу общего принципа Кюри диссимметрия, появляющаяся в системе, должна наличествовать в причинах, обусловивших эту диссимметрию. Полиморфные превращения индуцируются изотропными воздействиями – охлаждением/нагревом и (или) гидростатическим сжатием. Понижение симметрии анизотропной структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропия внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счёт того, что при переходе в НТМ кристаллы разбиваются на домены. Симметрия структуры отдельного домена ниже симметрии структуры ВТМ, но расположение доменов в кристалле НТМ подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе, вследствие чего симметрия кристалла в целом до и после перехода неизменна: структура отдельного домена имеет симметрию группы g , тогда как симметрия полидоменного кристалла НТМ в целом соответствует группе g^* .

Явление доменизации хорошо известно, однако обычно подразумевается, что оно свойственно сегнетоэлектрикам и магнетикам. В действительности доменизация имеет место у всех ферроиков [321]. При этом существует определённое внешнее воздействие, способное монодоменизировать кристалл НТМ, а при своей инверсии – «переключать» (реориентировать) упорядоченную конфигурацию структурных единиц НТМ из одного стабильного состояния в другое, энергетически эквивалентное стабильное состояние.

У первичных ферроиков с полярной НТМ такая бистабильность структуры проявляется в способности к переполяризации решётки. У высших ферроиков макроскопические различия между структурными фазами трудноизмеримы, что серьёзно препятствует выявлению их доменной структуры и тем более её переключению.

Воздействия, обеспечивающие монодоменизацию и последующее переключение бистабильной структуры полиморфных кристаллов с неполярной НТМ, указаны в табл. 6.1 и 6.2, где приняты следующие обозначения: E_i ($i = 1, 2, 3$) – напряжённость электрического поля; X_v ($v = 1, 2, \dots, 6$) – механическое напряжение; \dot{M}_i – момент кручения.

В табл. 6.1 перечислены полиморфные превращения неполярных первичных ферроиков. Монодоменизация структуры их НТМ обеспечивается одиночным механическим воздействием. Кристаллы, испытывающие такие переходы, являются ферроиками второго ранга, а точнее, моноферроиками второго ранга. Такое уточнение оправдано тем, что кристаллы, монодоменизируемые механическим напряжением, также встречаются среди первичных ферроиков с полярной НТМ. В последнем случае имеет место сочетание признаков ферроиков первого и второго рангов, т. е. кристаллы являются смешанными первичными ферроиками.

В табл. 6.2 перечислены полиморфные превращения неполярных средних ферроиков. При таких переходах монодоменизация структуры НТМ обеспечивается парным воздействием, вследствие чего средние ферроики более сложны для экспериментального изучения, нежели первичные ферроики. С учётом этого в табл. 6.2 знаком (\oplus) отмечены полиморфные переходы, которые могут контролироваться хирооптическими методами, так как переключение структуры НТМ таких кристаллов сопровождается изменением их оптической вращательной способности.

Таблица 6.1

Неполярные моноферроики второго ранга

Группа симметрии НТМ	Группа симметрии ВТМ	Монодоменизирующее воздействие
$\bar{3}$	$\bar{3}m; m\bar{3}; m\bar{3}m; 6/m; 6/mmm$	\dot{M}_3
$\bar{4}$	$422; \bar{4}3m; \bar{4}2m; 4/mmm; m\bar{3}m$	
$6/m$	$6/mmm$	
$4/m$	$m\bar{3}m; 4/mmm$	
$2/m$	$m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/mmm; 4/mmm; mmm$	X_6
	$6/m; 4/m$	$\dot{M}_3; X_6$

Неполярные средние ферроики

Переход	Монодоменизирующие воздействия	Соотношения прямой пропорциональности тензорных величин
$m\bar{3}m - 32^* (\oplus)$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$	$d_{11} \sim d_{14} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 32^* (\oplus)$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3M_3$	
$6/mmm - 32^* (\oplus)$	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	
$432 - 32^*$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim d_{14} \sim c_{14}$
$622 - 32^*$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim c_{14}$
$\bar{3}m - 32 (\oplus)$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{11} \sim d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$\bar{6}2m - 32^*$	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - \bar{6}2m$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	—
$m\bar{3} - 23 (\oplus)$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;$	$d_{14} \sim \wp_{11}$
$m\bar{3}m - 23 (\oplus)$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6$	$d_{14} \sim d_{36} \sim \wp_{11}$
$4/mmm - \bar{4}2m$	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	
$m\bar{3}m - 422 (\oplus)$	$E_1X_4 = -E_2X_5$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 422 (\oplus)$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	
$6/mmm - 622 (\oplus)$		
$6/mmm - 222 (\oplus)$	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6$ $E_1M_1; E_2M_2; E_3M_3$	$d_{14} \sim d_{25} \sim d_{36} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{22} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 222 (\oplus)$		
$mmm - 222 (\oplus)$		
$m\bar{3} - 222 (\oplus)$		
$m\bar{3}m - 222 (\oplus)$		
$\bar{4}3m - 222 (\oplus)$		

Переход	Монодоменизирующие воздействия	Соотношения прямой пропорциональности тензорных величин
$4/m - \bar{4}$	$E_1 X_4 = E_2 X_5; E_1 X_5 = -E_2 X_4;$ $E_3 X_1 = -E_3 X_2; E_3 X_6$ $E_1 \dot{M}_1 = -E_2 \dot{M}_2; E_1 \dot{M}_2 = E_2 \dot{M}_1$	$d_{14} \sim d_{15} \sim d_{31} \sim$ $\sim d_{36} \sim \wp_{11} \sim \wp_{12}$
$422 - 222$	$E_3 X_6$	—
$622 - 222$		
$432 - 23$	$E_1 X_4 = E_2 X_5 = E_3 X_6$	—
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$		
$m\bar{3}m - 432 (\oplus)$	$E_1 \dot{M}_1 = E_2 \dot{M}_2 = E_3 \dot{M}_3$	—
$\bar{4}3m - 23 (\oplus)$		
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	$E_1 \dot{M}_1 = -E_2 \dot{M}_2$	—
$\bar{4}2m - 222$	$E_3 \dot{M}_3$	—
$m\bar{3}m - \bar{3}m$	$X_1 X_4 = -X_2 X_4 = X_5 X_6$	—
$m\bar{3} - \bar{3}m$		
$6/mmm - \bar{3}m$		

Вернёмся к соотношению (6.1). Множеству \mathcal{F} соответствует набор тензорных инвариантов \mathcal{J}_n ($n = 1, 2, \dots$), описывающих свойства, которыми обладает НТМ, но не обладает ВТМ в силу того, что эти свойства запрещены кристаллографической симметрией структуры ВТМ:

$$\mathcal{J}_n \in (\hat{\mathcal{S}} \setminus \hat{\mathcal{S}}^\bullet), \quad (6.2)$$

где $\hat{\mathcal{S}}$ и $\hat{\mathcal{S}}^\bullet$ – множества инвариантов групп g и g^\bullet соответственно. Инвариант низшего ранга в наборе (6.2) – основной инвариант – характеризует главный эффект, обусловленный понижением симметрии структуры, и таким образом определяет кристаллохимическую природу соответствующего полиморфного превращения. При полиморфных превращениях ферроиков первого ранга основным инвариантом является поляризация решётки, а при полиморфных превращениях ферроиков второго ранга – её упругая деформация. Многим средним ферроикам свойственны несколько (не менее двух) эквивалентных основных инвариантов. Все инварианты \mathcal{J}_m по определению обусловлены одним и тем же искажением структуры $g^\bullet \rightarrow g$, поэтому при лю-

бой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону. Следовательно, температурные зависимости инвариантов \mathcal{J}_m совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей.

Так, например, для кристаллов, испытывающих переходы из модификаций со структурами, отвечающими группам $m\bar{3}m$ либо $4/m\bar{3}m$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 422 , а также для кристаллов, испытывающих переходы из модификации со структурой, отвечающей группе $6/m\bar{3}m$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 622 , имеет место корреляционная взаимосвязь

$$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}, \quad (6.3)$$

где \wp_{ij} – компонента псевдотензора гирации; d_{iv} – пьезокоэффициент; волна \sim обозначает прямую пропорциональность между величинами, т. е. совпадение их температурных и барических зависимостей с точностью до постоянного множителя:

$$\frac{d_{14}}{\wp_{11}} = \text{const}, \quad \frac{\wp_{11}}{\wp_{33}} = \text{const}. \quad (6.4)$$

Такое совпадение позволяет прогнозировать температурную (либо барическую) зависимость пьезокоэффициента по известной температурной (или соответственно барической) зависимости гиротропии. Примером может служить оценка температурной зависимости пьезокоэффициента d_{14} трихлорокупрата(II) цезия CsCuCl_3 , испытывающего при температуре $T_\lambda \approx 423$ К полиморфный переход $622 - 6/m\bar{3}m$ (точнее, $P6_322 - P6_3/m\bar{3}c$). Представленная на рис. 6.1 зависимость $d_{14}(T)$ рассчитана нами на основе результатов измерений гиротропии CsCuCl_3 , выполненных в работе [322]. Ограниченный объём имеющихся в литературе данных не позволил определить для CsCuCl_3 численные значения коэффициентов пропорциональности, отвечающих линейным корреляциям (6.4). По этой причине зависимость $d_{14}(T)$ дана на рис. 6.1 в относительных единицах.

Для средних ферроиков соотношения типа (6.3) между пьезокоэффициентом d_{iv} , модулем упругости $c_{\mu\nu}$ и (или) компонентами \wp_{ij} псевдотензора гирации приведены в последнем столбце табл. 6.2. Проверк означает, что отвечающие данному полиморфному превращению соотношения прямой пропорциональности вырождаются в равенства.

Основное практическое значение указанных в табл. 6.2 линейных корреляций – прогнозирование температурных и барических зависимостей величин, прямое измерение которых может быть затруднительным или даже невозможным. Помимо этого такие корреляционные соотношения могут использоваться для проверки корректности проведённых экспериментальных измерений.

Иллюстрацией к сказанному служит соотношение $d_{11} \sim c_{14}$ для НТМ диоксида кремния SiO_2 (α -кварц). Экспериментальные значения d_{11} и c_{14} [323], соответствующие одной и той же температуре ($293 \text{ K} \leq T \leq 846 \text{ K}$), были использованы в качестве координат точек, наносимых на плоскость $(d_{11}; c_{14})$. Зависимость $d_{11}(c_{14})$, полученная таким построением, дана на рис. 6.2.

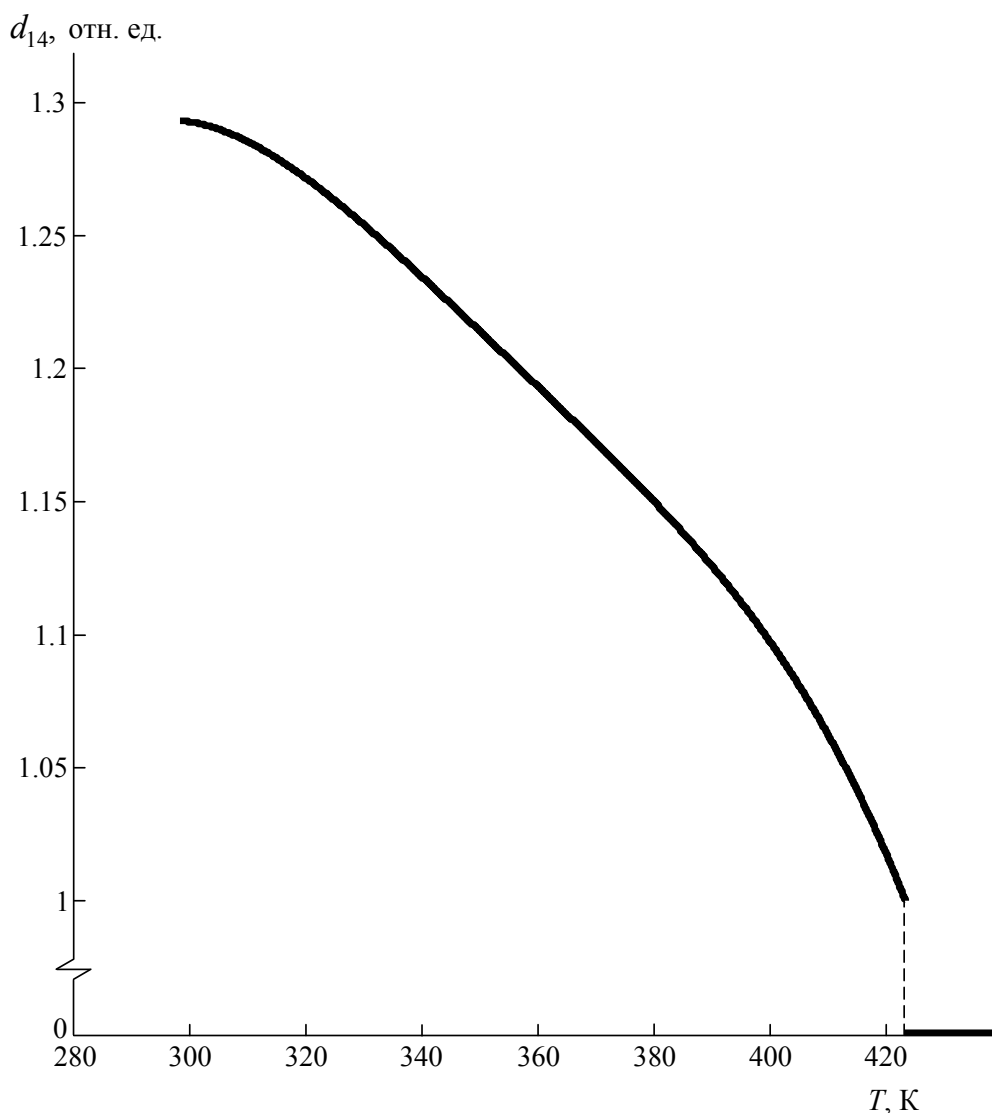


Рис. 6.1. Температурная зависимость пьезокоэффициента трихлорокупрата(II) цезия

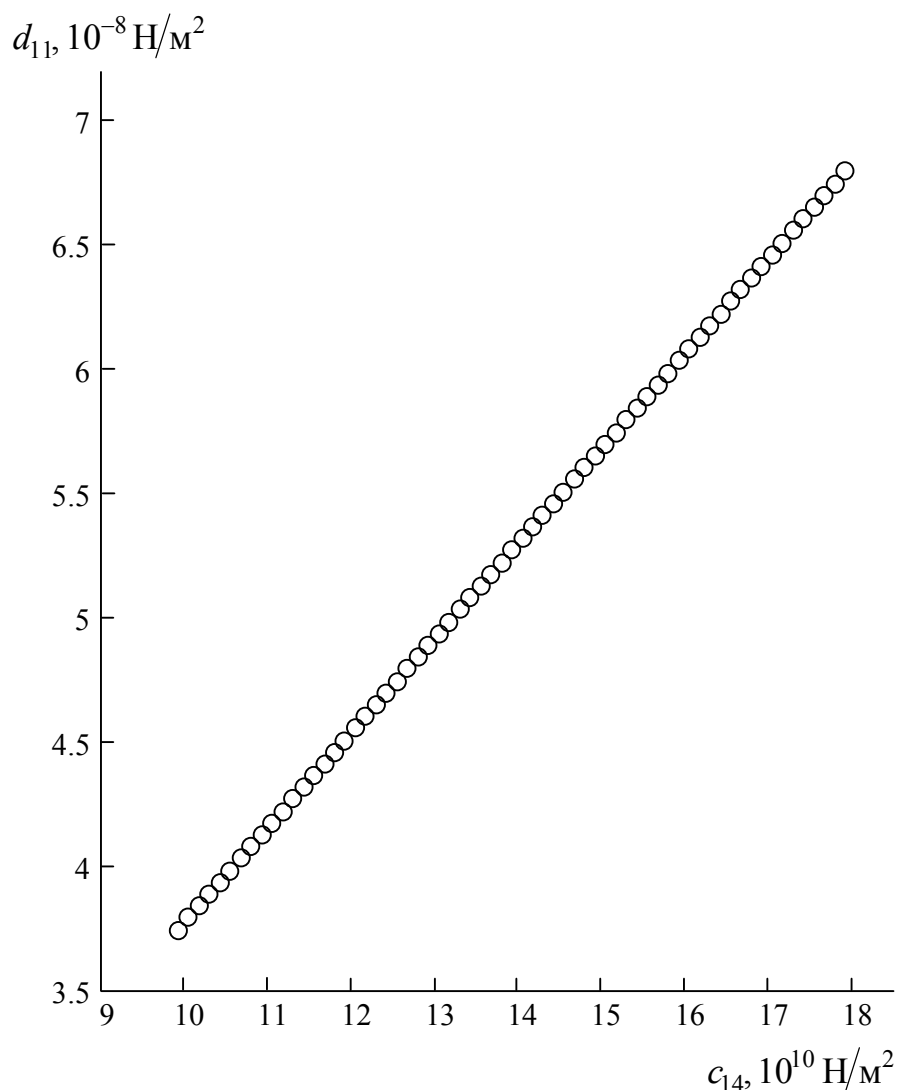


Рис. 6.2. Взаимная корреляция модуля упругости c_{14} и пьезокоэффициента d_{11} диоксида кремния SiO_2

Доля ферроиков определённого ненулевого ранга заметно убывает с ростом \mathcal{R} . При этом большинство первичных ферроиков являются смешанными, тогда как в классе средних ферроиков, наоборот, преобладают моноферроики. Полиморфные превращения моноферроиков четвёртого ранга указаны в нижних ячейках табл. 6.2, отделённых двойной горизонтальной линией от основной части, посвящённой ферроикам третьего ранга. Полиморфные превращения смешанных средних ферроиков в табл. 6.2 отмечены звёздочкой. Класс высших ферроиков исчерпывается семью переходами, перечисленными в табл. 6.3. Монодоменизация структуры НТМ высших ферроиков, по-видимому, практически невозможна, поскольку при названных переходах различия между ВТМ и НТМ проявляются в анизотропных эффектах третьего и более высоких порядков.

Высшие ферроики

Переход	Соединение	Переход	Соединение
23 – 222	$K_2Mn_2(SO_4)_3$, $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$, $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$	$m\bar{3} - mmm$	$FeTe_2$, $FeSe_2$, $PdSe_2$, IrS_2
$m\bar{3}m - m\bar{3}$	ReO_3 , $K_2Na[AlF_6]$	$4/mmm - mmm$	$KSCN$, $LaOF$, $CrVO_4$, MnF_2 , NiF_2 , $EuBr_2$, GeO_2
$m\bar{3}m - 4/mmm$	ZnF_2 , NH_4Hal (Hal = F, Cl, Br, I)		
$m\bar{3}m - mmm$	$RbBF_4$, NH_4BF_4 , Cd_2SiO_4	$6/mmm - mmm$	$BaCrO_3$, $HoAlO_3$, $ErVO_3$, PtO_2 , U_2O_5

Особого внимания заслуживает взаимосвязь между характеристиками средних и высших ферроиков, при полиморфных превращениях которых группа g есть изометрическая подгруппа голоэдри $m\bar{3}m$ либо тетрагональная аксиальная подгруппа голоэдри $4/mmm$. Такие переходы наблюдаются, в частности, у гидродифторидов щелочных металлов и галогенидов аммония.

Поскольку в рассматриваемом случае $\mathfrak{R} \geq 4$, тепловое расширение таких кристаллов, описываемое тензором второго ранга, при структурном превращении не меняется по определению. Следовательно, общее выражение для молярной энергии Гиббса такого кристалла имеет вид

$$G = f(\theta) + \theta A(X_v) + B(X_v), \quad (6.5)$$

где $f(\theta)$ – скалярная функция параметра $\theta = T - T_\lambda$; $A(X_v)$ и $B(X_v)$ – некоторые тензорные функции механического напряжения. Обозначив $s_{\mu\nu} = c_{\mu\nu}^{-1}$, после формальных преобразований из (6.5) получаем:

$$s_{\mu\nu} = -\alpha_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \left(\frac{\partial A}{\partial X_\mu} \right)_{X_\mu} + \gamma_\mu \left(\frac{\partial A}{\partial X_\nu} \right)_{X_\nu} - \theta \frac{\partial^2 A}{\partial X_\mu \partial X_\nu} + B_{\mu\nu}, \quad (6.6)$$

где

$$\gamma_\nu = \left(\frac{\partial T_\lambda}{\partial X_\nu} \right)_{X_\mu}; \quad B_{\mu\nu} = - \frac{\partial^2 B}{\partial X_\mu \partial X_\nu};$$

α – тензор теплового расширения. Симметрия структур кристаллов рассматриваемого класса обеспечивает выполнение равенств $\alpha_1 = \alpha_2$; $\gamma_1 = \gamma_2$, с учётом которых формула (6.6) даёт:

$$s_{12} - s_{11} = B_{12} - B_{11}. \quad (6.7)$$

Величины B_{11} и B_{12} зависят только от приложенного механического напряжения X_v . Следовательно, при $X_v = \text{const}$ для полиморфных кристаллов с кубической либо аксиальной тетрагональной НТМ вместо (6.7) можно записать:

$$\tilde{s} \equiv \frac{1}{c_{12}} - \frac{1}{c_{11}} = \text{const}. \quad (6.8)$$

Вытекающее из (6.8) равенство

$$c_{12} = \frac{c_{11}}{1 + \tilde{s}c_{11}} \quad (6.9)$$

позволило рассчитать недоступный для прямого измерения модуль упругости c_{12} полиморфного хлорида аммония NH_4Cl ($\tilde{s} = 0,88 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$) [324].

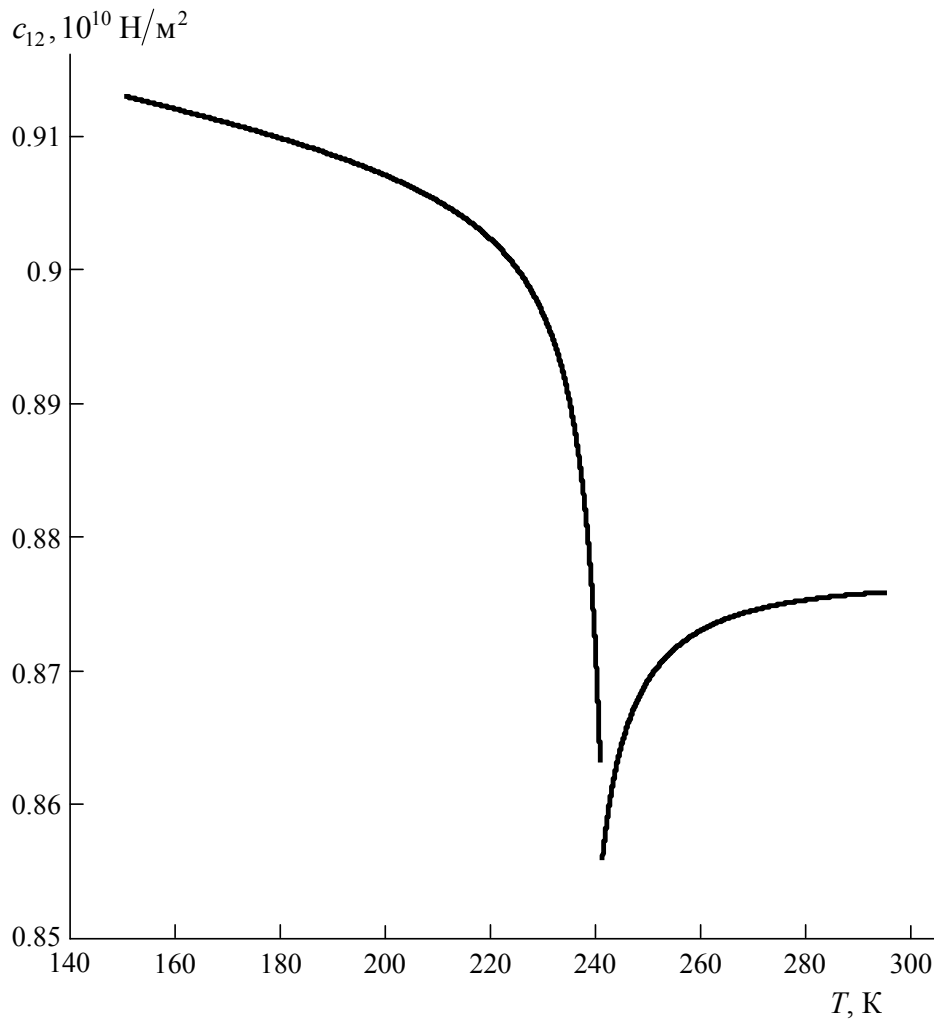


Рис. 6.3. Температурная зависимость модуля упругости хлорида аммония NH_4Cl

Температурная зависимость $c_{12}(T)$, рассчитанная на основании (6.9) по известной из опыта [325] температурной зависимости $c_{11}(T)$, представлена на рис. 6.3.

6.3. Структурный триморфизм оксида бериллия

Оксид бериллия BeO выделяется среди прочих термостойких и химически инертных веществ своей высокой теплопроводностью, близкой к теплопроводности металлов. Длительное время основное внимание уделялось изучению НТМ оксида бериллия, известной как бромеллит [326]. В работе [327] было прогнозировано существование при давлении $p > 40$ ГПа модификации BeO с высокосимметричной структурой. В дальнейшем модельные представления, применяемые для подобных прогнозов, неоднократно пересматривались, и каждая последующая оценка барической границы устойчивости бромеллитовой модификации BeO соответствовала всё более высоким давлениям (см. обзор [328]).

Поиск гипербарической структурной модификации BeO отвлек внимание исследователей от полиморфного превращения оксида бериллия при атмосферном давлении. Переход в ВТМ при температуре $T_\lambda = 2375 \pm 5$ К, обнаруженный ещё в середине прошлого века [329], почти не изучался, хотя по своей кристаллохимической природе этот переход исключителен.

ВТМ оксида бериллия имеет структуру рутила (пр.гр. $P4_2/mnm$), тогда как НТМ имеет структуру вюрцита (пр.гр. $P6_3mc$). В силу гипогексагональности вюрцитовой структуры, поворотная симметрия которой тригональна ($b_3 \equiv 3$), отвечающее этому превращению оксида бериллия множество $g^\bullet \cap g$ лишено неединичных аксиальных элементов:

$$g^\bullet \cap g = m. \quad (6.10)$$

Соотношение (6.10) означает, что основным инвариантом обсуждаемого перехода является поляризация P , кристаллографическое направление которой, однако, не фиксировано симметрией кристаллической структуры. Это даёт основания рассматривать НТМ и ВТМ оксида бериллия соответственно как тригональное и тетрагональное искажения его кубической прафазы.

Поляризация кристалла создаётся квазиупругими смещениями связанных зарядов его решётки, а потому поляризации свойственно насыщение. Величину \bar{P} поляризации в состоянии насыщения целесообразно использовать в качестве реперной при выборе безразмерного параметра q , количественно характеризующего эволюцию регулярности строения вещества при его структурном превращении:

$$q = \frac{P}{\bar{P}}.$$

Для НТМ $0 < q < 1$; для ВТМ $q \equiv 0$.

Для количественного описания обсуждаемого перехода «НТМ – ВТМ» разложим молярную энергию Гиббса в низкотемпературной окрестности точки $T = T_\lambda$ в ряд по степеням малого параметра q :

$$G = [G] + \tilde{A}q + \frac{aq^2}{2} + \frac{\tilde{B}q^3}{3} + \frac{bq^4}{4} + \frac{\tilde{K}q^5}{5} + \frac{kq^6}{6} + \dots, \quad (6.11)$$

где $[G] = G|_{q=0}$. Поскольку переполаризация кристалла заведомо не меняет его термодинамическое состояние, зависимость $G(q)$ должна быть инвариантна относительно замены $q \rightarrow -q$, т. е. $G(q)$ – чётная функция. Следовательно, разложение (6.11) может содержать только чётные степени q . Если в этом разложении пренебречь невыписанными слагаемыми, то приближённое выражение молярной энергии Гиббса будет иметь вид

$$G \approx [G] + \frac{aq^2}{2} + \frac{bq^4}{4} + \frac{kq^6}{6}. \quad (6.12)$$

Три возможных профиля $G(q)$ показаны на рис. 6.4, где кривая 1 изображает профиль молярной энергии Гиббса ВТМ, а кривые 2 и 3 – профили молярной энергии Гиббса НТМ. Существованию стабильной структурной модификации соответствует наличие у профиля $G(q)$ минимума при некотором ненулевом значении $q = q'$. Для ВТМ $q' = 0$, и $G(q)$ имеет единственный центральный минимум, а в области устойчивости НТМ у профиля $G(q)$ два симметричных боковых минимума.

В свете такой формализации переход «ВТМ \leftrightarrow НТМ» может произойти тремя путями:

1. Последовательная трансформация «кривая 1 \leftrightarrow кривая 2 \leftrightarrow кривая 3».

2. Изменение соотношения между глубинами минимумов $G(q)$:

в обеих структурных фазах профиль $G(q)$ качественно одинаков (кривая 2), устойчивой модификации соответствует более глубокий минимум.

3. Смена знака выпуклости $G(q)$ в результате трансформации «кривая 1 ↔ кривая 3».

Вариант **1** соответствует предкритическому ФП I рода, вариант **2** – некритическому ФП I рода, вариант **3** – критическому ФП или, что то же, ФП III рода. При этом вариант **3** является вырожденным случаем варианта **1**.

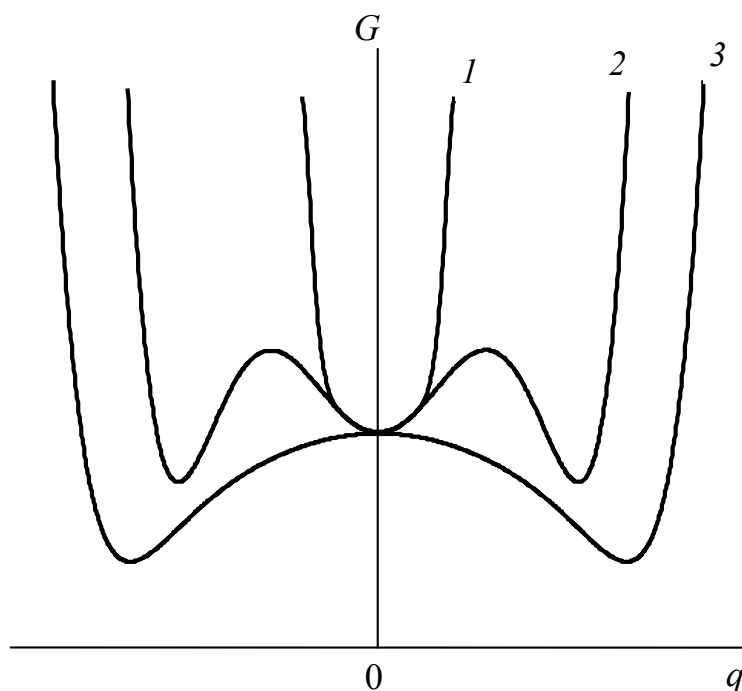


Рис. 6.4. Возможные профили молярной энергии Гиббса полиморфного кристалла

Вытекающий из (6.10) вывод о наличии у оксида бериллия кубической модификации, служащей прафазой его вюрцитовой и рутиловой модификаций, подкрепляется свидетельствами [328], [329] возможности перехода BeO из модификации со структурой вюрцита (В4) в кубическую модификацию со структурой галита (В1). Существенно, что наблюдаемый на опыте переход $\text{В4} \rightarrow \text{В1}$ – не скачкообразный, а сильно размытый: при давлениях $137 < p < 175$ ГПа имеет место сосуществование вюрцитовой и галитовой фаз [330], [331]. Размытость перехода $\text{В4} \rightarrow \text{В1}$ подтверждает, что по отношению к вюрцитовой фазе оксида бериллия его галитовая фаза – не просто смежная моди-

фикация, а именно структурная прафаза, отвечающая кристаллографической надгруппе структур прочих модификаций BeO.

Вышеизложенное означает, что критическая точка равновесия структурных модификаций BeO находится за пределами устойчивости кристаллической фазы. Следовательно, с термодинамической точки зрения переход «НТМ – ВТМ» в оксиде бериллия представляет собой некритический ФП I рода, т. е. соответствует варианту **2**. Тогда, руководствуясь требованиями термодинамической устойчивости, в выражении (6.12) примем

$$b = b_T (T - T_\lambda), \quad (6.13)$$

считая при этом a , b_T и k положительными константами.

Используя (6.12), (6.13), можно оценить температурные зависимости поляризации P и изобарной теплоёмкости C_p оксида бериллия в низкотемпературной окрестности точки его превращения «НТМ – ВТМ»: при $T \leq T_\lambda$

$$P \approx \bar{P} \left(B_k (T_\lambda - T) + \sqrt{B_k^2 (T_\lambda - T)^2 - A_k} \right)^{1/2}; \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{T} \approx \frac{[C_p]}{T} + kB_k^2 \left(B_k (T_\lambda - T) + \sqrt{B_k^2 (T_\lambda - T)^2 - A_k} \right)^{1/2} + \\ + kB_k^3 (T_\lambda^- - T) \left(1 - \frac{B_h}{\sqrt{B_k^2 (T_\lambda - T)^2 - A_k}} \right), \end{aligned} \quad (6.15)$$

где

$$B_k = \frac{b_T}{2k}; \quad A_k = \frac{a}{k}; \quad [C_p] = -T \left(\frac{\partial^2 [G]}{\partial T^2} \right)_p.$$

Величина $[C_p]$ соответствует теплоёмкости кубической прафазы и представляет собой аддитивную регулярную составляющую теплоёмкости BeO, «нечувствительную» к его полиморфному превращению.

Структура BeO незначительно изменяется при изменении давления [332]. Это позволяет, выбрав на кривой $T_\lambda(p)$ реперную точку $(p^\circ, T_\lambda^\circ)$, записать в линейном приближении для окрестности этой точки вытекающее из уравнения Клапейрона–Клаузиуса выражение

$$\gamma \equiv \frac{dT_\lambda}{dp} = T_\lambda^\circ \frac{\left. \{V\}_\lambda^\circ + \frac{d\{V\}_\lambda}{dp} \right| (p-p^\circ)}{\left. \Theta^\circ + \frac{d\Theta}{dp} \right| (p-p^\circ)}, \quad (6.16)$$

где скобки $\{\}_\lambda$ обозначают скачок соответствующей величины при ФП. Интегрируя (6.16), получаем:

$$T_\lambda(p) = T_\lambda^\circ \left[1 + \Gamma(p-p^\circ) \right] + A \ln \left| 1 + B(p-p^\circ) \right|, \quad (6.17)$$

где

$$\Gamma = \frac{\Gamma'}{\Gamma''}; \quad A = \frac{\Gamma'' \{V\}_\lambda^\circ - \Gamma' \Theta^\circ}{(\Gamma'')^2}; \quad B = \frac{T_\lambda^\circ \Gamma''}{\Theta^\circ};$$

$$\Gamma' = \frac{V_0 (\{\beta\}^\circ + \{\alpha\}^\circ \gamma^\circ)}{T_\lambda^\circ}; \quad \Gamma'' = V_0 \{\alpha\}^\circ + \gamma^\circ \frac{\{C_p\}^\circ}{T_\lambda^\circ}.$$

6.4. Полиморфизм тетрагидрата тартрата калия-натрия

В настоящее время химики не выделяют тетрагидрат тартрата калия-натрия $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТТКН) среди других солей винной кислоты [333]. До середины прошлого века ТТКН применялся как пьезоэлектрический материал [334, с. 492–506], но с внедрением пьезоке-рамик полностью утратил прикладное значение, так как при нагревании до 56°C ТТКН разлагается, теряя кристаллизационную воду [335]. Между тем ТТКН представляет исключительный интерес с точки зрения кристаллохимии, являясь родоначальником единственного известного класса соединений, обнаруживающих «чередование» структур модификаций*.

При охлаждении до пороговой температуры $T = T_+ = 297\text{ K}$ симметрия структуры ТТКН понижается: при $T > T_+$ этот кристаллогидрат существует в виде неполярной структурной модификации (пр.гр. $P2_12_12$), а при $T < T_+$ – в виде полярной структурной модифика-

*Выдвинуто предположение [336], что аналогичное «чередование» свойственно нематической и А-сметической фазам 4-циано-4'-октилксибифенила.

ции (пр.гр. $P2_1$). От всех известных полиморфных кристаллов ТТКН отличается тем, что при дальнейшем охлаждении до температуры $T = T_- = 255$ К он возвращается в неполярное состояние: при $T < T_-$ структуре ТТКН соответствует та же пр.гр. $P2_12_12_1$, что и при $T > T_+$. Отмеченные особенности полиморфизма ТТКН были известны ещё в конце XIX века, но до настоящего времени не анализировались.

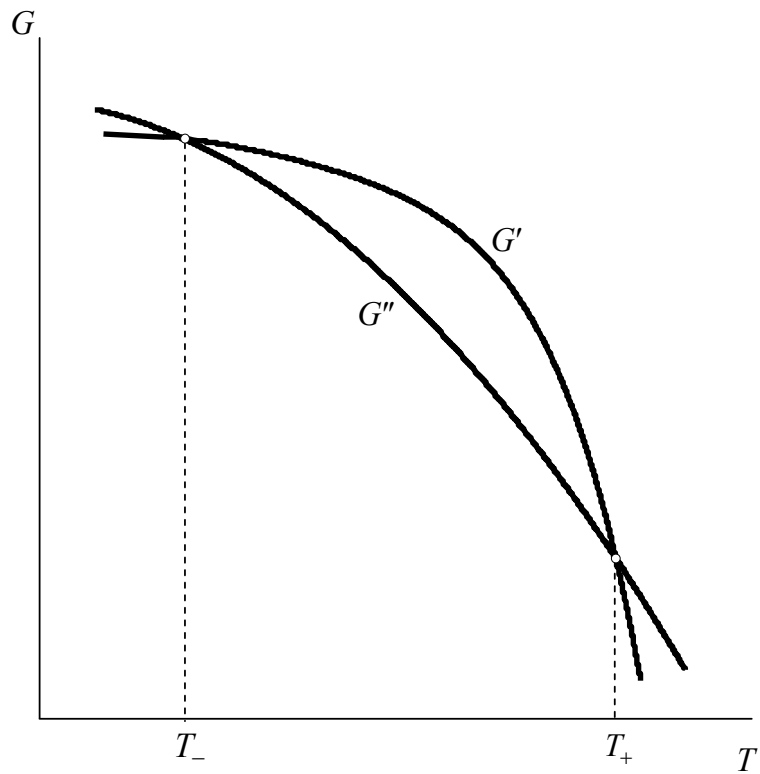
Поскольку состояния вещества при $T > 0$ изображаются на поверхности молярной энергии Гиббса эллиптическими точками, пересекающиеся поверхности $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$, вообще говоря, могут иметь не одну, а две различные кривые пересечения (рис. 6.5, а). В таком случае на фазовой диаграмме должны существовать две «сопряжённые» $\bar{\lambda}$ -линии, отделяющие одну из фаз вещества от пары граничащих с ней фаз, идентичных по структуре и физико-химическим свойствам.

Очевидно, что сопряжённые $\bar{\lambda}$ -линии можно обнаружить только у полиморфных соединений. К настоящему времени такие $\bar{\lambda}$ -линии наблюдались у ТТКН и его дейтерированного аналога $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$, а также у изоморфных им 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^+ [337]. Характеристики фазовых диаграмм этих соединений приведены в табл. 6.4.

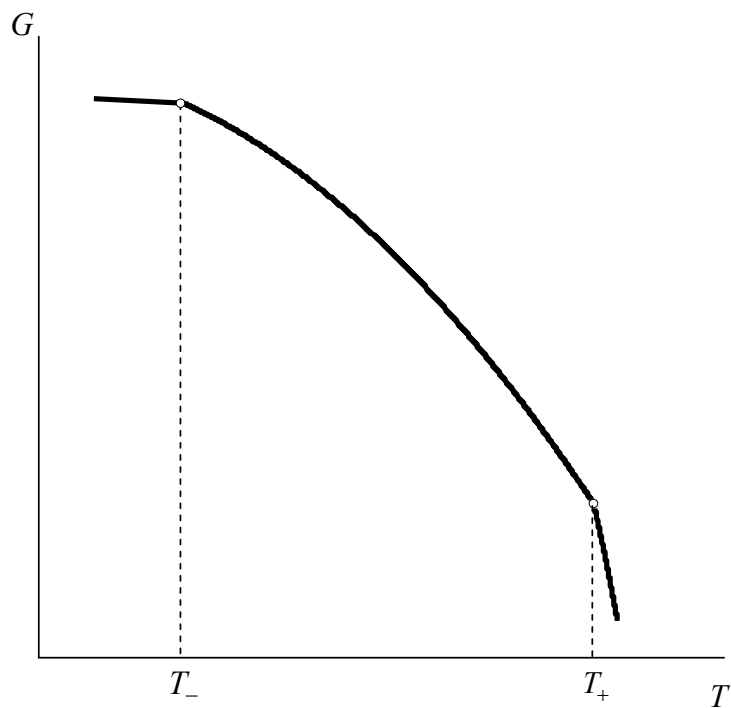
Таблица 6.4

Характеристики фазовых диаграмм полиморфных кристаллогидратов с сопряжёнными $\bar{\lambda}$ -линиями [337]

Соединение	Температура полиморфного превращения при стандартном давлении, К		Наклон $\bar{\lambda}$ -линии, К/кбар	
	T_-	T_+	dT_- / dp	dT_+ / dp
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	255	297	3,60	11,09
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	251	308	Данные отсутствуют	
$\text{Na}(\text{NH}_4^+)_{0,011}\text{K}_{0,989}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	257,5	287	3,85	11,45
$\text{Na}(\text{NH}_4^+)_{0,022}\text{K}_{0,978}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	264	274,5	3,64	12,19



a)



б)

Рис. 6.5. Изобарические сечения поверхностей молярной энергии Гиббса граничащих фаз вещества при наличии сопряжённых $\bar{\lambda}$ -линий: а – фазовое равновесие I рода; б – фазовое равновесие I рода, близкое ко II роду

Характерные черты полиморфизма ТТКН предопределяются тем, что его структурные модификации принадлежат разным кристаллографическим сингониям: при $T < T_-$ и при $T > T_+$ изучаемый кристаллогидрат имеет ромбическую структуру, а при $T_- < T < T_+$ – моноклинную. Смена сингонии при полиморфном превращении ТТКН имеет два принципиально важных следствия: 1) при переходе в полярную модификацию у ТТКН возникает сдвиговая деформация u ; 2) переключение этой деформации, во-первых, происходит одновременно с переключением поляризации P , а во-вторых, достигается не только при пороговом значении напряжённости продольного электрического поля $E = \vec{E}$, но и при пороговом значении $X = \vec{X}$ сдвигового механического напряжения X , сопряжённого деформации u .

Сказанное означает, что ТТКН является смешанным ферроиком первого-второго ранга. Для количественного термодинамического описания полиморфизма ТТКН в качестве параметра ФП мы будем использовать величину P .

Полиморфные превращения ТТКН являются переходами I рода, но очень близки к гипотетическому ФП II рода: скачки удельного объёма и тепловые эффекты при этих превращениях столь малы, что в литературе длительное время отсутствовало единое мнение даже об их знаках. В окрестности λ -линии пересекающиеся поверхности $G'(T, p)$ и $G''(T, p)$ представляют собой четыре смыкающиеся по указанной линии полуповерхности. Две из них отображают множества устойчивых состояний граничащих фаз, а ещё две соответствуют переохлаждённым и перегретым состояниям. При фазовом равновесии I рода, близком ко II роду, метастабильные фазы, наблюдаемые в области «обычного» ФП I рода, вырождаются. По этой причине изобарическое сечение поверхности термодинамического потенциала ТТКН имеет вид, показанный на рис. 6.5, б, и описывается выражением

$$G'' = G' - \{G\}, \quad (6.18)$$

где

$$\{G\}|_{T \leq T_-} = \{G\}|_{T \geq T_+} = 0; \quad \{G\}|_{T_- \leq T \leq T_+} > 0; \quad (6.19)$$

G' и G'' – термодинамические потенциалы неполярной и полярной модификаций соответственно.

В изобарических условиях структура ТТКН полярна только при $T_- < T < T_+$, а в изотермических условиях – только при $p_- < p < p_+$:

$$P \left| \begin{array}{l} p = \text{const} \\ T \notin [T_-, T_+] \end{array} \right. \equiv 0; \quad P \left| \begin{array}{l} T = \text{const} \\ p \notin [p_-, p_+] \end{array} \right. \equiv 0. \quad (6.20)$$

Из (6.20) следует, что изобарическое фазовое состояние ТТКН при $T_- < T < T_+$ определяется наложением двух противоположных тенденций: всякое изменение $T \in [T_-, T_+]$ отдаляет температуру ТТКН от λ -точки, способствуя упорядочению его структуры, однако то же приращение T приближает температуру ТТКН к другой его λ -точке, оказывая разупорядочивающее действие. Поэтому на отрезке $[T_-, T_+]$ должна существовать такая точка $T = \hat{T}$, в которой температурные зависимости термодинамических характеристик ТТКН имеют экстремум либо перегиб. То же верно и в изотермическом случае: при варьировании давления на отрезке $[p_-, p_+]$ должна достигаться точка $p = \hat{p}$, в которой зависимости термодинамических характеристик ТТКН от давления имеют экстремум либо перегиб. Следовательно,

$$\{G\} = F(\mathcal{T}, \Pi, P), \quad (6.21)$$

где

$$\mathcal{T} = (T - T_-) \cdot (T_+ - T) \geq 0; \quad \Pi = (p - p_-) \cdot (p_+ - p) \geq 0.$$

В пределах достижимой экспериментальной точности $\bar{\lambda}$ -линии ТТКН представляют собой непараллельные прямые [338], так что при $T_- \leq T \leq T_+$, $p_- \leq p \leq p_+$, $P = \text{const}$

$$\frac{T - T_-(p)}{p - p_-(T)} = \text{const}; \quad \frac{T_+(p) - T}{p_+(T) - p} = \text{const}.$$

Это означает, что при $P = \text{const}$

$$\frac{\mathcal{T}}{\Pi} = R, \quad (6.22)$$

где величина R не зависит от \mathcal{T} и Π . При заданных T и p поляризацию кристалла можно охарактеризовать не только величиной P , но и

значением \vec{E} напряжённости статического электрического поля E , обеспечивающим переключение (изменение знака) поляризации:

$$\vec{E} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, p}.$$

На этом основании вместо вытекающего из (6.22) равенства $R = (\partial T / \partial \Pi)_P$ можно записать:

$$R = (\partial T / \partial \Pi)_{\vec{E}}. \quad (6.23)$$

Формальное преобразование равенства (6.23) даёт:

$$R = - \frac{\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \Pi} \right)_{\mathcal{T}}}{\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \mathcal{T}} \right)_{\Gamma}} = - \frac{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \Pi \partial P} \right)_{\mathcal{T}}}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \mathcal{T} \partial P} \right)_{\Gamma}} = - \frac{\left(\frac{\partial^2 \{G\}}{\partial \Pi \partial P} \right)_{\mathcal{T}}}{\left(\frac{\partial^2 \{G\}}{\partial \mathcal{T} \partial P} \right)_{\Gamma}}. \quad (6.24)$$

Из (6.22), (6.24) следует, что функциональная зависимость (6.21) сводится к выражению

$$\{G\} = (T \Pi)^z \cdot f_1(P) + f_2(P). \quad (6.25)$$

Вне точки ФР устойчивы состояния, для которых

$$\left(\partial^2 G / \partial P^2 \right)_{p, T} > 0.$$

Для устойчивости фазового равновесия должно существовать такое натуральное число n , что

$$\left. \left(\frac{\partial^l G}{\partial P^l} \right)_{p, T} \right|_{(p_\lambda, T_\lambda)} = 0 \quad \text{при } l < 2n + 4, \quad (6.26)$$

$$\left. \left(\frac{\partial^l G}{\partial P^l} \right)_{p, T} \right|_{(p_\lambda, T_\lambda)} > 0 \quad \text{при } l = 2n + 4.$$

С учётом (6.19) и (6.26) имеем:

$$f_1(P) = A_1 P, \quad f_2(P) = -A_2 P^w,$$

где A_1, A_2 – положительные константы; w – чётное натуральное число ($w > 2$). Тогда, возвращаясь к равенству (6.25), в итоге получаем:

$$\{G\} = A_1 P \cdot (\mathcal{T} \Pi)^z - A_2 P^w. \quad (6.27)$$

При этом, поскольку мы рассматриваем фазовое равновесие I рода, близкое ко II роду, на показатель степени z накладывается ограничение

$$1 < z < 2. \quad (6.28)$$

При заданных $T = T_0, p = p_0$ реализуется значение $P_0 = P(T_0, p_0)$, соответствующее устойчивому минимуму изобарно-изотермического профиля $G_0(P) = G(T = T_0; p = p_0; P)$ молярной энергии Гиббса:

$$\left. \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,p} \right|_{T=T_0; p=p_0} = 0; \quad \left. \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,p} \right|_{T=T_0; p=p_0} > 0.$$

С учётом этого из (6.18), (6.27), (6.28) можно выразить равновесную поляризацию и изобарную теплоёмкость ТТКН:

$$\begin{aligned} P &= Y \cdot (\Pi \mathcal{T})^{\frac{z}{w-1}}, & T \in [T_-, T_+]; \\ P &= 0, & T \notin [T_-, T_+]; \end{aligned} \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} C_p &= C'_p + \{C_p\}, & T \in [T_-, T_+]; \\ C_p &= C'_p, & T \notin [T_-, T_+], \end{aligned} \quad (6.30)$$

где

$$\{C_p\} = -Y \frac{(\Pi \mathcal{T})^{\frac{wz}{w-1}} \left[(z-1)(T_+ + T_- - 2T)^2 + 2\mathcal{T} \right]}{\mathcal{T}^2}, \quad (6.31)$$

$$Y = A_1 z \left[\frac{A_1}{A_2 w} \right]^{\frac{1}{w-1}}.$$

При этом по данным [339] $C'_p(T) = (0,924T + 110,638)$ Дж/(моль·К), где $190 \text{ К} \leq T \leq 255 \text{ К}$ либо $297 \text{ К} \leq T \leq 310 \text{ К}$.

Поскольку ТТКН является смешанным ферроиком первого-второго ранга, его состояние при заданной температуре однозначно определяется любым из двух уравнений:

$$\vec{E} = \vec{E}(P, X); \quad (6.32)$$

$$\vec{X} = \vec{X}(u, E). \quad (6.33)$$

Из (6.32) и (6.33) следует, что

$$\left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{X}} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{X}} \right)_{T, u} = \varpi,$$

где $\varpi = \text{const}$. Поскольку произвольные значения $E \neq \vec{E}$ и $X \neq \vec{X}$ можно задавать независимо, при согласованном изотермическом изменении E и X , сохраняющем заданную величину $P = \text{const}$ (и соответствующую величину $u = \text{const}$), должна иметь место та же взаимосвязь, а именно:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial E}{\partial X} \right)_{T, u} = \varpi. \quad (6.34)$$

Обозначив

$$d = \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{T, E}; \quad \kappa = \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_{T, X}; \quad s = \left(\frac{\partial u}{\partial X} \right)_{T, E},$$

после формальных преобразований из (6.34) получаем:

$$\frac{d}{\kappa} = \frac{s}{d} = \varpi. \quad (6.35)$$

Для наглядности и упрощения записи при выводе равенства (6.35) были опущены тензорные индексы. В общепринятых кристаллографических обозначениях это равенство имеет вид

$$\frac{d_{14}}{\kappa_1} = \frac{s_{44}}{d_{14}} = \varpi. \quad (6.36)$$

Вытекающее из (6.35) равенство

$$u = \varpi P \quad (6.37)$$

указывает на то, что температурные зависимости поляризации и деформации ТТКН совпадают с точностью до постоянного множителя ϖ . Отмеченное обстоятельство позволило определить величину ϖ : обработка результатов измерений [340] дала значение $\varpi = 1,834 \text{ м}^2/\text{Кл}$.

Прямые измерения пьезокоэффициента d_{14} и сдвиговой сжимаемости s_{44} ТТКН затрудняются необходимостью компенсации движения доменных стенок. На практике такую компенсацию можно осуществить лишь частично, поэтому измеряемые значения d_{14} и s_{44} у ТТКН неизбежно оказываются в той или иной мере завышены. Полученное равенство (6.36) позволило рассчитать температурные зависимости величин d_{14} и s_{44} по известной из опыта температурной зависимости поляризуемости $\kappa_1(T)$ [341, с. 113]. Результаты расчёта $d_{14}(T)$ и $s_{44}(T)$ в широком интервале температур, включающем точки полиморфных превращений, представлены на рис. 6.6.

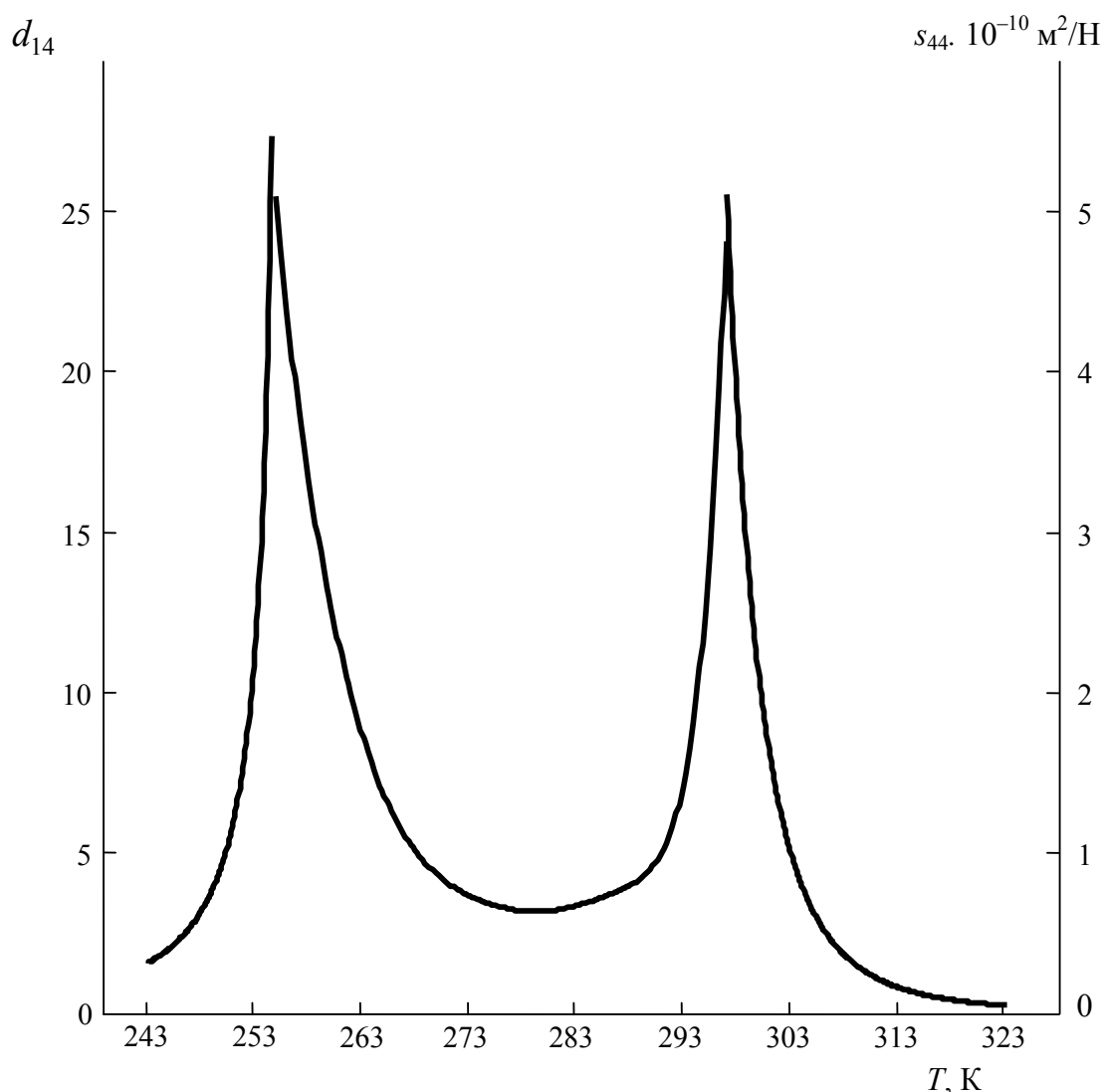


Рис. 6.6. Температурные зависимости пьезокоэффициента d_{14} (левая шкала) и сдвиговой сжимаемости s_{44} (правая шкала) кристаллогидрата $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6.5. Обратная задача кристаллохимии

Данные, получаемые разными методами структурной химии, имеют разную степень достоверности. Её оценка является составной частью обратной задачи кристаллохимии [342] – структурного анализа кристалла на основе результатов экспериментального исследования его свойств.

Речь идёт об анализе кристаллохимических закономерностей, обусловленных феноменом структурной чувствительности свойств. Изучение этого феномена было начато ещё в 30-е гг. прошлого века [343] и ознаменовало трансформацию «двумерной» проблематики кристаллохимии (корреляции «химический состав – структура») в «трёхмерную» (корреляции «химический состав – структура – свойства»). Тем не менее общепринятая кристаллохимическая концепция структурной чувствительности свойств отсутствует до сих пор [344].

Структурную чувствительность обнаруживают все свойства, природа которых определяется анизотропией строения вещества на каком-либо уровне его структурной организации. Особый практический интерес представляют свойства, чувствительные к кристаллографической анизотропии. Обсудим их.

Для полярных структур определяющим фактором служит наличие электрической поляризации, которая может иметь пироэлектрическую либо сегнетоэлектрическую природу. Многие авторы не разграничивают эти два вида поляризации и рассматривают сегнетоэлектрики как разновидность пироэлектриков [345], хотя «типичные» полярные структуры, обнаруживаемые в подавляющем большинстве случаев, оказываются сегнетоэлектрическими. Истинные (несегнетоэлектрические) пироэлектрики встречаются сравнительно редко*. С сегнетоэлектриками их роднит наличие пироэлектрических свойств, сходство которых усиливается в области сверхнизких температур, в которой все полярные кристаллы обнаруживают выраженное термодинамическое подобие температурного поведения пироэлектрического коэффициента Π . Проведённый нами термодинамический анализ показал [ср. (2.9), (5.27)]:

*Истинными пироэлектриками являются иодат лития LiIO_3 , тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 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, нитрат цезия CsNO_3 , пирониобат кальция $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, оксиды и халькогениды со структурой вюрцита (BeO , ZnO , ZnS , CdS , CdSe), минералы турмалин и канкринит, а также некоторые органические кристаллы (этилендиамин-тартрат, сахараза, резорцин, циклические производные аминодифенила).

$$P|_{T=0} = 0; \quad \Pi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

В то же время с кристаллохимической точки зрения пироэлектрическая поляризация структуры существенно отличается от сегнетоэлектрической.

Благодаря способности сегнетоэлектриков к доменизации их поляризация может под действием внешнего электрического поля реориентироваться у полярной (сегнетоэлектрической) модификации кристалла и индуцироваться у неполярной (параэлектрической) модификации того же кристалла. В то же время у пироэлектриков поляризация под действием внешнего электрического поля изменяется линейно, сохраняя направление. В свете результатов общего кристаллохимического анализа полиморфизма ферроиков [раздел 6.2] сказанное означает, что структуры модификаций истинного пироэлектрика, смежные с его полярной модификацией, не могут находиться в мероздрическом соотношении со структурой этой модификации. По этой причине полиморфные превращения истинных пироэлектриков могут быть только реконструктивными. Наглядной иллюстрацией способен служить рассмотренный выше триморфизм оксида бериллия.

Сегнетоэлектрические модификации кристаллов, наоборот, находятся в мероздрическом соотношении со структурами параэлектрических модификаций. Вытекающая из принципа Кюри подчинённость расположения доменов кристалла элементам симметрии, утрачиваемым его структурой при полиморфном превращении, требует неизменности симметрии кристалла в целом до и после превращения. А поскольку сегнетоэлектрические домены полярны, это требование может быть выполнено только при мероздрическом соотношении структур сегнетоэлектрической и параэлектрической модификаций.

Пьезоактивные кристаллические структуры поляризуются при анизотропной механической деформации. Поскольку с пьезоэлектрическим эффектом принято связывать любое деформационно-индуцированное изменение поляризации структуры [345], к пьезоактивным относят также кристаллические фазы, обладающие естественной поляризацией, т. е. пироэлектрики и сегнетоэлектрики. Однако с точки зрения кристаллохимии основной интерес представляют неполярные пьезоактивные структуры, так как пьезоэффект наряду с генерацией второй гармоники и гиротропией возможен только в ацентричных кристаллах [346]. Пьезоэлектрическое исследование малоизученных кристаллических структур особенно информативно в

случаях, когда у дифракционной картины нет закономерных погасаний. Рассмотрим пример.

В системе PbO-GeO_2 наибольший практический интерес представляет полиморфный германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, являющийся перспективным оптическим и акустическим материалом. Структура его высокотемпературной модификации имеет инверсионно-планальную симметрию (пр.гр. $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}m2$ либо их гемисимморфные аналоги), но многие авторы до сих пор руководствуются старыми данными [347], согласно которым эта структура имеет инверсионно-примитивную симметрию $P\bar{6}$. Между тем, если допустить, что высокотемпературная модификация $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ действительно имеет такую структуру, то при её полиморфном превращении должны оставаться инвариантными пьезоэлектрические коэффициенты d_{11} и d_{22} (см. [348]). Вопреки этому при детальном пьезоэлектрическом исследовании [349] у германата свинца был выявлен только инвариантный коэффициент d_{22} , а коэффициент d_{11} никак не проявился, что и должно иметь место в случае, когда структура кристалла имеет инверсионно-планальную гексагональную симметрию.

Аналогичную возможность корректировки структурных данных даёт изучение генерации второй гармоники в пьезоактивных кристаллах. Авторы [350] провели нелинейнооптическое исследование полученной ими высокотемпературной модификации карбоната лития-натрия LiNaCO_3 , но отнесли структуру этой модификации к фёдоровской группе $P\bar{6}$. Если бы эта структура действительно имела симметрию $P\bar{6}$, то величина δ_{eff} коэффициента генерации второй гармоники для оптически положительных и оптически отрицательных кристаллов выражалась бы соответственно равенствами [348, с. 515–517]:

$$\delta_{eff} = \cos^2 \theta (\Delta_{11} \sin 3\varphi + \Delta_{22} \cos 3\varphi); \quad \delta_{eff} = \cos \theta (\Delta_{22} \sin 3\varphi - \Delta_{11} \cos 3\varphi),$$

где θ и φ – зенитный и азимутальный углы сферической системы координат, т. е. зависимость $\delta_{eff}(\varphi)$ имела бы при $\varphi = 0$ отчётливо выраженный максимум. Между тем у измеренной в работе [350] зависимости $\delta_{eff}(\varphi)$ отсутствует экстремум при $\varphi = 0$.

Поскольку кристаллохимическая природа пьезоэффекта и генерации второй гармоники одинакова [346], эти эффекты свойственны структурам одной и той же симметрии. Последнее принципиально отличает их от гиротропии. Вначале обсудим оптическую гиротропию.

По определению свойства гиротропной среды неинвариантны относительно зеркальных отражений. Гиротропные кристаллы ацентричны и потому пьезоактивны (за исключением аксиального класса 432), но пьезоактивные кристаллы классов $3m$, $4mm$, $6mm$, $\bar{6}m2$ и $\bar{4}3m$ негиротропны [348]. В контексте обратной задачи кристаллохимии помимо отмеченного несовпадения множеств пьезоактивных и гиротропных структур особое значение приобретают геометрические особенности указательных поверхностей тензора гирации [351], которые у структур разных кристаллографических классов качественно различны. При структурном анализе гиротропных кристаллических фаз необходимо учитывать следующие признаки.

1. В кристаллах классов 23 и 432 гирация проявляется при любом направлении распространения света.

2. В кристаллах классов $\bar{4}$ и $\bar{4}2m$ отсутствует гирация вдоль оптической оси.

3. В кристаллах классов 2 , m , $mm2$ и 222 параллельный пучок циркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль оптической оси, преобразуется в конус лучей.

4. В кристаллах класса 222 гирация вдоль обеих оптических осей одинакова как по величине, так и по знаку.

5. В кристаллах классов m и $mm2$ гирация вдоль оптических осей одинакова по величине, но противоположна по знаку.

6. В кристаллах класса 2 гирация вдоль обеих оптических осей одинакова, если полярная ось лежит в плоскости оптических осей, и различна, если полярная ось перпендикулярна плоскости оптических осей.

Особенно информативно изучение переключения гирации под действием анизотропного поля: природа переключающего поля определяет ранг ферроичности кристаллической фазы и характер соотношения симметрии структур её модификаций. Проиллюстрируем сказанное примером.

Развернувшуюся в середине прошлого века острую дискуссию о кристаллохимических особенностях пропионата дикальция-стронция $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ завершил аналитический обзор [352], авторы которого заключили: при стандартных условиях структуре $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ соответствует пр.гр. $P4_12_12$ или $P4_32_12$, а при $T < 281,5$ К – пр.гр. $P4_1$ или $P4_3$. НТМ пропионата дикальция-стронция, бесспорно, является сегнетоэлектрической. Однако если, следуя [352], допустить, что переход пропионата дикальция-стронция в эту модификацию есть превращение $422 - 4$, то в таком случае $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ как моноферроик

первого ранга должен обнаруживать переключение гирации его сегнетоэлектрической модификации при переполаризации. Между тем в действительности такое изменение не наблюдается, что отметили сами авторы [352]. Указанное противоречие устраняется, если принять во внимание результаты [353]–[356], свидетельствующие о том, что структура НТМ пропионата дикальция-стронция – примитивная аксиальная моноклинная (пр.гр. $P2_1$). В самом деле, переход $422 - 2$ соответствует смешанным ферроикам первого-второго ранга, и если полярная ось сегнетоэлектрической модификации лежит в плоскости оптических осей (так что гирация вдоль обеих оптических осей одинакова), то одновременно с переполаризацией этой модификации «поменяются местами» её оптические оси. Внешне такой результат переполаризации выглядит как отсутствие изменения гирации.

Примечательно, что в отличие от других известных гиротропных ферроиков, в том числе собственных изоморфов (бариевого и свинцового), пропионат дикальция-стронция допускает переключение гирации не только в низкотемпературной, но и в высокотемпературной модификации [357]. Этот экспериментальный факт указывает на наличие у пропионата дикальция-стронция голоэдрической тетрагональной «структурной прафазы».

Перейдём к рассмотрению акустической гиротропии. Этот эффект проявляется в раздвоении акустического отклика: при упругом воздействии, периодически изменяющемся во времени с частотой Ω , в гиротропном кристалле возбуждаются две поперечные акустические волны, эллиптически поляризованные в противоположных направлениях и распространяющиеся со скоростями v_+ и v_- . Если входящая волна сонаправлена акустической оси кристалла, то из обобщённого закона Гука [353, с. 538] вытекает равенство

$$\rho v_{\pm}^2 = c_{2323} \pm \frac{\Omega B}{v},$$

где

$$B = (b_{31233} - b_{32133});$$

ρ – плотность; v – скорость упругой волны при $b_{jkmng} \rightarrow 0$; b_{jkmng} – компоненты тензора акустической гиротропии. Экспериментально измеримой количественной мерой различия скоростей v_+ и v_- может служить удельный угол поворота плоскости поляризации акустической волны

$$\tilde{\vartheta} = \Omega \left[\frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right].$$

Существенно, что этот угол – комплексный, а его вещественная и мнимая части по-разному изменяются при доменном переключении ферроичных фаз. Контроль поведения этих величин особенно информативен при изучении оптически негиротропных кристаллических структур классов $3m$, $4mm$ и $6mm$, таких, как гексагидраты $C(NH_2)_3M(AO_4)_2 \cdot 6H_2O$, где $M = Al, Ga, Cr, V$; $A = S, Se, LiIO_3, LiNbO_3, LiTaO_3, CdS$, турмалин и т. д.

Уместно отметить, что изучение гиротропных эффектов имеет не только прикладное (структурно-аналитическое), но и фундаментальное значение. Речь идёт о проведении реакций абсолютного асимметрического синтеза.

Известно [358], что их осуществление требует наличия в реакционной системе гиротропии, симметрически тождественной естественной гиротропии. «Прямой» путь создания такой гиротропии – применение хирального силового поля – рассмотрен в разделе 5.3.4. Наряду с этим важное методологическое значение имеет альтернативная возможность – «непрямое» индуцирование хиральности.

Необходимую для стереоселекции энантиомерных форм хиральность реакционной системы обеспечивает проведение реакции на поверхности гиротропного кристаллического (обычно кварцевого) катализатора [358]. Хиральность, равноценную хиральности такого катализатора, создаёт лазерное облучение фоторефрактивных кристаллов, таких, как $Al_2O_3, BaTiO_3, CdS, LiIO_3, LiNbO_3, LiTaO_3, Pb_5Ge_3O_{11}, La_3Ga_5SiO_{14}$. Это подтверждают результаты изучения фотоэлектрогирации и магнитогирации [359].

Глава 7

РЕГУЛЯРИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОΡФНЫХ ФАЗ

7.1. Постановка задачи

Отсутствие в структурах некристаллических конденсированных фаз какого-либо геометрического порядка, на первый взгляд, исключает какое-либо значимое проявление эффекта регуляризации структуры в аморфных веществах. Между тем сама концепция этого эффекта, в новейших исследованиях связываемого с геометрической регулярностью кристаллического строения [360], изначально была сформулирована именно для аморфных веществ [361]. Детальный анализ их физико-химических свойств показал [362], что структурообразованию таких веществ свойственны закономерности, формально аналогичные закономерностям кристаллического строения. Ближайшие соседи произвольно выбранной молекулы жидкости располагаются на определённых расстояниях, и хотя конфигурации таких молекулярных группировок нестабильны [363], даже в чистых жидкостях эти группировки могут эволюционировать, обуславливая специфические структурные трансформации [364]. В растворах, где соседствуют существенно разнородные молекулы, возможны ещё более устойчивые молекулярные конфигурации и соответственно ещё более выразительные проявления эффекта регуляризации структуры [365]. Столь же «многообещающими» представляются стёкла. В данной главе рассмотрены процессы регуляризации структуры аморфных веществ, ведущие к возникновению упорядоченности, формально аналогичной кристаллической.

7.2. Регуляризация структуры растворов низших алифатических спиртов

В работах [366], [367] М. Ф. Вукс обнаружил аномалии термодинамических, оптических и упругих свойств разбавленных водных растворов метилового, этилового, *n*-пропилового, изопропилового и третичного бутилового спиртов. Позднее схожие аномалии были обнаружены для ацетонитрила [368] и β -пиколина [369]. Для объяснения подобных явлений авторы [370] выдвинули целую серию бессмысленных гипотез, основанных на их собственных представлениях о контракции и противоречащих сделанному ими же выводу [371] разнонаправленности этого явления. Между тем в работах [366]–[369] подчёркивалось уникальное формальное сходство вышеназванных растворов с кристаллическими фазами, а именно, способность этих растворов обратимо перейти из состояния с неупорядоченной структурой в состояние с упорядоченной структурой. Ниже излагается модель перехода «порядок – беспорядок» в разбавленных водных растворах алифатических спиртов, позволившая выявить количественные закономерности влияния этих переходов на термодинамические свойства изучаемых растворов.

Неспособность молекул спирта образовать четыре тетраэдрически направленные водородные связи, свойственные молекулам H_2O , исключает возможность упорядоченности пространственных ориентаций молекул спирта, внедрившихся в полости каркаса воды. Вследствие непостоянства координационного числа молекул H_2O сетка водородных связей в структуре жидкой воды дефектна и содержит узлы, участвующие в образовании отличного от четырёх числа связей. Наиболее вероятным механизмом упорядочения структуры спиртоводных растворов представляется упрочнение сети водородных связей, обусловленное «взаимозаменяемостью» *H*-атомов молекул H_2O и *H*-атомов гидроксильных групп молекул спирта. В предлагаемой модели принимается, что упомянутая взаимозаменяемость обеспечивает «залечивание» дефектов собственной структуры воды, в результате которого и достигается упорядочение структуры спиртоводных растворов – трансляционно-инвариантная («решётчатая») регулярность положений молекул спирта в водном каркасе.

Пусть на 1 моль H_2O в растворе приходится *N* молекул спирта, из которых *N'* молекул занимают в каркасе воды решётчатые положения. Считаем, что раствор по определению обладает упорядочен-

ной структурой, если $N' > N''$, где N'' – число молекул спирта, занимающих свободные положения, не подчиняющиеся трансляционной симметрии ($N'' = N - N'$). Мерой упорядоченности структуры раствора служит параметр

$$q = \frac{N' - N''}{N}, \quad (7.1)$$

удовлетворяющий соотношениям:

$$-1 < q < 1; \quad q|_{T=T_\lambda} = 0.$$

Поскольку $q|_{T \geq T_b} = -1$, где T_b – температура кипения, можно считать, что понижение температуры от точки T_b переводит спиртоводный раствор из состояния $q = -1$ в состояние $q > -1$.

При $x \ll 1$ (здесь x – мольная доля растворённого вещества) расстояние между молекулами спирта в растворах составляет $\sim 60 \text{ \AA}$ [372]. Благодаря этому можно считать, что молекулы спирта взаимодействуют только с растворителем, так что величины N' и N'' удовлетворяют соотношению Больцмана

$$\frac{N''}{N'} = e^{-\frac{w}{k_B T}}, \quad (7.2)$$

где w – изменение энергии молекулы спирта при её переходе из решёточного положения в свободное положение.

Поскольку соотношение (7.2) формально аналогично соотношению (2.28), мы воспользуемся соответствующим равенством (2.30). Подставив его в вытекающее из (7.1) равенство

$$q = \left(1 - \frac{N''}{N'}\right) / \left(1 + \frac{N''}{N'}\right),$$

получим:

$$q = \text{th}(\zeta\theta), \quad (7.3)$$

где $\theta = \frac{T_\lambda}{T} - 1$ (рис. 7.1).

Произведя в выражениях (2.33)–(2.37) очевидные формальные переобозначения, с учётом (7.3) для удельной энергии Гиббса G раствора получим:

$$\mathcal{G} \Big|_{\substack{N=\text{const} \\ p=\text{const}}} = [\mathcal{G}] + \Gamma q \left(\frac{q}{2} - \text{th}(\zeta\theta) \right), \quad (7.4)$$

где

$$\Gamma = \left(\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial q^2} \right)_{T,p} = \text{const.}$$

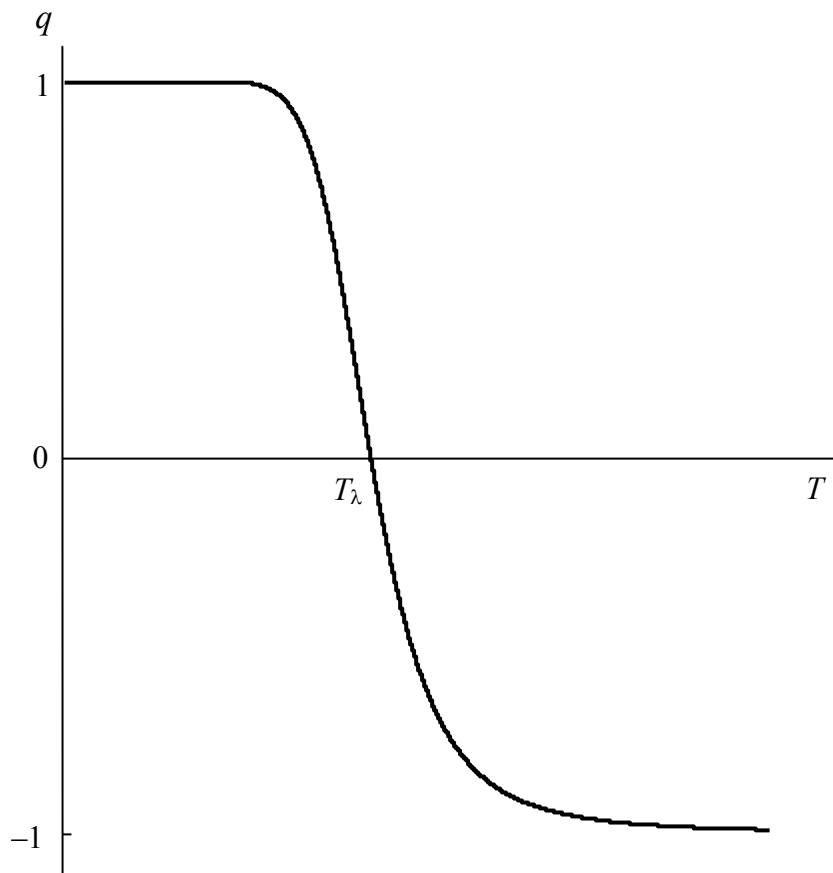


Рис. 7.1. Общий вид температурной зависимости параметра q

Из (7.4) следует, что в результате перехода в структурно-упорядоченное состояние удельная изобарная теплоёмкость раствора изменяется на величину

$$\Delta c_p = \frac{\Gamma \zeta^2 T_\lambda^2}{(T \text{ch}(\zeta\theta))^4}. \quad (7.5)$$

Форма её температурной зависимости (рис. 7.2) позволяет выдвинуть гипотезу: неизотермические структурные превращения «порядок –

беспорядок» разбавленных водных растворов низших алифатических спиртов суть размытые фазовые переходы. Обсудим интересное следствие этой гипотезы.

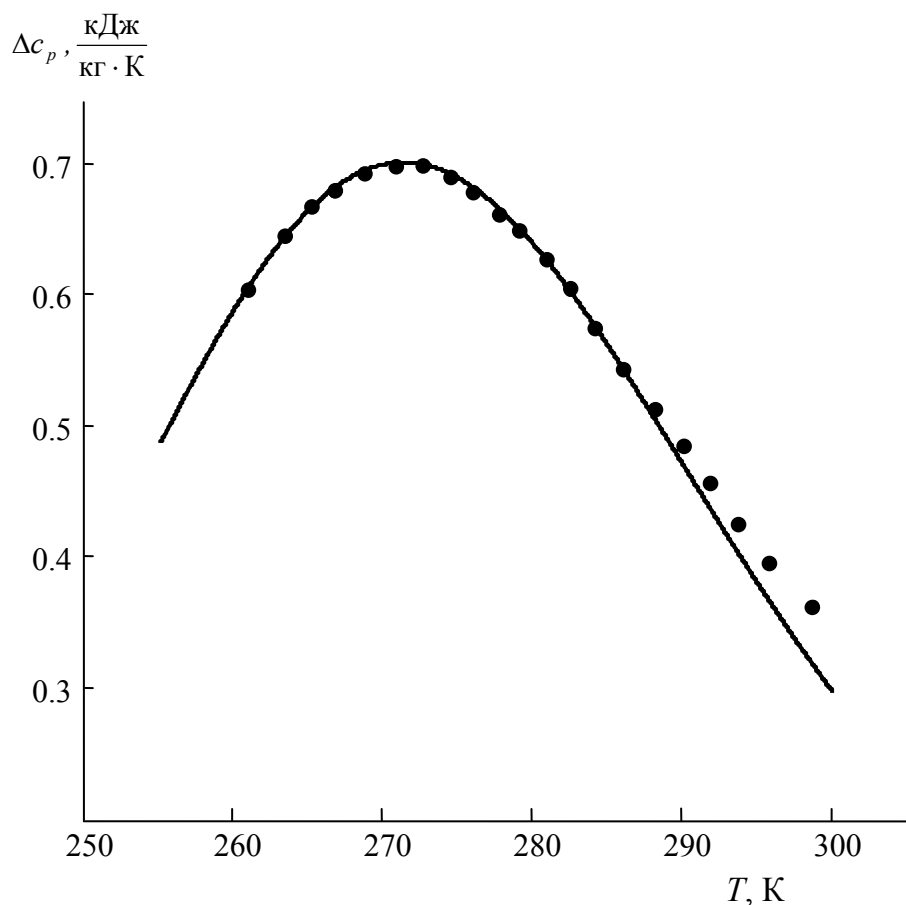


Рис. 7.2. Температурная зависимость избыточной теплоёмкости водного раствора третичного бутанола ($x \approx 0,074$): сплошная линия – расчёт по формуле (7.5); точки – экспериментальные данные [373]

Если раствор испытывает размытый ФП, то потенциальный профиль $G(p)$ раствора может иметь только один минимум. При нагревании раствора, имевшего упорядоченную структуру ($T < T_\lambda$, $q > 0$), положение этого минимума с повышением температуры непрерывно смещается. В области обычного (не размытого) ФП такое смещение происходило бы только при $T \leq T_\lambda$; при $T \geq T_\lambda$ минимум профиля $G(q)$ сохранял бы положение, соответствующее $q = 0$ и достигаемое в точке $T = T_\lambda$. Размытость ФП проявляется отсутствием такой пороговой температуры: при изобарическом нагревании раствора в области $T \geq T_\lambda$ минимум профиля $G(p)$ непрерывно смещается влево в облас-

ти значений $-1 < q < 0$. В неизобарических условиях размытость ФП проявляет себя аналогично; на оси давлений пороговая точка также отсутствует. В то же время, по крайней мере, одну пороговую точку должна иметь ось концентраций: очевидно существование такого значения x_- , что при $x \leq x_-$ трансляционно-симметричная регулярность положений молекул спирта не может проявиться. Следовательно, при заданных p и T изменение концентрации должно оказывать качественно одинаковое влияние на выпуклость изобарического и изотермического сечений поверхности $G(T, p)$, т. е. приращения величин $(\partial^2 G / \partial p^2)_T$ и $(\partial^2 G / \partial T^2)_p$, обусловленные изменением концентрации раствора, должны совпадать с точностью до постоянного множителя. Иначе говоря, зависимости удельной теплоёмкости c_p и изотермической сжимаемости β раствора от его концентрации должны удовлетворять соотношению

$$\frac{\beta - \beta^-}{c_p - c_p^-} = \text{const}, \quad (7.6)$$

где $\beta^- = \beta|_{x=x_-}$, $c_p^- = c_p|_{x=x_-}$. На рис. 7.3 представлена зависимость $\beta = \beta(c_p)$ для водных растворов *n*-пропилового спирта при $T = 25$ °С. На плоскость наносились точки, координатами которых служили пары значений c_p и β [374], взятые при одной и той же мольной доле спирта, изменявшейся от 0,075 до 0,96. Полученная таким построением зависимость оказалась прямолинейной, как этого и следовало ожидать, исходя из равенства (7.6); для наглядности прерывистой линией на рис. 7.3 проведена прямая.

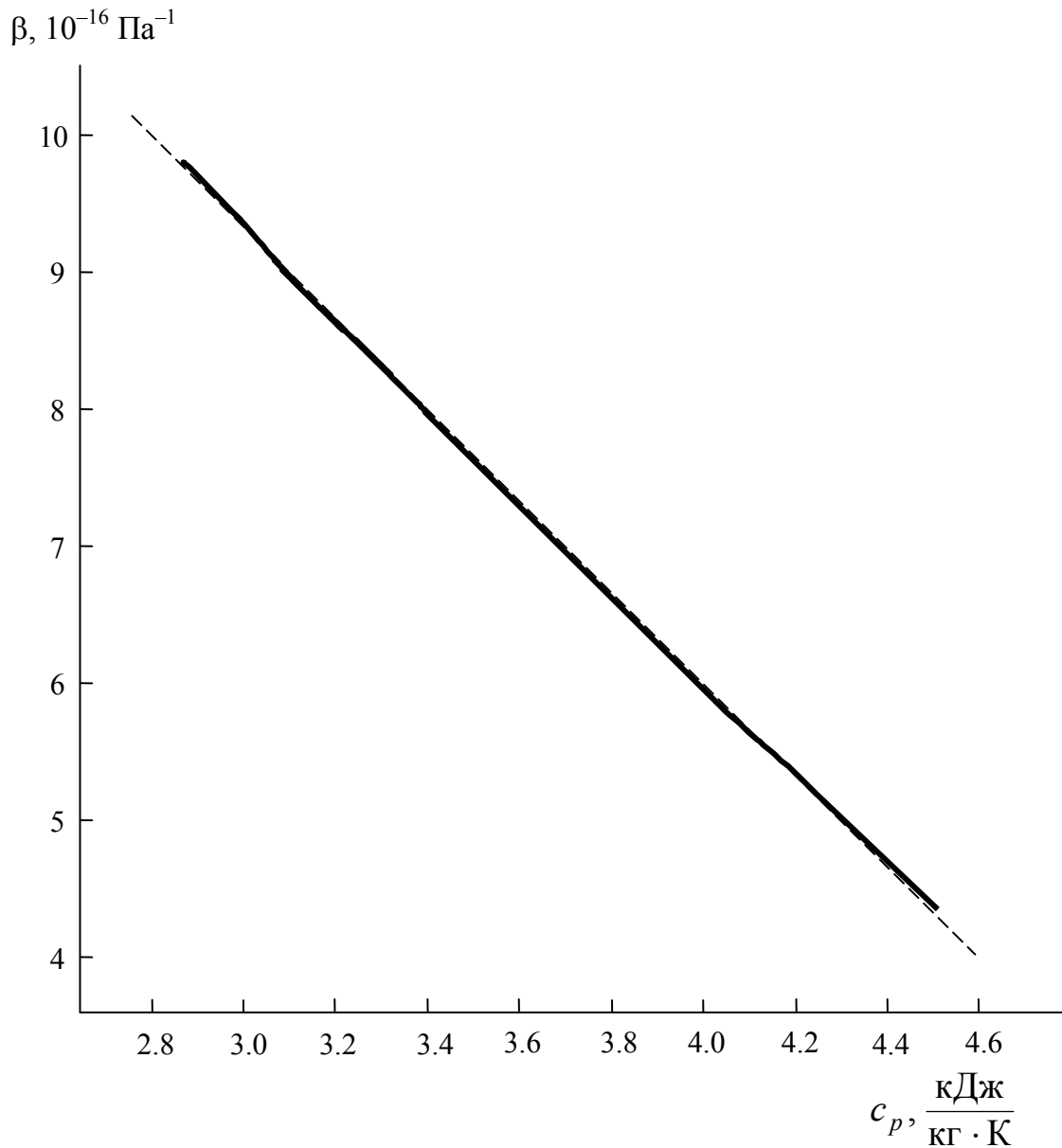


Рис. 7.3. Зависимость $\beta = \beta(c_p)$ для водных растворов *n*-пропилового спирта ($0,075 \leq x \leq 0,96$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Выше уже отмечалось, что упорядочение структуры раствора может проявиться только при $x \geq x_-$. Вместе с тем очевидно существование такого значения x_+ , что при $x > x_+$ упорядочение структуры подавляется процессом разрушения водного каркаса избытком спирта, выраженным тем сильнее, чем больше разность $(x - x_+)$.

Пусть температура раствора поддерживается равной $T_\lambda(N)$, где N – некоторое исходное число молекул спирта. Тогда при изменении этого числа на dN энергия w приобретёт приращение dw , вели-

чина и знак которого определяются разностью $(\tilde{N}_0 - \tilde{N})$, где $\tilde{N} = N - N_-$, $\tilde{N}_0 = N_+ - N_-$, $N_- = N|_{x=x_-}$, $N_+ = N|_{x=x_+}$. Обозначив \hat{u} приращение эффективного объёма молекулы спирта при переходе из решёточного положения в свободное положение, запишем:

$$dw = (\tilde{N}_0 - \tilde{N}) p \hat{u} d\tilde{N}.$$

Тогда

$$T_\lambda(z) = T_- + l_\lambda (z - z_-)(2z_+ - (z + z_-)), \quad (7.7)$$

где

$$z = x/(1-x), \quad T_- = T_\lambda \Big|_{x=x_-}; \quad z_- = z|_{x=x_-}, \quad z_+ = z|_{x=x_+}, \quad l_\lambda = \frac{p\hat{v}}{4\zeta k_B}.$$

Интервал $[z_-, z_+]$ является окрестностью значения $z = 0,105$ для этанола, $z = 0,0526$ – для *n*-пропанола и $z = 0,062$ – для изопропанола [375, с. 184–214]. Точно границы этого интервала пока удалось установить только для третичного бутанола: по данным [373], $z_- = 0,0113$; $z_+ = 0,0727$ (рис. 7.4).

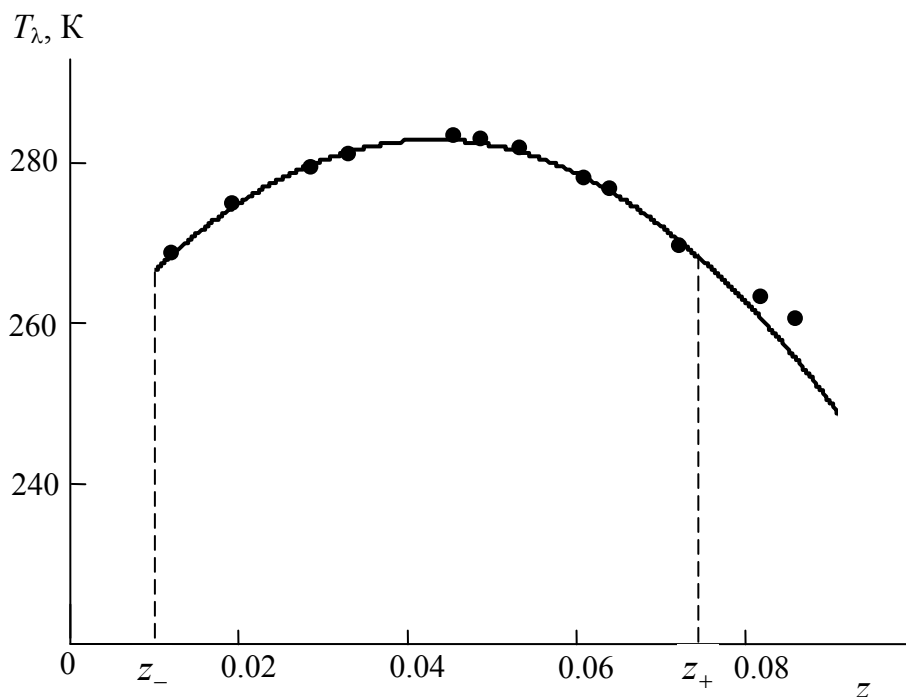


Рис. 7.4. Зависимость температуры структурного превращения водного раствора третичного бутанола от концентрации спирта: сплошная линия – расчёт по формуле (7.7); точки – экспериментальные данные [373]

Примечательно, что по результатам изучения дифракции нейтронов [376] дейтерированный аналог третичного бутанола спирт $(CD_3)_3COD$ в указанном диапазоне концентраций (а именно – при $z \approx 0,031$) не образует растворов с упорядоченной структурой. Как уже отмечалось выше, упорядочение структуры спиртоводных растворов обусловлено упрочнением сети водородных связей за счёт «взаимозаменяемости» Н-атомов молекул воды и Н-атомов гидроксильных групп молекул спирта. Замещение $H \rightarrow D$ в любом из компонентов спиртоводного раствора устраняет упомянутую взаимозаменяемость, тем самым исключая возможность упорядочения структуры этого раствора посредством обсуждаемого механизма. В свете сказанного представляется вполне закономерным отсутствие упорядоченности структуры растворов $(CD_3)_3COD$ не только в обычной, но и в тяжёлой воде [376].

7.3. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ

Возникновение мицелл в растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) обнаруживает три черты формального сходства с фазовым переходом [377]. Мицеллообразование, во-первых, обратимо, во-вторых, охватывает весь объём раствора, а в-третьих, происходит в узкой окрестности некоторой концентрации $c = c_*$, принимаемой за критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), т. е. имеет пороговый характер: при $c > c_*$ практически все поступающие в раствор мономерные ПАВ объединяются в мицеллы, тогда как при $c < c_*$ мицеллы не образуются. Указанное сходство позволяет рассматривать мицеллообразование как ФП «молекулярный раствор \rightleftharpoons мицеллярный раствор», считая фазой весь объём раствора.

При обсуждении перехода «молекулярный раствор \rightleftharpoons мицеллярный раствор» движущей силой этого перехода традиционно считается изменение концентрации c . Между тем зависимость ККМ от температуры T и давления p позволяет перевести раствор ПАВ из молекулярного состояния в мицеллярное состояние (и обратно) посредством изменения T или p при $c = \text{const}$. С учётом этого здесь ФП мицеллообразования в водных растворах ПАВ изучается не на оси концентраций, как это делалось в работах [377], [378], а в плоскости «температура – давление» при заданной концентрации.

Рассмотрим наиболее распространённый случай, когда в растворе присутствует только одно ПАВ. Обозначим $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ удельные термодинамические потенциалы «фаз» раствора, соответствующих его молекулярному и мицеллярному состояниям при заданном давлении. При изменении температуры раствора с концентрацией $c = c_*$ ФП в нём возможен только в случае пересечения профилей $\varphi'(T; c = c_*)$ и $\varphi''(T; c = c_*)$ сечений поверхностей $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ плоскостью $c = c_*$. Аналогично, при температуре $T = T_*$ изменение концентрации приведёт к фазовому превращению лишь при условии пересечения профилей $\varphi'(c; T = T_*)$ и $\varphi''(c; T = T_*)$ сечений поверхностей $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ плоскостью $T = T_*$. Так как при нечётном порядке касания кривые не пересекаются, в точке ФП (T_*, c_*) поверхности $\varphi'(T, c)$ и $\varphi''(T, c)$ должны иметь касание чётного порядка [ср. формулу (2.21) и её обсуждение].

В основе дальнейшего рассмотрения лежит гипотеза: переход «молекулярный раствор \rightleftharpoons мицеллярный раствор» есть ФП III рода, причём молекулярный раствор содержит ПАВ в виде мономеров, а мицеллярный раствор – в виде мицелл.

Выдвинутая гипотеза включает два положения. Первое из них – отождествление мицеллообразования с ФП III рода – продиктовано следующими соображениями. Равновесие (точнее, сосуществование) молекулярной и мицеллярной фаз раствора ПАВ невозможно, поэтому ФП мицеллообразования нельзя рассматривать как ФП I рода. ФП мицеллообразования также не может быть отнесён к размытым переходам: такое допущение противоречило бы наблюдению метастабильных состояний мицеллярных систем – молекулярного раствора ПАВ, переохлаждённого по отношению к мицеллообразованию, и мицеллярного раствора, переохлаждённого по отношению к осаждению твёрдой фазы вследствие пересыщения. В то же время в области ФП III рода возникновение метастабильных фаз возможно, поскольку поверхности ТДП граничащих (но не сосуществующих) фаз не пересекаются по линии ФП, а смыкаются на ней касанием второго порядка, что обеспечивает возможность гистерезиса вторых частных производных ТДП.

Второе положение нашей гипотезы выражает допущение, что мицеллы существуют при неизменном числе агрегации, а вкладом всех прочих форм молекулярной агрегации в мицеллярном растворе

ПАВ можно пренебречь. Хорошо известно, что мицелла – подвижное образование, непрерывно изменяющееся в ходе агрегативно-деагрегативного процесса

$$M \rightleftharpoons \sum_j n_j A_j,$$

где суммирование формально проводится по всем сортам частиц A_j , находящихся в растворе, так как для частиц, не участвующих в образовании мицеллы M , числа агрегации n_j равны нулю. В растворе ПАВ одновременно и независимо протекает много подобных процессов с различными числами агрегации и константами равновесия, однако существенно преобладающими являются процессы, соответствующие образованию наиболее вероятных (т. е. мицеллярных) агрегатов. Прямым мицеллам свойственна плотная упаковка молекул, поэтому увеличение концентрации в области $c > c_*$ обычно не оказывает заметного влияния на размер мицелл. Таким образом, зависимость числа агрегации от концентрации раствора, содержащего одно ПАВ, должна быть очень слабой, а присутствие в таком растворе немицеллярных агрегатов несущественно.

Сказанное выше относится к концентрационному интервалу $c_* \leq c < c_{II}$, где c_{II} – вторая ККМ. Область $c \geq c_{II}$ здесь исключается из рассмотрения, поскольку исследование полиморфизма мицелл выходит за рамки нашей задачи.

Ввиду того, что мицеллы значительно устойчивее прочих молекулярных агрегатов, мицеллообразование можно рассматривать как возникновение в растворе упорядоченных молекулярных структур, появление которых тем более выгодно энергетически, чем ниже температура раствора и чем выше внешнее давление. Тогда для раствора ПАВ

$$\left(\frac{\partial T_*}{\partial p_*} \right)_c < 0, \quad (7.8)$$

где p_* – давление, при котором температура мицеллообразования в растворе с концентрацией c равна T_* . Наряду с этим ККМ не может монотонно убывать с понижением температуры, поскольку в сильно разбавленных растворах молекулярная агрегация отсутствует. Следовательно, при заданном давлении p существует такая пороговая кон-

центрация $c_- = c_-(p)$, что при $c < c_-$ мицеллы не образуются ни при каких значениях T :

$$c_* \geq c_- \quad (7.9)$$

С учётом (7.8) отсюда вытекает существование такой пороговой концентрации $c_{**} = c_{**}(T)$, что при $c > c_{**}$ раствор ПАВ при любых давлениях существует только в мицеллярном состоянии:

$$c_* \leq c_{**} \quad (7.10)$$

Обозначим

$$q = \frac{c - c_*}{c_r},$$

где c_r – реперная концентрация: для изобарического ФП $c_r \equiv c_-$; для изотермического ФП $c_r \equiv c_{**}$. При $c = \text{const}$ раствор ПАВ может быть переведён из молекулярного ($q < 0$) в критическое ($q = 0$) либо мицеллярное ($q > 0$) состояние посредством изменения T и (или) p . С другой стороны, если состояние раствора, соответствующее некоторому значению параметра q , изменяется вследствие варьирования T и (или) p , то такое изменение можно компенсировать адекватным изменением концентрации до значения c_q , определяемого равенством

$$c_q = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right)_{p, T, q}, \quad (7.11)$$

где Ψ – характеристическая функция раствора, в набор независимых переменных которой не входит концентрация; μ – химический потенциал ПАВ.

При $N > 1$ в точке ФП N -го рода непрерывны все частные производные свободной энергии и термодинамического потенциала от нулевого до $(N-1)$ -го порядка включительно, следовательно, в окрестности точки перехода «молекулярный раствор \rightleftharpoons мицеллярный раствор» должны выполняться требования

$$\delta^m \Psi = 0; \quad m = 1, 2, 3; \quad \delta^m \Psi > 0; \quad m = 4, 5, \dots, \quad (7.12)$$

где $\delta^m \Psi$ – m -я вариация потенциала Ψ .

Величину c_* можно формально разложить в ряды Тейлора в окрестности точек (T_-, c_-) и (p_{**}, c_{**}) , подразумевая, что

$$c_*|_{T=T_-} = c_-; \quad c_*|_{p=p_{**}} = c_{**}. \quad (7.13)$$

Окрестности пороговых концентраций c_- и c_{**} являются односторонними [см. (7.9) и (7.10)], поэтому упомянутые разложения могут содержать либо только чётные степени разностей $T - T_-$ и $p - p_{**}$, либо модули этих разностей. Принятой нами гипотезе удовлетворяет вторая из названных возможностей: допущение, что обсуждаемые разложения не содержат нечётных степеней, означало бы, что в каждом из них отсутствует слагаемое третьей степени, которое в силу (7.12) несёт основную информацию об изучаемом ФП. Ограничившись этим слагаемым, с учётом (7.13) для изобарического и изотермического мицеллообразования соответственно будем иметь:

$$c_* \approx c_- + \ell_T \cdot |T - T_-|^3; \quad (7.14)$$

$$c_* \approx c_{**} - \ell_p \cdot |p - p_{**}|^3, \quad (7.15)$$

где

$$\ell_T = - \frac{1}{3!(T_-)^3} \cdot \frac{\partial^4 \Psi}{\partial \mu \partial T^3} \Big|_{T=T_-} > 0; \quad \ell_p = \frac{1}{3!(p_{**})^3} \cdot \frac{\partial^4 \Psi}{\partial \mu \partial p^3} \Big|_{p=p_{**}} > 0.$$

Положительность этих величин продиктована ограничениями (7.9) и (7.10). Результаты расчётов по формулам (7.22) и (7.23) для водных растворов децилсульфата натрия $C_{10}H_{21}SO_4Na$ ($\ell_T = 2,532 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ммоль}}{\text{кг} \cdot \text{град}^3}$, $c_- = 3,396$ ммоль/кг; $T_- = 30,02$ °С) и додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ($c_- = 8,4865$ ммоль/кг; $\ell_T = 5,793 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ммоль}}{\text{кг} \cdot \text{град}^3}$; $c_{**} = 9,394$ ммоль/кг; $\ell_p = 5,735 \cdot 10^{-10} \frac{\text{ммоль}}{\text{кг} \cdot \text{МПа}^3}$; $p_{**} = 138,8$ МПа; $T_- = 24,99$ °С) в сравнении с данными измерений [379], [380] представлены на рис. 7.5 и 7.6.

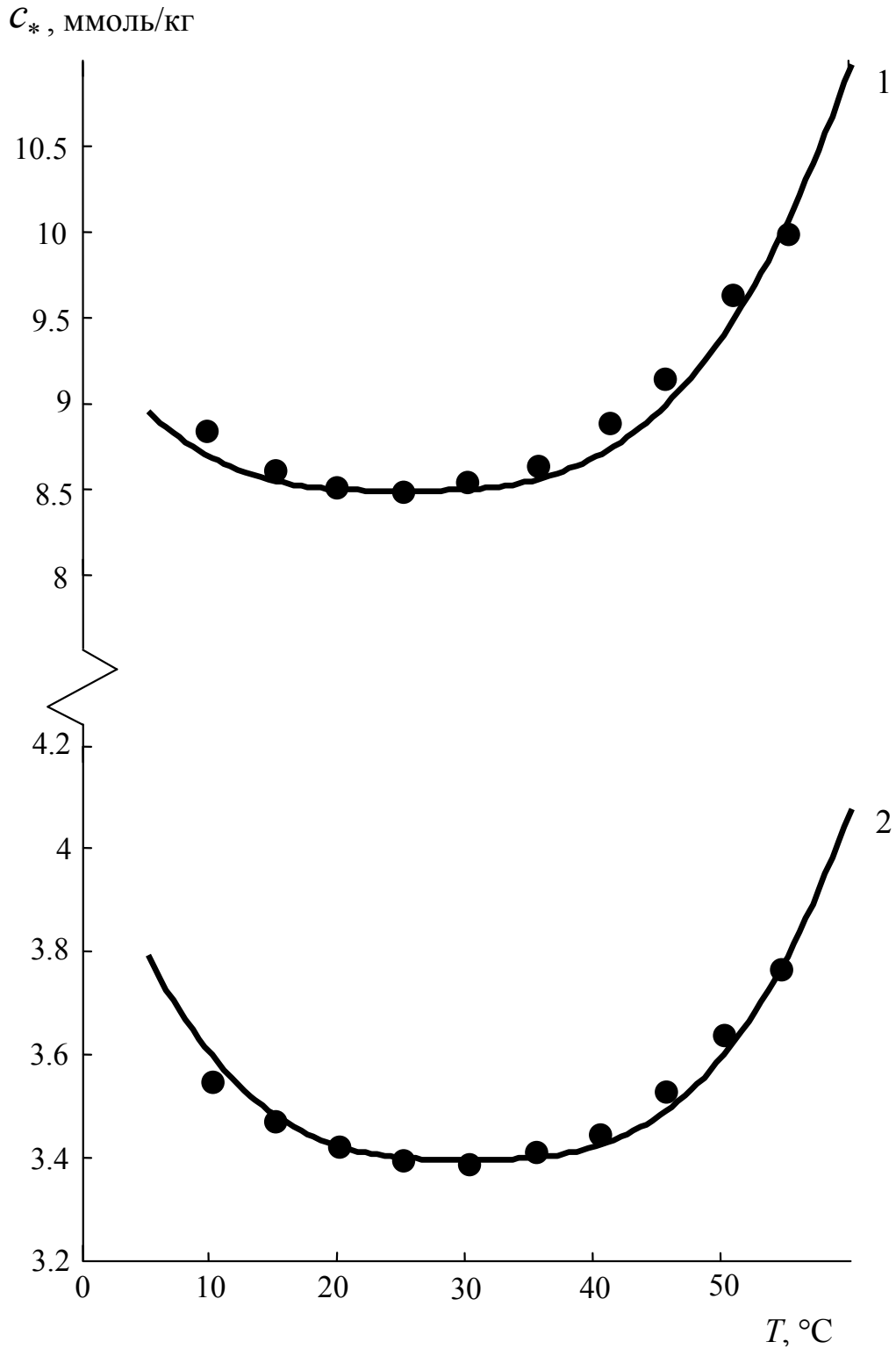


Рис. 7.5. Зависимость ККМ в водных растворах додецилсульфата (кривая 1) и децилсульфата натрия (кривая 2) от температуры: сплошная линия расчёт по формуле (7.14); точки – экспериментальные данные [379]

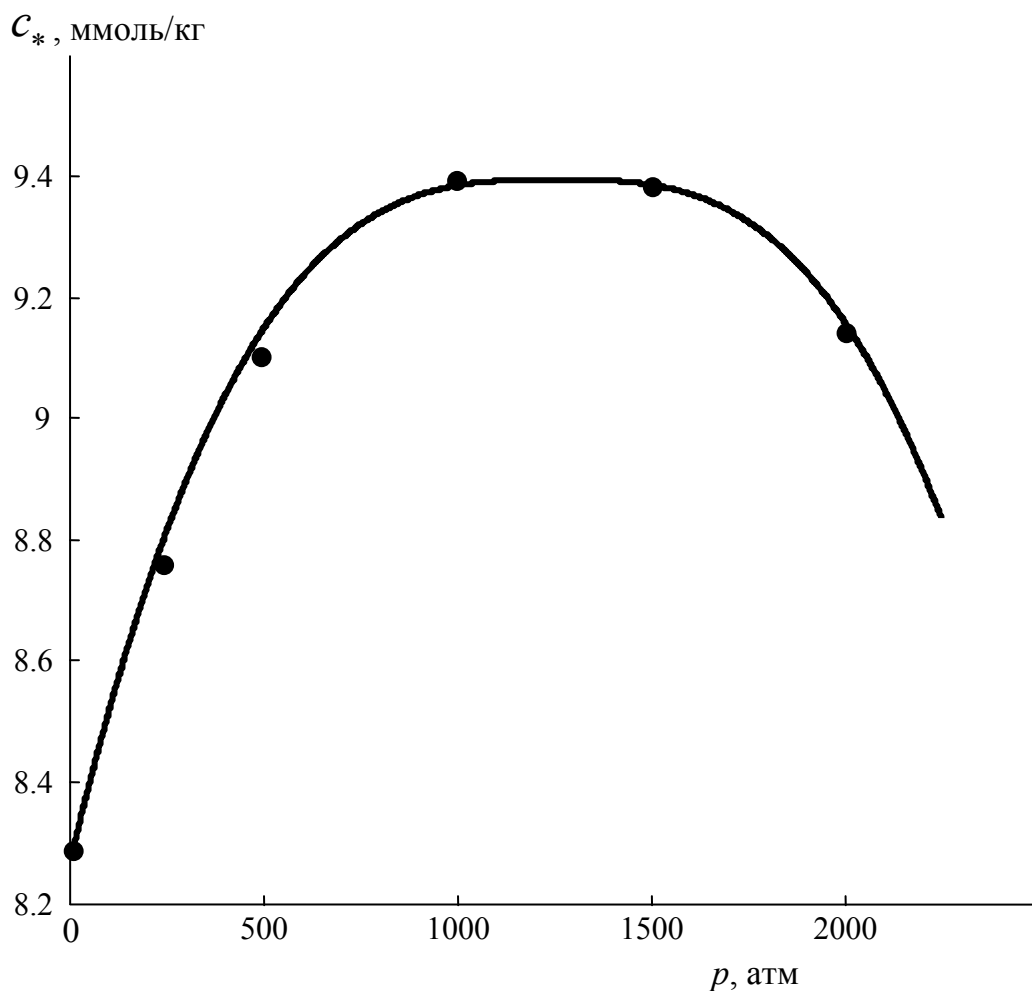


Рис. 7.6. Зависимость ККМ в водных растворах додецилсульфата натрия от давления: сплошная линия – расчёт по формуле (7.15), точки – экспериментальные данные [380]

7.4. Стеклование

Проблема стеклообразного состояния имеет исключительно важное технологическое значение, и объём публикаций по этой тематике огромен. Тем не менее, до настоящего времени единая точка зрения выработана лишь по некоторым ключевым вопросам [381], а общепринятая теория стеклования отсутствует.

Большинство исследователей придерживается убеждения, что стеклование должно описываться методами термодинамики необратимых процессов. Стеклообразное состояние действительно термодинамически неравновесно, поскольку свойства вещества в этом состоянии зависят от термической предыстории и в особенности от скорости охлаждения. Однако, строго следуя такому подходу, нельзя

применять понятие температуры стеклования, что заведомо неприемлемо с точки зрения технологической практики. В связи с этим представляется целесообразным пересмотреть идею, выдвигавшуюся ещё в первой половине прошлого века, но затем отвергнутую. Речь идёт о формальном рассмотрении стеклования как специфического ФП.

Обратим внимание на следующие факты [382]. Во-первых, направление процесса в стеклообразующей системе можно реверсировать соответствующей инверсией знака скорости изменения температуры. Во-вторых, характерные особенности поведения термодинамических свойств веществ самой разной химической природы в области стеклования качественно идентичны. В-третьих, стеклоподобные состояния могут возникать в результате структурных превращений твёрдых фаз. Основываясь на этом, некоторые современные авторы не только признают корректным рассмотрение стеклования как ФП, но и допускают существование идеальной стеклообразной термодинамической фазы [383], [384].

Переходу из одной термодинамически равновесной фазы в другую при температуре $T = T_\lambda$ соответствует пересечение изобарических профилей $G'(T)$ и $G''(T)$ в указанной температурной точке. В силу этого чисто геометрического факта энантиотропные ФП в классификации Эренфеста могут быть только нечётного рода [см. (2.21)]. Переходам чётного рода соответствует касание изобарических профилей $G'(T)$ и $G''(T)$ без пересечения [см. рис. 7.7], поэтому ФП чётного рода могут иметь место лишь в том случае, если, по крайней мере, одна из фаз термодинамически неравновесна.

При всём многообразии существующих теорий стеклования общепризнано, что стеклообразное состояние вещества можно считать особой неравновесной фазой этого вещества [385]. Для таких фаз $D^{(G)} < 0$ и соответственно $K^{(G)} < 0$ [см. (2.1), (2.2)]. Это означает, что множество термодинамически неравновесных состояний изображается на поверхности $G(T, p)$ гиперболическими точками. Следовательно, точки ФП чётного рода суть точки касания поверхностей, одна из которых образована эллиптическими точками, а другая – гиперболическими точками, т. е. точки ФП чётного рода суть точки полевой полной кривизны:

$$K^{(G)} = 0. \quad (7.16)$$

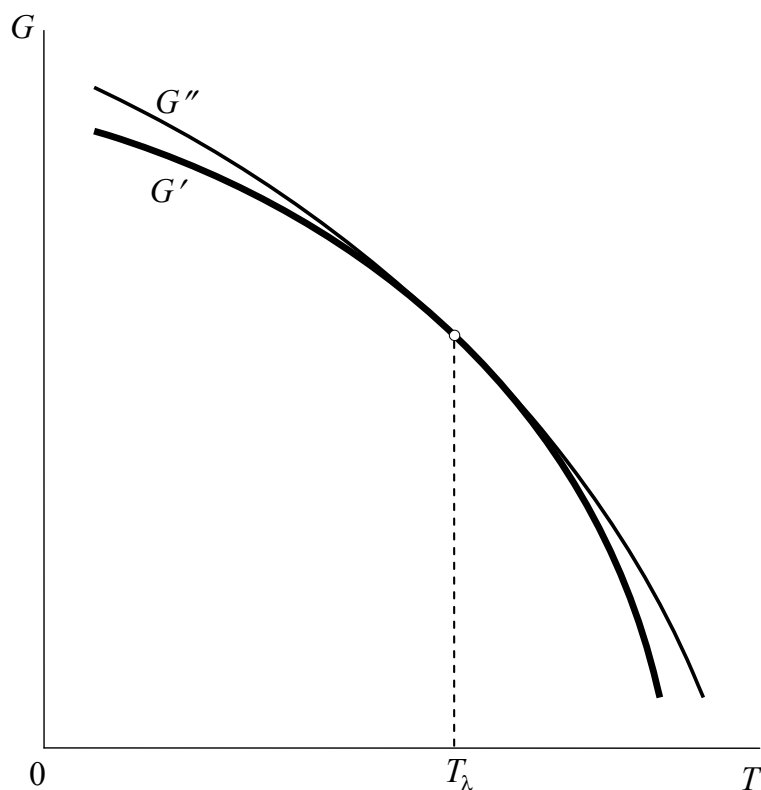


Рис. 7.7. Профили изобарических сечений поверхностей Гиббса граничащих фаз при ФП чётного рода

Авторы, допускающие интерпретацию стеклования как ФП, рассматривают этот процесс как ФП II рода. Однако такой ФП по определению должен сопровождаться скачками изобарной теплоёмкости, коэффициента теплового расширения и объёмной сжимаемости при равенстве удельных энтропий и удельных объёмов граничащих фаз. С учётом равенства (7.16) это означает, что точки ФП II рода должны быть выделенными (особыми) точками поверхности $G(T, p)$. Вопреки этому на опыте наблюдаются воспроизводимые непрерывные зависимости температуры стеклования T_g от приложенного давления. Следовательно, стеклование должно рассматриваться как ФП более высокого чётного рода, нежели второй. Вместе с тем такой ФП не может быть выше IV рода: в противном случае граничащие фазы не имеют макроскопически обнаружимых различий, что противоречит экспериментальным наблюдениям стеклования.

Руководствуясь вышесказанным, далее мы будем рассматривать стеклование как ФП IV рода. Поскольку многие авторы вообще исключают возможность интерпретации стеклования как ФП, предва-

рим основное изложение экспериментальной проверкой аналитического выражения, непосредственно вытекающего из нашей гипотезы.

Равенство (7.16) в сочетании с (2.1), (2.2) позволяет сделать вывод, что в точках ФП чётного рода должно выполняться соотношение, идентичное (2.16). Применительно к температуре стеклования это соотношение можно переписать в виде

$$\frac{T_g V^\circ}{\left[\frac{\beta C_p}{\alpha^2} \right]_{T=T_g}} = 1. \quad (7.17)$$

Согласно экспериментальным данным [386], [387], поливинилацетат при температуре стеклования $T_g = 298,6$ К имеет следующие термодинамические характеристики: $V^\circ = 0,84 \cdot 10^{-3}$ м³/кг; $C_p = 1,568$ кДж/(кг · К); $\alpha = 4,73 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹; $\beta = 3,31 \cdot 10^{-11}$ Па⁻¹. Подстановка этих значений в левую часть равенства (7.17) даёт значение $1,081 \approx 1$, что свидетельствует в пользу возможности рассмотрения стеклования как ФП IV рода.

Пусть q – параметр, количественно характеризующий различия между фазами при таком ФП. Конкретная физико-химическая природа этого параметра для нашего рассмотрения не существенна. Поскольку здесь обсуждается ФП между равновесной и неравновесной фазами, достаточно полагать, что q является мерой отклонения от термодинамического равновесия. Тогда скорость установления равновесия будет определяться величиной сродства $\mathcal{A} = -(\partial G / \partial q)_T$.

Общепринято, что поведение свойств стеклообразующей системы определяется релаксационными явлениями. Обычно рассматривается безинерционная релаксация, когда сродство определяет скорость изменения параметра q : $\dot{q} = k_1 \mathcal{A}$, где $k_1 = \text{const}$. Пренебрежение инерционностью структурных единиц равносильно предположению, что скорости их движения существенно больше скорости \dot{q} изменения параметра q . Естественной альтернативой является модель инерционной релаксации, когда сродство определяет ускорение изменения параметра q : $\ddot{q} = k_2 \mathcal{A}$, где $k_2 = \text{const}$. Наиболее корректен одновременный учёт обеих названных возможностей, приводящий к уравнению вида

$$a_1 \dot{q} + a_2 \ddot{q} = k \mathcal{A},$$

где a_1 , a_2 и k – константы.

Руководствуясь этим уравнением, естественно полагать, что

$$G = G_0 + G_q, \quad (7.18)$$

где G_q – некоторая функция параметра q , а G_0 не зависит от этого параметра. Независимость слагаемого G_0 от q означает, что эта составляющая энергии Гиббса не связана с отклонениями от термодинамического равновесия, т. е. в отличие от G_q не зависит от времени t . Очевидно, что аналогичная аддитивность свойственна и остальным термодинамическим потенциалам стеклообразующего вещества, в том числе энтальпии H . Однако, прежде чем записать для энтальпии аддитивное соотношение типа (7.18) [см. далее формулу (7.19)], вернёмся к утверждению, что стеклование можно рассматривать как ФП IV рода, и к иллюстрирующему такой ФП рис. 7.7.

Применительно к стеклованию на этом рисунке G' – энергия Гиббса расплава; G'' – энергия Гиббса стекла; $T_\lambda = T_g$. Приняв во внимание, что энтропия $S = -(\partial G/\partial T)_p$, легко видеть, что в области $T > T_\lambda$ при одном и том же приращении температуры изменение энтропии термодинамически устойчивой фазы (расплава) больше соответствующего изменения энтропии термодинамически неустойчивой фазы (стекла). Другими словами, выше точки стеклования теплоёмкость термодинамически устойчивой фазы должна быть больше теплоёмкости термодинамически неустойчивой фазы, а поскольку $C_p = (\partial H/\partial T)_p$, для энтальпии стеклообразующего вещества в изобарических условиях будем иметь:

$$H(T, t) = h_0(T) - h_r(T, t), \quad (7.19)$$

где h_0 – равновесная составляющая энтальпии; h_r – её неравновесная (релаксационная) составляющая, $T \geq T_g$.

Темп изменения релаксационной составляющей h_r со временем определяется величиной теплоёмкости C_p вещества в целом, пониженной на величину теплоёмкости $C_t = (\partial H/\partial T)_t$ релаксирующей подсистемы его структурных единиц со степенями свободы, вымороженными в процессе стеклования к моменту времени t [388]:

$$h_r \sim (C_p - C_t).$$

При этом релаксационная эволюция конфигурации структурных единиц при стекловании весьма нетривиальна; достаточно упомянуть, что некоторые жидкости вообще не склонны к кристаллизации [389]. Далее мы будем считать, что релаксация в стеклообразующих расплавах подчиняется закону Кольрауша. Математическое выражение закона Кольрауша таково, что процессы, подчиняющиеся этому временному закону, можно формально рассматривать как протекающие при изменённом масштабе времени («растяжение» либо «сжатие» оси времени) [390]. Благодаря этому можно записать:

$$h_r = (C_p - C_t)T \frac{(\dot{k}t)}{\tau_r}, \quad (7.20)$$

где \dot{k} – масштабный множитель.

Температурную зависимость времени релаксации τ_r запишем в стандартном виде:

$$\tau_r = A \exp\left(\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right), \quad (7.21)$$

где A – константа; \mathcal{E} – энергия активации релаксационного смещения частиц стеклообразующего вещества. Аналитическое выражение температурной зависимости величины \mathcal{E} определяется приоритетом учитываемых факторов и может иметь различный вид. Для нашего рассмотрения существенно то, что время релаксации стеклообразующих систем удовлетворяет уравнению Вильямса–Ланделла–Ферри [391]. Это, как известно [392], позволяет описать температурную зависимость энергии активации уравнением Фулчера–Фогеля–Таммана

$$\mathcal{E} = \frac{\bar{\mathcal{E}}}{1 - T_0/T}, \quad (7.22)$$

где $\bar{\mathcal{E}}$ – пороговое значение энергии активации; T_0 – реперная температура.

Из (7.19) следует, что в области стеклования

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_t + \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T \left(\frac{\partial t}{\partial T}\right)_p = C_t - \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_T w^{-1}, \quad (7.23)$$

где w – скорость охлаждения. С учётом (7.20) равенство (7.23) преобразуется к виду

$$w\tau_r = kT. \quad (7.24)$$

Подставляя (7.21) и (7.22) в (7.24) и полагая $T = T_g$, находим, что взаимосвязь температуры стеклования расплава и скорости его охлаждения выражается уравнением

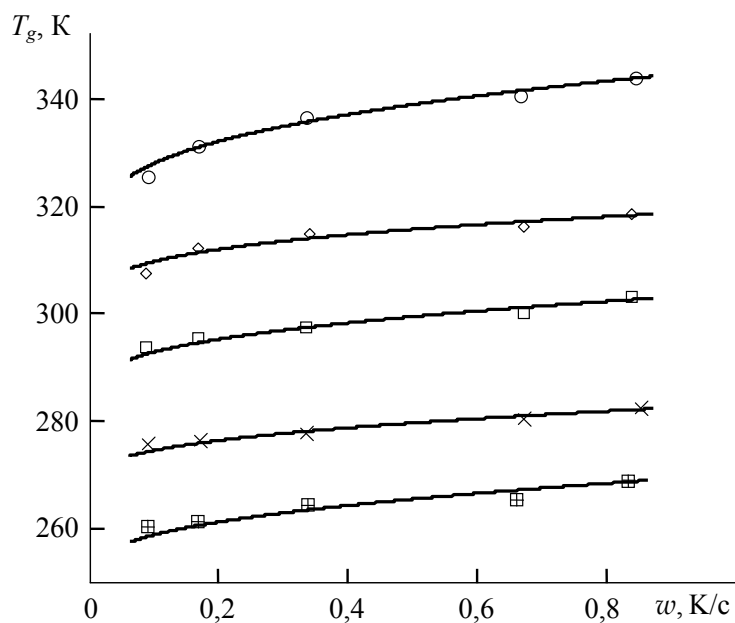
$$\frac{w}{T_g} \exp\left(\frac{a}{T_g - T_0}\right) = b, \quad (7.25)$$

где

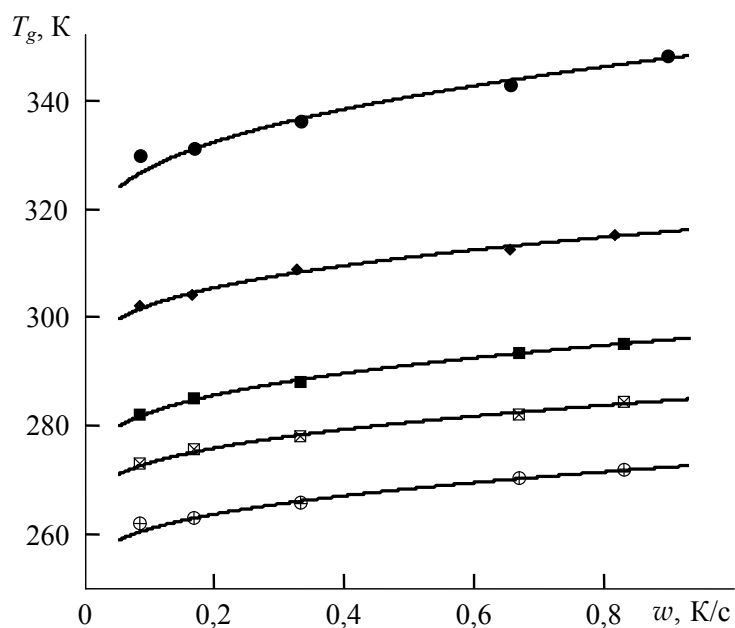
$$a = \bar{E}/k_B; \quad b = k/A. \quad (7.26)$$

Уравнение (7.25) определяет зависимость $T_g(w)$, типичный вид которой проиллюстрирован на рис. 7.9 графиками зависимостей температуры стеклования от скорости изменения температуры расплава для образцов 1,2-синдиотактического полибутадиена, различающихся степенями функционализации.

Согласно (7.26), $a > 0$, $b > 0$, вследствие чего зависимость $T_g(w)$, определяемая уравнением (7.25), есть монотонно убывающая функция. Численные значения параметров a , b и T_0 для органических и неорганических стеклообразователей представлены в табл. 7.1–7.3. При этом в табл. 7.3 сокращённые названия «дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ» и «бромированный 1,2-СПБ» обозначают 1,2-синдиотактический полибутадиен, модифицированный соответственно введением гем-дихлорциклопропановых групп и введением атомов брома; справа от этих сокращённых названий указаны значения степени функционализации (модификации) соответствующих образцов.



a)



б)

Рис. 7.9. Зависимость температуры стеклования от скорости изменения температуры для 1,2-синдиотактического полибутадиена, модифицированного введением гем-дихлорциклопропановых групп (а) и атомов брома (б). Сплошные линии – расчёт по уравнению (7.25); точки – экспериментальные данные [393] для различных степеней функционализации полимера: $\boxtimes\boxtimes\boxtimes$ – 0 %; $\times\times\times$ – 25,1 %; $\square\square\square$ – 41,1 %; $\diamond\diamond\diamond$ – 68,3 %; $\circ\circ\circ$ – 83,2 %; $\oplus\oplus\oplus$ – 0 %; $\boxtimes\boxtimes$ – 23,3 %; $\blacksquare\blacksquare$ – 35,3 %; $\blacklozenge\blacklozenge$ – 50,0 %; $\bullet\bullet\bullet$ – 77,6 %

Таблица 7.1

**Константы кинетического уравнения стеклования
для неорганических стеклообразующих веществ**

Вещество	Параметры уравнения		
	a, K	b, c^{-1}	T_0, K
As ₂ S ₃	237,40	0,094	437,5
As ₂ Se ₃	291,95	0,086	420,9
BeF ₂	482,64	0,591	569,2
B ₂ O ₃	1006,12	8,125	464,2
P ₂ O ₅	2659,24	300,385	423,2
LiPO ₃	521,42	4,281	544,7
NaPO ₃	322,33	3,714	526,7
Na ₂ B ₄ O ₇	238,82	0,070	706,3
Mg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	139,14	0,138	459,2
BaNaB ₉ O ₁₅	147,11	0,112	781,9
Bi ₂ Ge ₃ O ₉	160,17	0,029	722,2
TlAsSe ₂	270,68	0,046	334,3
Ga ₅ Se ₉₅	150,39	0,506	294,0
Se ₇₅ S ₂₅	124,11	0,020	309,1
Se ₈₀ In ₂₀	144,66	0,135	292,3
Se ₉₀ In ₁₀	125,13	0,170	301,1
Se ₉₅ In ₅	114,45	0,198	301,3
Se ₇₀ Te ₃₀	152,07	0,092	315,1
Se ₈₀ Te ₂₀	166,18	0,146	308,9
Se ₈₅ Te ₁₅	114,64	0,094	312,8
Se ₉₀ Te ₁₀	124,14	0,124	308,2
Se ₉₅ Te ₅	167,62	0,085	287,5
As ₁₀ Sb ₁₅ Se ₇₅	229,20	0,679	336,4
As ₂₀ Sb ₁₅ Se ₆₅	268,55	0,277	377,1
As ₂₂ Sb ₁₈ Se ₆₀	279,20	0,238	415,4
As ₂₅ Sb ₁₅ Se ₆₀	273,40	0,201	414,2
As ₃₀ Sb ₁₀ Se ₆₀	274,33	0,230	412,4
As ₃₀ Sb ₁₅ Se ₅₅	283,60	0,234	415,4
As ₃₅ Sb ₅ Se ₆₀	274,51	0,218	408,7
As ₃₅ Sb ₁₅ Se ₅₀	322,66	0,289	416,4

Продолжение табл. 7.1

Вещество	Параметры уравнения		
	a, K	$b, \text{с}^{-1}$	T_0, K
$\text{Ge}_{13}\text{Te}_{82}\text{Sb}_5$	144,28	1,119	383,4
$\text{Ge}_{20}\text{As}_5\text{Se}_{75}$	113,40	0,007	423,1
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{Se}_{70}$	102,88	0,007	446,8
$\text{Se}_{75}\text{S}_{17}\text{Cd}_8$	124,19	0,020	316,1
$\text{Se}_{75}\text{S}_{19}\text{Cd}_6$	137,46	0,023	311,7
$\text{Se}_{75}\text{S}_{21}\text{Cd}_4$	128,52	0,023	312,2
$\text{Se}_{75}\text{S}_{23}\text{Cd}_2$	121,20	0,022	312,3
$\text{Se}_{75}\text{Cd}_{10}\text{In}_{15}$	174,94	0,134	281,3
$\text{Se}_{80}\text{In}_{10}\text{Pb}_{10}$	83,21	0,083	301,0
$\text{Se}_{80}\text{In}_{14}\text{Pb}_6$	151,46	0,086	285,1
$\text{Se}_{80}\text{In}_{18}\text{Pb}_2$	180,98	0,103	283,8
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{20}\text{Ag}_{10}$	174,03	0,126	305,9
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{10}\text{Cu}_{10}$	144,73	0,089	309,4
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{12}\text{Cu}_8$	161,83	0,110	308,8
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{14}\text{Cu}_6$	167,05	0,075	308,5
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{16}\text{Cu}_4$	167,66	0,068	293,0
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{18}\text{Cu}_2$	157,24	0,080	314,5
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{20}\text{Cd}_{10}$	202,41	0,119	308,7
$\text{Se}_{75}\text{Te}_{15}\text{Cd}_{10}$	144,50	0,065	296,1
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{22}\text{Zn}_8$	225,64	0,046	299,6
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{26}\text{Zn}_4$	188,56	0,112	316,9
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{28}\text{Zn}_2$	191,06	0,095	313,6
$\text{Se}_{78,5}\text{Te}_{20}\text{Bi}_{1,5}$	103,83	0,094	326,5
$\text{Se}_{79}\text{Te}_{20}\text{Bi}$	101,42	0,092	325,9
$\text{Se}_{79,5}\text{Te}_{20}\text{Bi}_{0,5}$	102,52	0,095	324,7
$\text{Se}_{79,8}\text{Te}_{20}\text{Bi}_{0,2}$	104,68	0,098	323,5
$\text{Se}_{70}\text{Te}_{15}\text{In}_{15}$	180,24	0,097	314,9
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{10}\text{In}_{10}$	152,83	0,179	306,0
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{12}\text{In}_8$	166,14	0,266	307,2
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{14}\text{In}_6$	107,10	0,090	314,5
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{16}\text{In}_4$	115,24	0,109	314,9
$\text{Se}_{80}\text{Te}_{18}\text{In}_2$	108,64	0,094	316,3
$(\text{Se}_{0,7}\text{Te}_{0,3})_{90}\text{In}_{10}$	118,04	0,088	319,9

Окончание табл. 7.1

Вещество	Параметры уравнения		
	a, K	b, c^{-1}	T_0, K
Te ₅ (In ₁₀ Se ₉₀) ₉₅	151,45	0,060	307,0
Te ₅ (In ₁₅ Se ₈₅) ₉₅	159,67	0,053	306,9
Te ₅ (In ₂₀ Se ₈₀) ₉₅	192,94	0,057	303,5
Te ₅ (In ₂₅ Se ₇₅) ₉₅	161,40	0,054	313,6
Se ₇₀ Te ₂₀ Sb ₁₀	157,26	0,122	323,0
Se _{72,5} Te ₂₀ Sb _{7,5}	297,13	0,594	319,3
Se ₇₇ Te ₁₅ Sb ₈	302,13	0,064	308,3
Se ₇₉ Te ₁₅ Sb ₆	312,87	0,063	300,3
Se ₈₁ Te ₁₅ Sb ₄	368,93	0,099	293,2
Se ₈₃ Te ₁₅ Sb ₂	369,05	0,080	284,7
Se ₇₅ Te ₅ Cd ₁₀ In ₁₀	154,16	0,076	292,5
Se ₇₅ Te ₁₀ Cd ₁₀ In ₅	167,72	0,067	298,0

Таблица 7.2

**Константы кинетического уравнения стеклования
для многокомпонентных неорганических стеклообразующих систем**

Система	Параметры уравнения		
	a, K	b, c^{-1}	T_0, K
10CeO ₂ –90TeO ₂	716,82	0,251	562,3
10Dy ₂ O ₃ –90TeO ₂	817,02	0,290	554,6
10La ₂ O ₃ –90TeO ₂	526,55	0,274	568,6
10Nd ₂ O ₃ –90TeO ₂	616,99	0,214	560,9
10Sm ₂ O ₃ –90TeO ₂	678,73	0,214	557,9
10Yb ₂ O ₃ –90TeO ₂	837,92	0,181	547,1
23K ₂ O–77SiO ₂	605,73	0,462	726,2
80TeO ₂ –20K ₂ O	190,58	0,044	490,1
95TeO ₂ –5K ₂ O	239,57	0,050	533,2
28,18TeO ₂ –71,82P ₂ O ₅	264,56	0,211	542,6
36,15TeO ₂ –63,85P ₂ O ₅	369,22	0,172	528,8
45,72TeO ₂ –54,28P ₂ O ₅	460,92	0,179	518,9
52,55TeO ₂ –47,45P ₂ O ₅	560,32	0,267	513,6
62,80TeO ₂ –37,20P ₂ O ₅	641,08	0,218	503,7
68,40TeO ₂ –31,60P ₂ O ₅	807,27	0,247	486,6
76,49TeO ₂ –23,51P ₂ O ₅	1049,22	0,274	463,7

Окончание табл. 7.2

Система	Параметры уравнения		
	a, K	b, c^{-1}	T_0, K
50TeO ₂ –45V ₂ O ₅ –5K ₂ O	109,61	0,006	473,5
50TeO ₂ –22,5V ₂ O ₅ –27,5Ag ₂ O	272,49	0,106	426,6
50TeO ₂ –25V ₂ O ₅ –25Ag ₂ O	169,84	0,037	443,4
50TeO ₂ –27,5V ₂ O ₅ –22,5Ag ₂ O	171,82	0,079	456,1
50TeO ₂ –30V ₂ O ₅ –20Ag ₂ O	148,31	0,042	458,4
46SiO ₂ –45,32PbO–5,62K ₂ O–2,5Na ₂ O– –0,56R ₂ O ₃	512,17	0,087	642,6

Таблица 7.3

**Константы кинетического уравнения стеклования органических
стеклообразующих веществ**

Вещество	Параметры уравнения			
	a, K	b, c^{-1}	T_0, K	
Этиленгликоль	67,13	0,817	146,7	
Глицерол	135,32	0,660	172,4	
Сорбитол	82,71	0,417	259,2	
Поливинилхлорид	163,52	0,553	335,3	
Поливинилацетат	231,45	6,586	290,5	
Полиизопрен	115,88	0,780	194,4	
Поликарбонат	46,45	0,018	414,6	
Полистирол	452,15	1,606	294,3	
Полиметилметакрилат	276,48	0,392	314,6	
Поли-5-этилрезорцинофталат	375,86	2,920	372,0	
Эпоксид	133,86	2,335	354,1	
Дихлорциклопропанированный 1,2-СПБ	0 %	107,08	0,144	240,7
	25,1 %	92,01	0,184	259,8
	41,1 %	113,77	0,154	274,3
	68,3 %	180,29	0,776	286,7
	83,2 %	280,62	0,417	289,3
Бромированный 1,2-СПБ	0 %	144,20	0,236	238,6
	23,3 %	149,50	0,241	250,2
	35,3 %	186,39	0,274	254,5
	50,0 %	182,30	0,234	274,5
	77,6 %	245,24	0,162	288,7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преимственность структур при любых рекристаллизационных процессах интуитивно очевидна, и её обычно рассматривают лишь как второстепенную качественную закономерность, природа которой определяется спецификой конкретного процесса. Между тем, относительная вероятность протекания кристаллизационного или рекристаллизационного процесса соразмерна кристаллохимическому приоритету структуры продукта этого процесса. Низкий кристаллохимический приоритет фёдоровской группы указывает на низкую «кристаллохимическую целесообразность» соответствующей структуры, поэтому её воплощение в реальном кристалле возможно лишь при условии термодинамической стабильности образующейся фазы.

Обобщая представленные выше результаты, можно сформулировать следующее *правило регуляризации химической структуры*: изменение регулярности структуры вещества, вызванное изменением термодинамических условий его образования или существования в границах области устойчивости либо вариацией его атомного состава, ведёт к соразмерным изменениям его структурно-чувствительных свойств, обратимым в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Такая формулировка учитывает универсальность явления структурной преимственности, одновременно акцентируя внимание на регулярности структуры как фундаментальном факторе стабильности кристаллической фазы.

Особое практическое значение имеет эффект индуцированной структурной регуляризации: силовые поля изменяют регулярность строения вещества на микроструктурном и (или) мезоструктурном уровне. Вследствие этого поведение одной и той же реакционной смеси в инвариантных термобарических условиях в силовом поле и вне поля может различаться коренным образом, благодаря чему возможен динамический контроль химических реакций – управление их протеканием посредством силовых полей.

Динамический контроль реакций следует расценивать как разновидность термодинамического контроля, т. е. как путь управления химическим равновесием. Поскольку индуцированная регуляризация структуры конденсированных компонентов реакционной смеси обуславливает качественные изменения этих компонентов, в конечном итоге воздействием силового поля предопределяется изменение состава, отвечающего химическому равновесию реакционной смеси. Существенно, что точка химического равновесия на оси концентраций или температур может не только сместиться, но и исчезнуть либо возникнуть, так что процессы, протекающие в данной реакционной смеси, под действием силового поля могут измениться не только количественно, но и качественно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свиридов, В. В. Фотохимия и радиационная химия твёрдых неорганических веществ / В. В. Свиридов. – Минск : Высш. шк., 1964. – 390 с.
2. Кравченко, Е. С. Процессы фазообразования при синтезе электрон-ионных проводников $\text{Sr}_4\text{Ni}_{1,8}\text{Me}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_x$ (Me – Mo, Ta, Nb) / Е. С. Кравченко, В. В. Паньков, Л. В. Махнач // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2015. – № 1. – С. 41–46.
3. Свиридов, В. В. Новые направления синтеза неорганических твёрдых веществ / В. В. Свиридов // Сорос. образоват. журн. – 1997. – № 12. – С. 34–40.
4. Diaryliodonium as a double σ -hole donor: the dichotomy of thiocyanate halogen bonding provides divergent solid state arylation by diaryliodonium cations / N. S. Soldatova [et al.] // Organic Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 7, No. 16. – P. 2230–2242.
5. Dunitz, J. Disappearing polymorphs / J. Dunitz, J. Bernstein // Accounts of chemical research. – 1995. – Vol. 28, No. 4. – P. 193–200.
6. Зайцев, А. В. Закономерности полей структуры двухфазных однонаправленно армированных волокнистых композитов / А. В. Зайцев, А. В. Лукин, Н. В. Трефилов // Вестн. Перм. нац. политехн. ун-та. Механика. – 2003. – № 11. – С. 29–37.
7. Продан, Е. А. Топохимия кристаллов / Е. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1990. – 245 с.
8. Лесникович, А. И. Исследования в области химической инженерии и коллоидной химии / А. И. Лесникович // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2003. – № 4. – С. 5–25.
9. Боднар, И. В. Выращивание и свойства монокристаллов MnIn_2S_4 / И. В. Боднар // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, No. 6. – С. 896–901.
10. Боднар, И. В. Анизотропия теплового расширения монокристаллов CuIn_5Se_8 двух структурных модификаций / И. В. Боднар // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50, № 5. – С. 577–581.

11. Твёрдофазный синтез смешанного молибден-ванадиевого оксида тубулярной морфологии / А. А. Барабошина [и др.] // Хим. физика. – 2016. – Т. 35, № 2. – С. 28–33.
12. Паньков, В. В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов / В. В. Паньков // Вестн. БГУ. Сер. 2: Химия. Биология. География. – 2007. – № 2. – С. 3–13.
13. Кулак, А. И. Электрохимия полупроводниковых гетероструктур / А. И. Кулак. – Минск : Университетское, 1986. – 191 с.
14. Башкиров, Л. А. Механизм и кинетика образования ферритов / Л. А. Башкиров, В. В. Паньков. – Минск : Наука и техника, 1988. – 262 с.
15. Павлечко, Е. В. Экспериментальное исследование и прогнозирование физико-химических свойств низкотемпературных ионных жидкостей / Е. В. Павлечко // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2008. – Вып. 3. – С. 447–466.
16. Thakur, T. S. Crystal structure and prediction / T. S. Thakur, R. Dubey, G. R. Desiraju // Annual Review of Physical Chemistry. – 2015. – Vol. 66, No. 1. – P. 21–42.
17. Мечковский, Л. А. Химическая термодинамика : курс лекций : в 2 ч. / Л. А. Мечковский, А. В. Блохин. – Минск : Изд-во БГУ, 2010. – Ч. 1. Феноменологическая термодинамика. Основные понятия, фазовые равновесия. – 141 с.
18. Кабо, Г. Я. Термодинамика и равновесия стереоизомеров / Г. Я. Кабо, Г. Н. Роганов, М. Л. Френкель. – Минск : Университетское, 1986. – 224 с.
19. 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.
20. Nangia, A. Conformational polymorphism in organic crystals / A. Nangia // Accounts of chemical research. – 2008. – Vol. 41, No. 5. – P. 595–604.
21. Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol / V. Štejfa [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2019. – Vol. 131, No. 1. – P. 524–543.
22. Morphology of the metallic tin allotropic transformation / M. Faur [et al.] // Universitatea Politehnica din București. Buletin Stiintific. Ser. B. – 2010. – Vol. 72, No. 3. – P. 203–210.
23. Дикий, В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C₆₀ и C₇₀ / В. В. Дикий, Г. Я. Кабо // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 2. – С. 107–117.

24. Paulechka, E. Calorimetric study of polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate / E. Paulechka, T. Levitskaya, A. V. Blokhin // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – Vol. 102, No. 1. – P. 211–218.

25. Каратаева, Т. П. Основы кристаллохимии / Т. П. Каратаева. – Минск : БГУ, 2001. – 225 с.

26. Воробьёва, Т. Н. Прикладная химия твёрдого тела: материалы и процессы твёрдотельной электроники / Т. Н. Воробьёва. – Минск : БГУ, 2002. – 132 с.

27. Royer, M. L. Recherches experimentales sur l'epitaxie on orientation mutuelle des cristaux d'especes differentes / M. L. Royer // *Bulletin de la Société Française de minéralogie et de cristallographie*. – 1928. – Vol. 51, No. 1-2. – P. 1–157.

28. Данков, П. Д. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия / П. Д. Данков // *Изв. сектора физ.-хим. анализа*. – 1943. – Т. 16, № 1. – С. 82–95.

29. Лесникович, А. И. Физико-химическое исследование некоторых дисперсных гидроксидов, оксидов и металлов / А. И. Лесникович // *Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем : тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко / Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т общ. и неорган. химии, Белорус. гос. ун-т, Науч. исслед. ин-т физ.-хим. проблем*. – Минск, 2000. – С. 138–143.

30. Свиридов, В. В. Процессы формирования ультрадисперсного серебра в химических реакциях различного типа / В. В. Свиридов, Г. А. Браницкий // *Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем : тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения акад. Н. Ф. Ермоленко / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]*. – Минск, 2000. – С. 153–165.

31. Урусов, В. С. Принцип минимума структурной диссимметризации и его нарушение редкими новыми минералами / В. С. Урусов // *Докл. РАН*. – 2002. – Т. 386, № 3. – С. 379–383.

32. Филатов, С. К. Обобщённая концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры / С. К. Филатов // *Кристаллография*. – 2011. – Т. 56, No. 6. – С. 1019–1028.

33. Филатов, С. К. Общая кристаллохимия / С. К. Филатов, С. В. Кривовичев, Р. С. Бубнова. – СПб. : С.-Петербург. гос. ун-т, 2018. – 277 с.

34. Урусов, В. С. Теорема дисторсии и взаимозависимость длин связи в координационном полиэдре / В. С. Урусов, И. П. Орлов // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов : сб. науч. ст. / Казан. ун-т. – Казань, 1997. – С. 3–12.

35. Урусов, В. С. Правила чётности и дисторсии координационных полиэдров в неорганической кристаллохимии / В. С. Урусов // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № 1. – С. 94–110.

36. Китайгородский, А. И. Органическая кристаллохимия / А. И. Китайгородский – М. : Изд-во АН СССР, 1955. – 558 с.

37. Урусов, В. С. Естественный отбор минеральных видов / В. С. Урусов // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 2010. – Т. 139, № 1. – С. 89–110.

38. Олейников, Н. Н. Эффект топохимической памяти: природа и роль в синтезе твердофазных веществ и материалов / Н. Н. Олейников // Рос. хим. журн. – 1995. – Т. 39, № 2. – С. 85–94.

39. Особенности упаковки катионов в кристаллических формах иодида 18-краун-6-содержащего стирилового красителя и осуществимость в них твердофазной реакции $[2 + 2]$ -автофотоциклоприсоединения / Л. Г. Кузьмина [и др.] // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, № S2 (Приложение 2). – С. 308–319.

40. Проявление эффекта топохимической памяти в реакции образования гексаферрита бария / Ф. А. Куликов [и др.] // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 11. – С. 1398–1400.

41. Жидкокристаллические структуры в водно-солевых растворах сульфоацетата целлюлозы / Д. Д. Гриншпан [и др.] // Избр. науч. тр. Белорус. гос. ун-та. : 7 т. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. В. Свиридов (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2001. – Т. 5. Химия. – С. 499–505.

42. Блохин, А. В. Термодинамические свойства целлюлозы различной структуры в интервале температур 5–370 К / А. В. Блохин, М. В. Шишонок, О. В. Войткевич // Журн. приклад. химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 316–322.

43. Термодинамическое подобие многослойных конических нанотрубок и графита / Г. Я. Кабо [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. / Бел. гос. ун-т, НИИ физ.-хим. проблем. – Минск, 2015. – Вып. 11. – С. 60–67.

44. Magnetic resonance anisotropy in CeB₆: an entangled state of the art / A. V. Semenov [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, Iss. 39196. – P. 1–8.

45. Магнитные характеристики соединений $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и их анализ с учётом данных по низкотемпературной теплоёмкости / А. В. Петров [и др.] // *Материалы и структуры современной электроники* : сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2014. – С. 216–219.
46. Моргунов, Р. Б. Магнитопластичность и магнитная память в диамагнитных твёрдых телах / Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко // *Журн. эксперимент. и теорет. физики*. – 2009. – Т. 136, № 3. – С. 505–515.
47. Получение сульфата калия взаимодействием хлорида калия и сульфата кальция / И. И. Гончарик [и др.] // *Изв. НАНБ. Сер. хим. наук*. – 2017. – № 3. – С. 98–103.
48. Фотокаталитическое активирование гипсовых цементов / Е. Н. Крутько [и др.] // *Журн. приклад. химии*. – 2017. – Т. 90, № 1. – С. 51–57.
49. Воробьёва, Т. Н. Процессы сплавообразования при совместном осаждении металлов из растворов / Т. Н. Воробьёва // *Химия новых материалов и биологически активных веществ*. – Минск : Изд-во БГУ, 2016. – С. 53–77.
50. Свиридов, Д. В. Фотохимический, сольвотермический и сонохимический синтез нано- и мезоструктурных материалов / Д. В. Свиридов // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2: Химия. Биология. География*. – 2011. – № 3. – С. 12–15.
51. Свиридов, Д. В. Сонохимическая пассивация алюминия и алюминиевых сплавов / Д. В. Свиридов, Д. Г. Щукин, Т. В. Свиридова // *Свиридовские чтения* : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О. А. Ивашкевич [и др.]. – Минск, 2010. – Вып. 6. – С. 37–40.
52. Войтеховский, Ю. Л. О принципе диссимметрии П. Кюри / Ю. Л. Войтеховский // *Зап. Рос. минерал. о-ва*. – 2019. – Т. 148, № 3. – С. 118–129.
53. Матысина, З. А. Порядки различного типа в кристаллах / З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур. – Днепропетровск : Наука и образование, 2005. – 520 с.
54. The influence of electric field in chemical reactions / С. А. Mead [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 1977. – Vol. 18, № 12. – P. 1063–1064.
55. Nanoscale lubrication of ionic surfaces controlled via a strong electric field / Е. А. Strelcov [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, Iss. 8049. – P. 1–5.
56. Selwood, P. W. Magnetism and catalysis / P. W. Selwood // *Chem. Rev.* – 1946. – Vol. 38, № 1. – P. 41–82.

57. Киргинцев, А. Н. О физико-химических изменениях в воде и растворах под действием магнитного поля / А. Н. Киргинцев, В. М. Соколов // Журн. физ. химии. – 1966. – Т. 40, № 9. – С. 2053–2059.
58. Коновалов, А. И. Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах / А. И. Коновалов // Вестн. РАН. – 2013. – Т. 83, № 12. – С. 1076–1082.
59. Теоретические предпосылки влияния магнитного поля на физико-химические процессы / Н. П. Горленко [и др.] // Вестн. Том. гос. архитектур.-строит. ун-та. – 2015. – № 3 (50). – С. 134–150.
60. Термодинамический анализ магнитоэластических эффектов в «немагнитных» металлах / Р. Б. Моргунов [и др.] // Тр. ВИАМ. – 2018. – № 12 (72). – С. 79–87.
61. Свиридов, В. В. Нанодисперсные металлы, формируемые в реакциях химического восстановления в водной среде / В. В. Свиридов, Г. П. Шевченко // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 56–73.
62. Бучаченко, А. Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. – Новосибирск : Наука, 1978. – 296 с.
63. Салихов, К. М. Лекции по спиновой химии / К. М. Салихов. – Казань : УНИПРЕСС, 2000. – 152 с.
64. Кондратьев, В. Н. Химические процессы в газах / В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. – М. : Наука, 1981. – 264 с.
65. Пивняк, Г. Г. Фазовые превращения в каменных углях при воздействии слабых электрических и магнитных полей / Г. Г. Пивняк, В. В. Соболев, А. О. Филиппов // Науч. вестн. Нац. гор. ун-та. – 2012. – № 5. – С. 43–49.
66. Барышев, М. Г. Влияние низкочастотного электромагнитного поля на биохимические системы / М. Г. Барышев, Г. И. Касьянов, С. С. Джимак // Изв. ВУЗов. Пищевая технология. – 2007. – № 3. – С. 44–48.
67. Бучаченко, А. Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов. – Новосибирск : Наука, 1978. – 296 с.
68. Комаров, В. С. Влияние магнитного поля на структурные параметры гидроксида алюминия / В. С. Комаров, А. И. Ратько, С. В. Бесараб // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2011. – № 3. – С. 37–40.
69. Можейко, Ф. Ф. Обогащение желваковой фосфоритовой руды, добытой на доразведочных участках Мстиславльского месторож-

дения / Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, И. И. Гончарик // Гор. механика и машиностроение. – 2015. – № 4. – С. 64–71.

70. Новиков, В. В. Комбинированное действие слабых постоянного и переменного низкочастотного магнитных полей на реакции в водных растворах аминокислот / В. В. Новиков, М. Н. Жадин // Биофизика. – 1994. – Т. 39, № 1. – С. 45–49.

71. Tammann, G. Kristallisieren und Schmelzen / G. Tammann. – Leipzig : Johann Ambrosius Barth, 1903. – 348 S.

72. Скрипов, В. П. Фазовые переходы «кристалл – жидкость – пар» / В. П. Скрипов, М. З. Файзуллин. – М. : Физматлит, 2003. – 160 с.

73. Федоров, П. П. Парадокс Таммана и аморфизация веществ под давлением / П. П. Федоров // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 1. – С. 117–121.

74. Федоров, П. П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния / П. П. Федоров // Журн. неорганич. химии. – 2010. – Т. 55, № 11. – С. 1825–1844.

75. Heat capacity of ionic liquids: experimental determination and correlations with molar volume / Y. U. Paulechka [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2010. – Vol. 55, No. 8. – P. 2719–2724.

76. Anderson, O. L. Grüneisen ratio for the last 30 years / O. L. Anderson // Geophysical Journal International. – 2000. – Vol. 143, No. 2. – P. 279–294.

77. Bijl, D. Thermal expansion of simple solids at low temperatures and Grüneisen's law / D. Bijl, H. Pullan // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Ser. 7. – 1954. – Vol. 45, Iss. 362. – P. 290–294.

78. Прекул, А. Ф. Закон Грюнайзена и особенности электронных возбуждений в кристаллах / А. Ф. Прекул, Н. И. Щеголихина, С. М. Подгорных // Физика низких температур. – 2009. – Т. 35, № 7. – С. 683–686.

79. Гусаков, Г. А. Влияние примеси азота на параметры основной полосы комбинационного рассеяния монокристаллов алмаза / Г. А. Гусаков, М. П. Самцов, Е. С. Воропай // Журн. приклад. спектроскопии. – 2018. – Т. 85, № 2. – С. 262–270.

80. Шелест, В. В. Связь калориметрических коэффициентов с комплексным ангармонизмом и их роль в термодинамике устойчивости равновесного фазового состояния системы / В. В. Шелест, А. В. Христов // Физика и техника высоких давлений. – 2019. – Т. 29, № 4. – С. 73–96.

81. Correlations in quantum thermodynamics: Heat, work, and entropy production / S. Alipour [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6, No. 1. – P. 35568-1–35568-14.

82. Manzhelii, V. G. Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals. / V. G. Manzhelii. – New York : Begell House Inc., 1999. – 316 p.
83. Giaque, W. F. The heat capacity and entropy of nitrogen / W. F. Giaque, J. O. Clayton // Journal of the American Chemical Society. – 1933. – Vol. 55, No. 12. – P. 4875–4889.
84. Heberlein, D. C. Thermal expansion and isothermal compressibility of solid nitrogen and methane / D. C. Heberlein // Sagwan Press. – 2018. – P. 80.
85. Бодряков, В. Ю. Совместный анализ теплоемкости и теплового расширения твердой ртути / В. Ю. Бодряков, Ю. Н. Бабицев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1240–1244.
86. Бодряков, В. Ю. О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости кристалла аргона / В. Ю. Бодряков // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 11. – С. 2279–2285.
87. Бодряков, В. Ю. Корреляция коэффициента теплового расширения и теплоемкости кристалла криптона аргона / В. Ю. Бодряков // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 85, № 3. – С. 65–68.
88. Бодряков, В. Ю. О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоёмкости кристалла ксенона / В. Ю. Бодряков // Неорганич. материалы. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 213–217.
89. Gupta, N. P. Thermal Expansion and Compressibility of Solid Neon and Xenon / N. P. Gupta, B. Dayal // Physica Status Solidi (b). – 1967. – Vol. 21, No. 2. – P. 661–664.
90. Mith, B. L. Optical Determination of the Compressibility of Solid Argon / B. L. Mith, C. J. Pings // The Journal of Chemical Physics. – 1963. – Vol. 38, No. 4. – P. 825–827.
91. Urvas, A. O. The compressibility of krypton, argon, and other noble gas solids / A. O. Urvas, D. L. Losee, R. O. Simmons // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1967. – Vol. 28, No. 11. – P. 2269–2281.
92. Каган, В. Ф. Основы теории поверхностей / В. Ф. Каган. – М.–Л. : ГИТТЛ, 1947. – Ч. 1. – 521 с. ; Ч. 2. – 408 с.
93. Фрейман, Ю. А. Влияние давления на отрицательное тепловое расширение твердого метана / Ю. А. Фрейман, В. В. Венгеровский, А. Ф. Гончаров // Физика низких температур. – 2020. – Т. 46, № S 2. – С. 219–223.
94. Putten, D. The phase diagram of the solid methane / D. Putten, K. Prins // International Journal of Thermophysics. – 1989. – Vol. 10, No. 6. – P. 1205–1212.
95. Ehrenfest, P. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodyn-

amischen Potenziales / P. Ehrenfest // Proc. Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. – 1933. – Vol. 36, No. 2. – P. 153–159.

96. Новиков, И. И. Фазовые переходы и критические точки между твёрдотельными фазами / И. И. Новиков. – М. : Наука, 2008. – 162 с.

97. Ролов, Б. Н. Размытые фазовые переходы / Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич. – Ростов : Изд-во РГУ, 1983. – 320 с.

98. Магомедов, М. Н. О различных видах фазовых переходов / М. Н. Магомедов // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 9. – С. 1716–1718.

99. Халдояниди, К. А. Структурные особенности твердых фаз и топология фазовых диаграмм / К. А. Халдояниди // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, № 1. – С. 139–154.

100. Dobbs, E. Helium Three / E. Dobbs. – Oxford : Oxford University Press, 2000. – 1088 p.

101. A direct measurement of the minimum in the melting curve of He / C. Le Pair [et al.] // Physica. – 1963. – Vol. 29, No. 6. – P. 755–756.

102. Тонков, Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении / Е. Ю. Тонков. – М. : Наука, 1983. – 280 с.

103. Кузнецов, Л. М. p – T диаграмма закиси-окиси марганца Mn_3O_4 и кристаллическая структура фазы высокого давления δ - Mn_3O_4 / Л. М. Кузнецов, А. Н. Цвигунов, К. П. Бурдина // Геохимия. – 1979. – № 2. – С. 254–260.

104. Raman spectra and reentrant phase diagram of malononitrile $CH_2(CN)_2$ / M. Krauzman [et al] // Journal de Physique. – 1983. – Vol. 44, No. 7. – P. 849–858.

105. Samara, G. Pressure-induced low-temperature transitions in TMMC / G. Samara, P. Peercy, B. Morosin // Solid State Communications. – 1973. – Vol. 13, No. 9. – P. 1525–1529.

106. Tonkov, E. Yu. Phase transformations of elements under high pressure / E. Yu. Tonkov, E. G. Ponyatovsky. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2005. – Vol. 4. – 392 p. – (Advances in Metallic Alloys).

107. Martinez-Canales, M. Lindemann criterion and the anomalous melting curve of sodium / M. Martinez-Canales, A. Bergara // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – Vol. 69, № 9. – P. 2151–2154.

108. Brazhkin, V. V. High-pressure phase transformations in liquids and amorphous solids / V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2003. – Vol. 15, № 36. – P. 6059–6084.

109. Бродский, А. И. Химия изотопов / А. И. Бродский. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 595 с.

110. Екайкин, А. А. Стабильные изотопы воды в гляциологии и палеогеографии / А. А. Екайкин. – СПб. : Арктич. и Антарктич. науч.-исслед. ин-т, 2016. – 69 с.

111. D/H fractionation during the sublimation of water ice / C. Lécuyer [et al.] // *Icarus*. – 2017. – Vol. 285, No. 1. – P. 1–7.

112. Аджиев, М. Э. Явление криогенного концентрирования тяжёлой воды / М. Э. Аджиев // *Материалы гляциол. исслед.* – 1989. – Т. 65, № 1. – С. 65–69.

113. Бузин, В. А. Зажоры и заторы льда на реках России / В. А. Бузин. – СПб. : Гос. гидрол. ин-т, 2016. – 242 с.

114. Блохин, А. В. Энергетические состояния молекул в пластических кристаллах органических веществ / А. В. Блохин // *Сб. ст. / БГУ.* – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 200–229.

115. Colossal barocaloric effects near room temperature in plastic crystals of neopentylglycol / P. Lloveras [et al.] // *Nature Communications*. – 2019. – Vol. 10, No. 1. – P. 1803-1–1803-7.

116. Thermodynamic properties of adamantane and the energy states of molecules in plastic crystals for some cage hydrocarbons / G. J. Kabo [et al.] // *Thermochim. Acta*. – 2000. – Vol. 345, No. 1/3. – P. 125–133.

117. Фазовые переходы и кристаллическая структура 1-адамantanола / М. Б. Черепенников [и др.] // *Изв. НАНБ. Сер. хим. наук.* – 2001. – № 2. – С. 43–46.

118. Водородная связь в пластических кристаллах адамантанолов и термодинамические параметры их фазовых переходов / М. Б. Черепенников [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2003. – Т. 77, № 3. – С. 430–435.

119. Organic plastic crystals: recent advances / J. Pringle [et al.] // *J. Mat. Chem.* – 2010. – Vol. 20, No. 10. – P. 2056–2062.

120. Кабо, Г. Я. Термодинамика твердофазных переходов и плавления некоторых производных циклогексана и циклопентана / Г. Я. Кабо, А. А. Козыро, А. В. Блохин // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ / Белорус. гос. ун-т, Науч.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем.* – Минск, 1998. – С. 237–254.

121. Solid phase transitions of the cyclohexane derivatives and the model of energy states of molecules in plastic crystals / G. J. Kabo [et al.] // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Sect. A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 1999. – Vol. 326. – P. 333–355.

122. Bazyleva, A. B. On energy models of orientational disorder of molecules in plastic crystals / A. B. Bazyleva, G. J. Kabo, A. V. Blokhin // *Physica B: Condensed matter*. – 2006. – Vol. 383, No. 2. – P. 243–252.

123. Liu, N.-I. Effect of pressure on molecular rotation in solid adamantane / N.-I. Liu, J. Jonas // *Chem. Phys. Lett.* – 1972. – Vol. 14, No. 5. – P. 555–558.

124. Westrum, E. The thermophysical properties of three globular molecules / E. Westrum // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1961. – Vol. 18, No. 1. – P. 83–85.

125. Vakili-Nezhaad, G. Thermodynamic properties of diamondoids / G. Vakili-Nezhaad, ed. G. Mansoori [et al.] // *Molecular building blocks for nanotechnology*. – New York : Springer, 2007. – Vol. 109. – P. 7–28.

126. Westrum, E. Ordering transitions in symmetrical molecules / E. Westrum // *Pure & Appl. Chem.* – 1961. – Vol. 2, No. 1/2. – P. 241–249.

127. Thermodynamic properties of 1-aminoadamantane / A. Bazyleva [et al.] // *Journ. Chem. Thermodynamics*. – 2008. – Vol. 40, No. 4. – P. 509–522.

128. Трейвус, Е. Б. Термодинамические свойства пересыщенных водно-солевых растворов (обзор) / Е. Б. Трейвус // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7*. – 2005. – № 2. – С. 3–12.

129. Хамский, Е. В. Пересыщенные растворы / Е. В. Хамский. – СПб. : Наука, 1975. – 100 с.

130. Хамский, Е. В. Кристаллизация в химической промышленности / Е. В. Хамский. – М. : Химия, 1979. – 343 с.

131. Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов / Е. В. Хамский. – Л. : Наука, 1967. – 150 с.

132. Горбачев, С. В. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов / С. В. Горбачев, А. В. Шлыков // *Журн. физ. химии*. – 1955. – Т. 29, № 8. – С. 1396–1403.

133. 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.

134. Агалямова, Э. Н. Кристаллическая структура полиморфных и политипных модификаций карбида кремния : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Э. Н. Агалямова ; Челябинский гос. ун-т. – Челябинск, 2011. – 121 с.

135. Макагонов, Е. П. Структура сростков минеральных индивидов (симметрия, соподчинение, классификация, свойства) : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 04.00.20 / Е. П. Макагонов ; УНЦ АН СССР. – Свердловск, 1983. – 229 с.

136. Евзикова, Н. З. Поисковая кристалломорфология / Н. З. Евзикова. – М. : Недра, 1984. – 143 с.

137. Попов, В. А. Концентрически-зональный агрегат редкоземельных минералов в полевошпатовом пегматите // Минералогия. – 2019. – Т. 5, № 1. – С. 24–28.

138. Минералого-геохимическое обоснование переработки лежалых песков / А. И. Ханчук [и др.] // Вестн. Камчат. регион. учеб.-науч. центра. Науки о Земле. – 2012. – Т. 19, № 1. – С. 22–40.

139. Азимов, П. Я. Уникальный ортопироксен-кианитовый парагенезис в гранулитах Центрально-Кольской области (Кольский полуостров) / П. Я. Азимов, Д. В. Доливо-Добровольский, М. В. Морозов // Докл. Акад. наук. – 2003. – Т. 391, № 3. – С. 373–377.

140. Гребенкин, Н. А. Петрологическая характеристика монцогранитов и граносиенитов / Н. А. Гребенкин, В. В. Сучков // Зап. Гор. ин-та. – 2008. – Т. 174. – С. 20–22.

141. Таусон, В. Л. Эндокриптия: современное содержание понятия и методы исследования / В. Л. Таусон // Геохимия. – 1999. – Т. 37, № 6. – С. 665–668.

142. Алексеев, В. И. Структурно-химическая неоднородность природных кристаллов / В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 2012. – Т. 141, № 1. – С. 3–21.

143. Bedini, R. Distribution of incompatible trace elements between the constituents of spinel peridotite xenoliths / R. Bedini, J.-L. Bodinier // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – Vol. 63, No. 22. – P. 3883–3900.

144. Акимов, В. В. Концентрирование микроэлементов блочными и микрозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения / В. В. Акимов, В. Л. Таусон // Геохимия. – 2003. – № 11. – С. 1201–1210.

145. Hiraga, T. Chemistry of grain boundaries in mantle rocks / T. Hiraga, I. M. Anderson, D. L. Kohlstedt // *American Mineralogist*. – 2003. – Vol. 88, No. 7. – P. 1015–1019.

146. Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах / В. Л. Таусон [и др.] // Геология и геофизика. – 2013. – Т. 54, № 5. – С. 687–706.

147. Филатов, С. К. Симметричная статистика минеральных видов в различных термодинамических обстановках / С. К. Филатов // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 2019. – Т. 148, № 3. – С. 1–13.

148. Урусов, В. С. «Пустые» и редкие пространственные группы в структурной минералогии / В. С. Урусов, Т. Н. Надежина // Вестн. МГУ. Сер. 4: Геология. – 2006. – № 5. – С. 52–60.

149. Урусов, В. С. Частотное распределение и «селекция» пространственных групп в неорганической кристаллохимии / В. С. Урусов, Т. Н. Надежина // Журн. структур. химии. – 2009. – Т. 50, № 7 (Приложение). – С. 26–43.

150. Baur, W. H. Comparing the frequencies of falsely assigned space groups with their general population / W. H. Baur, D. Kassner // Acta Crystallographica. Sect. B: Structural science. – 1992. – Vol. 48, No. 4. – P. 356–369.

151. Harlow, R. L. Troublesome crystal structures: prevention, detection, and resolution / R. L. Harlow // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 1996. – Vol. 101, No. 3. – P. 327–339. 152. Галиулин, Р. В. Кристаллографическая геометрия / Р. В. Галиулин. – М. : URSS, 2009. – 136 с.

153. Войтеховский, Ю. Л. Основная теорема кристаллографии / Ю. Л. Войтеховский // Математические исследования в естественных науках : тр. XVI Всерос. науч. шк., Апатиты, 22 окт. 2019 г. / Федер. исслед. центр «Кольск. науч. центр Рос. акад. наук». – Апатиты, 2019. – С. 34–43.

154. Shmueli, U. Introduction to Crystallographic Statistics / U. Shmueli, G. H. Weiss. – Oxford : Oxford University Press, 1995. – 184 p.

155. Иванов, В. В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ / В. В. Иванов. – Ростов : Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.

156. Урусов, В. С. Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек / В. С. Урусов // Вестн. МГУ. Сер. 4: Геология. – 1991. – № 4. – С. 3–19.

157. Сомов, Н. В. О запрещённых позициях в кристаллическом пространстве / Н. В. Сомов, Е. В. Чупрунов // Кристаллография. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 353–357.

158. Овчинников, В. Е. Алгоритм вывода формул структурного фактора из операторов симметрии / В. Е. Овчинников, Л. П. Соловьёва // Журн. структур. химии. – 1981. – Т. 22, № 6. – С. 24–31.

159. Лорд, Э. Э. Число порождающих элементов пространственной группы кристалла / Э. Э. Лорд, А. М. Банару // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. – 2012. – Т. 53, № 2. – С. 81–91.

160. Banaru, A. M. A minimal generating set of intermediate-symmetry Fedorov groups / A. M. Banaru // Crystallography Reports. – 2019. – Vol. 64, No. 2. – P. 201–204.

161. Банару, А. М. Информационная энтропия фёдоровских групп / А. М. Банару // Урал. геол. журн. – 2018. – № 3 (123). – С. 84–88.
162. Costa, F. Fatores que influenciam a formação da fase β - PbO_2 / F. Costa, L. da Silva // Química Nova. – 2012. – Vol. 35, No. 5. – P. 962–967.
163. Включения в алмазе и алмазоносные породы / В. К. Гаранин [и др.]. – М. : МГУ, 1991. – 240 с.
164. Wang, W. Formation of diamond with mineral inclusions of 'mixed' eclogite and peridotite paragenesis / W. Wang // Earth and Planetary Science Letters. – 1998. – Vol. 160, No. 3-4. – P. 831–843.
165. Шур, М. Ю. Омфацитовый парадокс в перидотитах мантии / М. Ю. Шур, А. Л. Перчук // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56, № 11. – С. 1987–1999.
166. Лодочников, В. Н. Главнейшие пороодообразующие минералы / В. Н. Лодочников. – М. : Недра, 1974. – 248 с.
167. Казанцева, Т. Т. О реабилитации правила полярности В. Н. Лодочникова / Т. Т. Казанцева // Геол. сб. – 2006. – № 5. – С. 204–206.
168. Плюснина, Л. П. Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в геологических системах / Л. П. Плюснина // Вестн. Дальневост. отд-ния РАН. – 2007. – № 2. – С. 117–122.
169. Hem, J. D. Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides / J. D. Hem, C. J. Lind // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – Vol. 47, No. 11. – P. 2037–2046.
170. Григорьев, Н. А. Введение в минералогическую геохимию / Н. А. Григорьев. – Екатеринбург : УрО РАН, 1999. – 302 с.
171. Юдович, Я. Э. Геохимия марганца / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – М. – Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 539 с.
172. Motooka, L. Effect of dry grinding on the structure of sodium tetrametaphosphates / L. Motooka, G. Hashizume, M. Kobayashi // Kogyo Kagaku Zasshi. – 1968. – Vol. 71, No. 9. – P. 1412–1416.
173. Kozin, L. F. Mercury Handbook / L. F. Kozin, S. C. Hansen. – London : The Royal Society of Chemistry, 2013. – 334 p.
174. Продан, Е. А. Закономерности топохимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. – Минск : Наука и техника, 1976. – 264 с.
175. Русанов, А. И. Открытие эффекта знака деформации в явлениях коррозии под напряжением / А. И. Русанов, Н. Б. Урьев, П. В. Ерюкин // Докл. Акад. наук. – 2004. – Т. 395, № 3. – С. 364–366.
176. Литвин, Ю. А. Магматическая эволюция вещества нижней мантии земли: стишовитовый парадокс и происхождение сверхглу-

бинных алмазов / Ю. А. Литвин, А. В. Спивак, Л. С. Дубровинский // Геохимия. – 2016. – № 11. – С. 970–983.

177. Litvin, Yu. A. Genesis of Diamonds and Associated Phases / Yu. A. Litvin. – Cham, Switzerland : Springer Mineralogy, 2017. – 137 p.

178. Kanzaki, M. Ortho/clinoenstatite transition / M. Kanzaki // Physics and Chemistry of Minerals. – 1991. – Vol. 17, No. 8. – P. 726–730.

179. Яглов, В. Н. Термическое разложение кристаллогидрата $\text{SrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / В. Н. Яглов, А. И. Волков, Г. И. Новиков // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22, № 1. – С. 37–40.

180. Горелова, Л. А. Кристаллохимия ряда природных и синтетических боросиликатов и силикатов бария и кальция : дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 25.00.05 / Л. А. Горелова ; С.-Петерб. гос. ун-т. – СПб., 2017. – 128 с.

181. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа / В. В. Бутов [и др.] // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 3. – С. 280–307.

182. Кустов, Л. М. Строение и периодичность свойств металл-органических каркасов / Л. М. Кустов, А. И. Куделин, В. И. Исаев // Журн. физ. химии. – 2019. – Т. 93, № 12. – С. 1763–1772.

183. Yaghi, O. M. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks / O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2019. – 536 p.

184. Smaalen, van S. Incommensurate Crystallography. IUCr Monographs on Crystallography, No. 21. / S. van Smaalen. – Oxford : Oxford University Press, 2012. – 284 p.

185. Изучение условий устойчивости и структурно-химических превращений прибайкальского лазурита / В. Л. Таусон [и др.] // Геохимия. – 1998. – Т. 36, № 8. – С. 803–820.

186. Болотина, Н. Б. Изотропный лазурит: кубический монокристалл с несоразмерной пространственной модуляцией структуры /

Н. Б. Болотина // Кристаллография. – 2006. – Т. 51, № 6. – С. 1034–1042.
187. Природный изотропный лазурит с несоразмерной структурной модуляцией в прибайкальском лазурите / В. Л. Таусон [и др.] // Геохимия. – 2009. – Т. 47, № 8. – С. 866–881.

188. О поведении модулированной структуры прибайкальского лазурита при высокотемпературном обжиге / А. Н. Сапожников [и др.] // Зап. Рос. минерал. о-ва. – 1994. – Т. 123, № 2. – С. 82–88.

189. Чупрунов, Е. В. Псевдотрансляционные позиции в фёдоровских группах низших сингоний / Е. В. Чупрунов, Т. Н. Тархова, Н. В. Белов // Кристаллография. Минеральный Т. 26, № 1. – С. 57–61.
190. Белов, Н. В., Кривошаль, В. И., Минаев, Г. П., Мези, С. П. Бериевого и иттриевого алланита в турмалините из Северного массива (Чукотка) / В. И. Алексеев, Ю. Б. Марин // Докл. Акад. наук. – 2016. – Т. 469, № 3. – С. 333–335.
191. Степенщиков, Д. Г. Парные пересечения точечных групп симметрии / Д. Г. Степенщиков // Вестн. Ин-та геологии Коми науч. центра Урал. отд-ния РАН. – 2018. – № 5 (281). – С. 41–47.
192. Талис, А. Л. Структурные представления некристаллографических симметричных конструкций : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.18 / А. Л. Талис ; ИК РАН. – М., 2020. – 338 с.
193. Векилов, Ю. Х. Квазикристаллы: структура и свойства / Ю. Х. Векилов, Э. И. Исаев // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 6. – С. 966–972.
194. Химическая эксергия биомассы / О. А. Ивашкевич [и др.] // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2006. – № 4. – С. 37–40.
195. Кабо, Г. Я. Термохимическая стандартная окружающая среда и аддитивность химических эксергий алканов / Г. Я. Кабо, О. В. Говин, А. А. Козыро // Докл. АНБ. – 1996. – Т. 40, № 6. – С. 67–71.
196. Кабо, Г. Я. Химическая эксергия углеводородов нефти / Г. Я. Кабо, О. В. Говин, А. А. Козыро // Хим. проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. / под ред. В. В. Свиридова. – Минск, 1998. – С. 255–272.
197. Evaluation of the chemical exergy of fuels and petroleum fractions / O. V. Govin [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 62, No. 1. – P. 123–133.
198. Sato, N. Chemical Energy and Exergy / N. Sato. – Elsevier Science & Technology Books, 2004. – 160 p.
199. Мечковский, Л. А. Химическая термодинамика : курс лекций : в 2 ч. / Л. А. Мечковский, А. В. Блохин. – Минск : Изд-во БГУ, 2012. – Ч. 2. Термодинамика многокомпонентных систем. Химические равновесия. Элементы статистической термодинамики. – 197 с.
200. Szargut, J. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes / J. Szargut, D. R. Morris, F. R. Stewart. – New York : Hemisphere, 1998. – 332 p.
201. Бродянский, В. М. Выбор уровней отсчёта при эксергетическом анализе химических процессов / В. М. Бродянский, И. Л. Лейтес,

Ю. Г. Карпов // Теорет. основы хим. технологии. – 1971. – Т. 5, № 6. – С. 858–862.

202. Бродянский, В. М. О моделях окружающей среды для расчёта химической эксергии / В. М. Бродянский, М. В. Сорин // Теорет. основы хим. технологии. – 1984. – Т. 18, № 6. – С. 816–824.

203. Степанов, В. С. Химическая энергия и эксергия веществ / В. С. Степанов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск : Наука, 1990. – 163 с.

204. Пинаев, Г. Ф. Океаническая система стандартных эксергий химических элементов / Г. Ф. Пинаев // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79, № 11. – С. 2082–2093.

205. Bilgen, S. Calculation and interpretation of the standard chemical exergies of elements using the chemical reference species / S. Bilgen // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2009. – Vol. 25, No. 8. – P. 1645–1649.

206. Пинаев, Г. Ф. Совершенствование системы эксергий химических элементов / Г. Ф. Пинаев // Тр. БГТУ. Химия и технология неорган. веществ. – 2013. – № 3. – С. 81–85.

207. Kaushik, S. C. Estimation of chemical exergy of solid, liquid and gaseous fuels used in thermal power plants / S. C. Kaushik, O. K. Singh // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – Vol. 115, No. 1. – P. 903–908.

208. Степанов, В. С. Энергетические характеристики топлив и способы их определения / В. С. Степанов, Т. Б. Степанова, Н. В. Старикова // Изв. высш. учеб. заведений. Проблемы энергетики. – 2016. – № 7-8. – С. 34–44.

209. Pedley, J. B. Thermochemical Data of Organic Compounds / J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby. – 2nd Ed. – London : Chapman & Hall, 1986. – 792 p.

210. Pedley, J. B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Vol. I. / J. B. Pedley. – Texas, College Station : Thermodynamics Research Center, 1994. – 579 p.

211. Dolmalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase / E. S. Dolmalski, W. H. Evans, E. D. Hearing // Journ. Phys. Chem. Reference Data. – 1984. – Vol. 13, Suppl 1. – 284 p.

212. Dolmalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Vol. II / E. S. Dolmalski, W. H. Evans, E. D. Hearing // Journ. Phys. Chem. Reference Data. – 1990. – Vol. 19, No. 4. – P. 881–1047.

213. Domalski, E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Vol. III / E. S. Domalski, E. D. Hearing // Journ. Phys. Chem. Reference Data. – 1996. – Vol. 25, No. 1. – P. 1–5254.
214. Равич, М. Б. Топливо и эффективность его использования / М. Б. Равич. – М. : Наука, 1971. – 358 с.
215. Beyene, A. Anthropogenic heat and exergy balance of the atmosphere / A. Beyene, D. MacPhee, R. Zevenhoven // Proceedings of ECOS 2012 : The 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Italy, Perugia, June 26–29, 2012. – Perugia, 2012. – P. 122-1–122-15.
216. Lide, D. R. Handbook of chemistry and physics / D. R. Lide. – New York : CRC Press LLC, 2010. – 2758 p.
217. Handbook of Chemistry & Physics / ed. by; 93rd ed. W. M. Haynes. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2012. – 2664 p.
218. Саркисов, Ю. С. Влияние магнитного поля на свойства дисперсных систем / Ю. С. Саркисов [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Строительство. – 2015. – № 7 (679). – С. 111–118.
219. Вшивков, С. А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях / С. А. Вшивков. – СПб. : Лань, 2013. – 368 с.
220. Yahya, N. Ammonia synthesis using magnetically induced reaction / N. Yahya, P. Poppy, H. Nor // Defect and Diffusion Forum. – 2013. – Vol. 334–335. – P. 329–336.
221. Chassé, T. Magnetic field-induced reactions on the surface of chloroaluminum phthalocyanine / T. Chassé // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Vol. 134, No. 12. – P. 124703-1–124703-8.
222. Окисление кристаллов фосфида индия предварительной магнитной обработкой / Г. В. Семенова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7, № 2. – С. 150–153.
223. Физико-химические превращения в пробах газового угля при действии слабого магнитного поля / В. В. Соболев [и др.] // Науч. вестн. Нац. гор. ун-та. – 2019. – № 6. – С. 52–58.
224. Универсальные закономерности влияния магнитного поля на свойства твёрдых тел / О. В. Коплак [и др.] // Хим. физика. – 2014. – Т. 33, № 12. – С. 18–23.
225. Кожевников, Ю. А. Влияние внешнего магнитного поля на скорость химических реакций при сжигании биотоплив / Ю. А. Кожевников, В. Г. Николаев // Энергетика и автоматика. – 2015. – № 4. – С. 180–190.
226. Осокин, С. В. Анализ существующих гипотез о механизмах воздействий акустического и магнитного полей // Науч. журн. КубГАУ. – 2017. – № 130 (06). – С. 17-1–17-15.

227. Guggenheim, E. On magnetic and electrostatic energy / E. Guggenheim // Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1936. – Vol. 155, Iss. 884. – P. 49–70.
228. Чуев, А. С. Об истинных соотношениях в триадах векторов, используемых для описания электрических и магнитных полей / А. С. Чуев // Электротехника, электроэнергетика, электротехн. пром-ть. – 2016. – № 2. – С. 22–25.
229. Тамм, И. Е. Основы теории электричества / И. Е. Тамм. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 616 с.
230. Попов, И. В. Вращательный и кинетический моменты заряженной частицы во флуктуационном тепловом электрическом поле конденсированной среды при действии внешнего магнитного поля / И. В. Попов // Журн. техн. физики. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 13–20.
231. Cullity, B. D. Introduction to magnetic materials / B. D. Cullity, C. D. Graham. – Hoboken N. J. ; Chichester : John Wiley & Sons ; IEEE Press, 2009. – 568 p.
232. Коржов, А. В. Влияние электрического и магнитного полей на коррозию алюминиевых оболочек силовых кабелей / А. В. Коржов, А. Г. Рябухин // Вестн. Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер.: Химия. – 2013. – Т. 5, № 1. – С. 40–46.
233. Investigation of anomalous copper hydride phase during magnetic field-assisted electrodeposition of copper / D. Yin [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2019. – Vol. 98, No. 1. – P. 96–100.
234. Chen, C. Effect of electrical and magnetic fields on chemical equilibrium / C. Chen, R. J. Heinsohn, L. N. Mulay // Journ. Chem. Soc. Japan. – 1968. – Vol. 25, No 2. – P. 319–322.
235. Пугаев, Э. М. Биоэнергетические свойства изотопа магния-25 и перспективы его использования в вооружённых силах / Э. М. Пугаев, В. А. Майдан // Вестн. Рос. Воен.-мед. акад. – 2018. – № S1. – С. 150–152.
236. Selwood, P. W. Some properties of heavy water / P. W. Selwood, A. Frost // Journ. Amer. Chem. Soc. – 1933. – Vol. 55, No. 10. – P. 4335–4336.
237. Гермаидзе, М. С. Теплоёмкость, энтальпия, энтропия и давление диссоциации додекаборида магния / М. С. Гермаидзе, П. В. Гельд, С. М. Летун // Журн. приклад. химии. – 1966. – Т. 39, № 8. – С. 1941–1945.
238. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – М. : Атомиздат, 1975. – 376 с.
239. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима / Л. А. Башкиров [и др.] // Тр. БГТУ. Химия и технология неорган. веществ. – 2011. – № 3 (141). – С. 71–74.

240. Изотопы: свойства, получение, применение : в 2 т. / под ред. В. Ю. Баранова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – Т. 2. – 728 с.

241. Lindner, D. Isothermal decomposition of uranium hydride / D. Lindner // *Journal of the Less Common Metals*. – 1990. – Vol. 157, No. 1. – P. 139–146.

242. Химия и технология фтористых соединений урана / Н. П. Галкин [и др.] – М. : Атомиздат, 1961. – 348 с.

243. Годин, Ю. Г. Ядерные топливные материалы / Ю. Г. Годин, А. В. Тенишев, В. В. Новиков. – М. : МИФИ, 2008. – 604 с.

244. Баран, Б. А. Вплив магнітного поля на перенапругу виділення міді / Б. А. Баран, О. Я. Березюк, А. А. Покришко // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2002. – № 42, ч. 2. – С. 229–232.

245. Поветкин, В. В. Электроосаждение и свойства сплавов из трилонатного электролита / В. В. Поветкин, Н. А. Ермакова // *Защита металлов*. – 1985. – Т. 21, № 4. – С. 643–645.

246. Шиблева, Т. Г. Электроосаждение и свойства сплавов «висмут–сурьма» из трилонатного электролита / Т. Г. Шиблева, В. В. Поветкин, М. С. Захаров // *Защита металлов*. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 478–480.

247. Поветкин, В. В. Электроосаждение сплава «свинец–индий» из трилонатных растворов в магнитном поле / В. В. Поветкин, Т. Г. Шиблева, А. В. Житникова // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2008. – Т. 44, № 5. – С. 522–524.

248. Westsson, E. The effect of magnetic field on catalytic properties in core-shell type particles / E. Westsson, S. Picken, G. Koper // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8, Iss. 163. – P. 1–9.

249. Влияние постоянного магнитного поля на скорость каталитического гидрирования и окисления коллоидного палладия *in situ* / В. Б. Украинцев [и др.] // *Журн. общ. химии*. – 2005. – Т. 75, № 8. – С. 1329–1332.

250. Kelly, E. J. Magnetic field effects on electrochemical reactions occurring at metal–electrolyte interfaces / E. J. Kelly // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1977. – Vol. 124, No 7. – P. 987–994.

251. Fan, S. Corrosion behavior of nickel shielding coating under the interaction of steady magnetic field with corrosion medium / S. Fan, M. Yang // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2017. – Vol. 12, No 10. – P. 9094–9103.

252. Влияние омагничивания на процесс коррозии металлов в кислой среде / П. С. Гапенко [и др.] // *Актуал. проблемы авиации и космонавтики*. – 2015. – Т. 11, № 1. – С. 736–738.

253. Бурова, Д. Н. Влияние магнитного поля на химические процессы в водных наносuspensions / Д. Н. Бурова, Н. В. Классен // Сб. науч. материалов Школы-семинара по структур. макрокинетике памяти акад. А. Г. Мержанова / Ин-т структур. макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН. – Черногловка, 2018. – С. 95–96.

254. Ručinskien, A. Magnetic field effect on stainless steel corrosion / A. Ručinskien, G. Bikulčius, E. Jūzeliūnas // *Electrochemistry Communications*. – 2002. – Vol. 4, No 1. – P. 86–91.

255. Якупов, Н. М. Влияние магнитного поля на коррозионный износ / Н. М. Якупов, Р. Р. Гиниятуллин, С. Н. Якупов // Докл. Акад. наук. – 2012. – Т. 443, № 2. – С. 173–175.

256. Степанова, В. Ф. Долговечность бетона / В. Ф. Степанова. – М. : Ассоц. строит. вузов, 2014. – 126 с.

257. Горкунов, Э. С. Различные состояния остаточной намагниченности и их устойчивость к внешним воздействиям / Э. С. Горкунов // Дефектоскопия. – 2014. – № 11. – С. 3–21.

258. Frost, D. J. The redox state of Earth's mantle / D. J. Frost, C. A. McCammon // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2008. – Vol. 36, No. 1. – P. 389–420.

259. Боднар, И. В. Магнитные свойства кристаллов тройного соединения FeIn_2S_4 / И. В. Боднар, С. В. Труханов // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 7. – С. 890–893.

260. Намагниченность, магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Fe^{3+} / А. А. Затыпо [и др.] // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 658–662.

261. Максимов, С. О. Образование кобальтоносных железомарганцевых корок при флюидной деструкции силикатного вещества /

С. О. Максимов, П. П. Сафронов // Докл. РАН. – 2016. – Т. 466, № 4. – С. 467–472. Schippers, A. Oxidation of pyrite by manganese dioxide in marine sediments / A. Schippers, B. B. Jorgesen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – Vol. 65, No. 6. – P. 915–922.

263. Самойлов, Я. В. Железомарганцевые желваки со дна Чёрного, Балтийского и Баренцова морей / Я. В. Самойлов, А. Г. Титов // Тр. Геол. и минерал. музея им. Петра Великого РАН. – 1922. – Т. III, вып. 2. – С. 25–112.

264. Бильдюкевич, А. В. Ультрафильтрация в процессах очистки воды / А. В. Бильдюкевич // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. – 1990. – Т. 35, № 1. – С. 88–96.

265. Композиционные реагенты для очистки воды / Д. Д. Гриншпан [и др.] // Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т, Науч.-исслед. ин-т физ.-хим. проблем. – Минск, 2017. – Вып. 13. – С. 60–81.

266. Дормешкин, О. Б. Метод оценки эффективности действия реагентов-ингибиторов накипеобразования / О. Б. Дормешкин, А. Д. Воробьев, Д. В. Чередниченко // Тр. БГТУ. Сер. 3. Химия и технология неорганич. веществ. – 2013. – № 3 (159). – С. 67–70.

267. Ингибиторы отложений солей жёсткости и коррозии для водооборотных систем охлаждения / Д. В. Чередниченко [и др.] // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 107–112.

268. Тихомиров, Г. И. Анализ технической эксплуатации магнитных противонакипных устройств на судах Дальневосточного бассейна // Магнитная обработка водных систем : материалы VI Всесоюз. науч. конф., Москва, 1981 г. / НИИ ТЭХИМ ; отв. ред. В. И. Классен. – М., 1981. – С. 112–113.

269. Гульков, А. Н. Применение магнитной обработки воды на предприятиях Дальнего Востока / А. Н. Гульков, Ю. А. Заславский, П. П. Ступаченко. – Владивосток : Изд-во Дальневост. ун-та, 1990. – 134 с.

270. Studies on the magnetic water treatment in new pilot scale drinking water system and in old existing real-life water system / M. Latva [at all.] // Journal of Water Process Engineering. – 2016. – Vol. 9, No. 1. – P. 215–224.

271. Белоус, Н. Х. Влияние высокочастотной магнитно-импульсной обработки воды на технологические свойства пластифицированных портландцементных систем / Н. Х. Белоус [и др.] // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2010. – № 2. – С. 108–112.

272. Магнитные методы в процессах очистки и обеззараживания жидких неоднородных систем и фиторемедиационных технологиях / В. Н. Тыртыгин [и др.] ; ред.: Л. Н. Ольшанская, В. Л. Потеха. – Гродно : ГГАУ, 2013. – 211 с.

273. Chibowski, E. Magnetic water treatment – A review of the latest approaches / E. Chibowski, A. Szczeń // Chemosphere. – 2018. – Vol. 203, No. 1. – P. 54–67.

274. Lin, L. A critical review of the application of electromagnetic fields for scaling control in water systems / L. Lin, X. Pei // NPJ Clean Water. – 2020. – Vol. 3, No. 1. – P. 25-1–25-20.

275. Бондаренко, Н. Ф. Электромагнитные явления в природных водах / Н. Ф. Бондаренко, Е. З. Гах. – Л. : Гидрометеоздат, 1984. – 152 с.

276. Morse, J. W. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation / J. W. Morse // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 1983. – Vol. 11, No. 1. – P. 227–264.

277. Минаев, А. Н. Термическая технология высокоминерализованных вод / А. Н. Минаев, В. И. Кашинский, Л. В. Лысенко ; под ред. О. И. Мартыновой. – М. : Изд-во ВИНТИ РАН, 1992. – 278 с.

278. Alomari, A. A. Effect of magnetic treatment on temporary hardness of groundwater / A. A. Alomari // *Asian Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 31, No. 5. – P. 1017–1021.

279. Bioceramics / K. Ishikawa [et al.] // *Comprehensive Structural Integrity*. – 2003. – Vol. 9. – P. 169–214.

280. Precipitation and transformation of vaterite calcium carbonate in the presence of some organic solvents / D. Konopacka-Łyskawa [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, No. 12. – P. 2742-1–2742-14.

281. Nehrke, G. Calciet precipitatie uit een waterige oplossing / G. Nehrke // *Geologica Ultraiectina*. – 2007. – Vol. 273. – S. 75.

282. Apriani, M. Synthesis of magnesium carbonate polymorphs from Indonesia traditional salt production wastewater / M. Apriani, W. Hadi, A. Masduqi // *EnvironmentAsia*. – 2018. – Vol. 11, No. 2. – P. 140–148.

283. Температурные отклики воды и водных растворов на внешнее воздействие магнитным полем / Ю. С. Саркисов [и др.] // *Вестн. Том. гос. ун-та. Химия*. – 2015. – № 2. – С. 20–29.

284. Минаев, А. Н. Процессы накипеобразования и коррозии в элементах судовых энергетических установок, работающих на морской воде : дис. ... д-ра техн. наук : 05.08.05 / А. Н. Минаев ; Дальневосточ. гос. техн. ун-т. – Владивосток, 1993. – 210 с.

285. Тихомиров, Г. И. Разрушение накипных отложений в паровых котлах при обработке питательной воды постоянным магнитным полем / Г. И. Тихомиров // *Вопросы теории магнитной обработки воды и водных систем : сб. науч. тр. / под ред. В. И. Классена*. – М., 1971. – С. 283–288.

286. Plummer, L. N. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂–H₂O solutions between 0 and 90 °C / L. N. Plummer, E. Busenberg // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1982. – Vol. 46, No. 6. – P. 1011–1040.

287. Тихомиров, Г. И. Технологии обработки воды на морских судах / Г. И. Тихомиров. – Владивосток : Мор. гос. ун-т, 2013. – 159 с.

288. Гуринович, А. Д. Питьевое водоснабжение из подземных источников: проблемы и решения / А. Д. Гуринович. – Минск : Технопринт, 2001. – 305 с.

289. Воздействие магнитного поля на отложения карбонатных осадков в скважинах / М. М. Хасанов [и др.] // Нефтегазовое дело. – 2002. – № 2. – С. 11–18.

290. Вильк, С. Влияние магнитного поля на технологические свойства уплотнительных цементных растворов, используемых в бурении / С. Вильк // Гор. информ.-аналит. бюл. – 2002. – № 10. – С. 137–140.

291. Леонович, С. Н. Продление срока годности растворных смесей / С. Н. Леонович, Д. В. Свиридов, А. Л. Беланович // Строит. материалы. – 2012. – № 10. – С. 74–77.

292. Sanjuan, B. Review of kinetic data on carbonate mineral precipitation / B. Sanjuan, J. P. Girard. – BRGM Report, 1996. – Iss. R39062. – 91 p.

293. Леонович, С. Н. Формирование цементного камня из глинозёмистого цемента в присутствии цитрата натрия / С. Н. Леонович,

Д. В. Свиридов, Г. Л. Щукин // Вестн. Инженер. шк. Дальневост. федер. ун-та. – 2016. – № 4(20). – С. 19–29.

294. The effect of magnetic field on Copper in various corrosive media / L. Y. Ang [at al.] // AIP Conference Proceedings. The 2014 UKM FST Postgraduate Colloquium, Selangor, Malaysia, 9–11 April 2014 / University of Kebangsaan, Faculty of Science and Technology. – Selangor, 2014. – P. 26–29.

295. Barbier, F. On the influence of a high magnetic field on the corrosion and deposition processes in the liquid Pb-17Li alloy / F. Barbier, A. Alemany, S. Martemianov // Fusion Engineering and Design. – 1998. – Vol. 43, No. 2. – P. 199–208.

296. Постников, В. В. Влияние обработки слабым магнитным полем на процессы выделения серы при получении биопластика / В. В. Постников, Н. С. Камалова, В. В. Саушкин // Актуальные направления науч. исслед.: теория и практика. – 2013. – № 5. – С. 317–320.

297. Порхун, В. И. Изучение элементарных актов обратимой фотохимической реакции, генерирующей квазистационарное радиоизлучение в магнитном поле / В. И. Порхун, Ю. В. Аристова // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2019. – № 3. – С. 565–569.

298. Gaitanidis, A. Spontaneous radiofrequency emission from electron spins within Drosophila: a preliminary report on a novel biological

signal / A. Gaitanidis, A. Sotgiu, L. Turin // *Biological Physics*. – 2019. – Vol. 3, No. 7. – P. 04764-1–04764-16.

299. Potticary, J. An unforeseen polymorph of coronene by the application of magnetic fields during crystal growth / J. Potticary, L. R. Terry, C. Bell // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – P. 11555-1–11555-7.

300. Jie, W. Magnetic field induced formation of ferroelectric β phase of poly (vinylidene fluoride) / W. Jie, S. Xiaoyu, Z. Xuebin // *Applied Physics A*. – 2020. – Vol. 126, No. 8. – P. 624-1–624-6.

301. D'Aloia, A. G. A novel computational method to identify/analyze hysteresis loops of hard magnetic materials / A. G. D'Aloia, A. Di Francesco, V. De Santis // *Magnetochemistry*. – 2021. – Vol. 7, No. 1. – P.10-1–10-12.

302. Постников, В. В. Воздействие слабых магнитных полей на сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями (обзор) / В. В. Постников // *Альтернатив. энергетика и экология*. – 2019. – № 4–6. – С. 83–102.

303. Boga, E. Effect of magnetic fields on a propagating reaction front / E. Boga, S. Kádár, G. Peintler // *Nature*. – 1990. – Vol. 347, Letters. – P. 749–751.

304. Magnetic resonance imaging of a chemical wave in an inhomogeneous magnetic field / R. Evans [at al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, No. 22. – P. 7309–7314.

305. Piccardi, G. L'influence des phénomènes terrestres, solaires et cosmiques sur les réactions physico-chimiques et biologiques / G. Piccardi // *Ciel et Terre*. – 1956. – Vol. 72, No. 5-6. – P. 227–244.

306. The aza-Pudovik reaction accelerated in external constant magnetic field / R. Karpowicz [at al.] // *Chemical Papers*. – 2016. – Vol. 70, No. 11. – P. 1529–1532.

307. Magnetochemistry and asymmetric electrochemical reactions / S. Mishra [at al.] // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6, No. 1. – P. 1–7.

308. Влияние низкочастотного электромагнитного поля на биологические системы / М. Г. Барышев [и др.]. – Ростов н/Д : Изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 288 с.

309. Пономарёв, В. О. Влияние низкочастотных переменных магнитных полей на скорость биохимических реакций / В. О. Пономарёв, В. В. Новиков // *Биофизика*. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 235–241.

310. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. – М. : Дрофа, 2009. – 607 с.

311. Pavlov, V. Homochirality origin in Nature: possible versions / V. Pavlov, E. Klabunovsky // *Current Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 18, No. 1. – P. 93–114.

312. Белый, В. Н. К теории распространения электромагнитных волн в закрученных кристаллах / В. Н. Белый, А. Н. Сердюков // *Докл. АН БССР*. – 1974. – Т. 18, № 5. – С. 402–404.

313. Barron, L. D. False chirality, absolute enantioselection and CP violation: Pierre Curie's legacy / L. D. Barron // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6, No. 1. – P. 5-1–5-12.

314. Analysis of the anisotropic magnetocaloric effect in RMn_2O_5 single crystals / M. Balli [et al.] // *Magnetochemistry*. – 2017. – Vol. 3, No. 4. – P. 36-1–36-9.

315. Greco, A. Electrocaloric cooling: A review of the thermodynamic cycles, materials, models, and devices / A. Greco, C. Masselli // *Magnetochemistry*. – 2020. – Vol. 6, No. 4. – P. 67-1–67-33.

316. Рагойша, Г. А. Потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия Pt-электродов при совместной адсорбции ионов Cl^- и Mg^{2+} / Г. А. Рагойша, Т. А. Авчинникова, Е. А. Стрельцов // *Свиридовские чтения : сб. ст. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: О. А. Ивашкевич [и др.]*. – Минск, 2013. – Вып. 9. – С. 152–157.

317. Hutton, R. S. Monitoring solid phase synthesis reactions with electrochemical impedance spectroscopy / R. S. Hutton, J. P. Adams, H. S. Trivedi // *The Analyst*. – 2002. – Vol. 128, No. 1. – P. 103–108.

318. Park, S. M. Electrochemical impedance measurements / S. M. Park, J. S. Yoo // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75, No. 21. – P. A455–A461.

319. Ifeachor, E. C. Digital signal processing / E. C. Ifeachor, B. W. Jervis. – 2nd ed. – Prentice Hall, 2002. – 933 p.

320. Стирманов, Ю. С. Импедансная спектроскопия кристаллов трибората лития / Ю. С. Стирманов, И. В. Грищенко, А. В. Коняшкин // *Нелинейная радиотехника*. – 2020. – Т. 18, № 1. – С. 12–15.

321. Tagantsev, A. K. Domains in Ferroic Crystals / A. K. Tagantsev, L. E. Cross, J. Fousek. – New York ; Dordrecht ; Heidelberg ; London : Springer, 2010. – 822 p.

322. Hirotsu, S. Some optical and thermal properties of CsCuCl_3 and its phase transition near 423 K / S. Hirotsu // *Journal of Physics. C: Solid State Physics*. – 1975. – Vol. 8, No. 1. – P. L12–L16.

323. Смагин, А. Г. Пьезоэлектричество кварца / А. Г. Смагин, М. И. Ярославский. – М. : Энергия, 1970. – 488 с.

324. Garland, C. Elastic constants of ammonium chloride near the lambda point / C. Garland, J. Jones // *Journ. Chem. Phys.* – 1963. – Vol. 39, No. 11. – P. 2874–2880.

325. Garland, C. Order-Disorder Phenomena. III. Effect of Temperature and Pressure on the Elastic Constants of Ammonium Chloride / C. Garland, J. Jones // *Journ. Chem. Phys.* – 1966. – Vol. 44, No. 3. – P. 1130–1139.

326. Беляев, Р. А. Окись бериллия / Р. А. Беляев. – М. : Атомиздат, 1980. – 224 с.

327. Cohen, M. Prediction of new materials and properties of solids / M. Cohen // *International Journal of Quantum Chemistry.* – 1986. – Vol. 29, No. 4. – P. 843–854.

328. Электронная структура и свойства оксида бериллия / А. Л. Ивановский [и др.] // *Неорганич. материалы.* – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 263–275.

329. Smith, D. The crystal structure of β -beryllia / D. Smith, C. Cline, S. Austerman // *Acta Crystallogr.* – 1965. – Vol. 18, No. 3. – P. 393–397.

330. Mori, Y. The phase transition of BeO under high pressure / Y. Mori, T. Ikai, K. Takarabe // *Photon Factory Activity Report. Pt. B. High pressure science.* – 2003. – № 20. – P. 215.

331. Crystal structure of BeO under high pressure / Y. Mori [et al.] // *Physica Stat. Sol. (B).* – 2004. – Vol. 241, No. 14. – P. 3198–3202.

332. Hazen, R. High-pressure and high-temperature crystal chemistry of beryllium oxide / R. Hazen, L. Finger // *Journ. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 59, No. 11. – P. 3728–3733.

333. Гниломедова, Н. В. Кристаллообразование калиевых солей винной кислоты / Н. В. Гниломедова, Н. С. Аникина, С. Н. Червяк // *Магарач.* – 2019. – Т. 21, № 3 (109). – С. 261–266.

334. Кэди, У. Пьезоэлектричество и его практические применения / У. Кэди. – М. : ИЛ, 1949. – 720 с.

335. Киоссе, Г. А. Кристаллохимия винной кислоты, её простых и комплексных солей / Г. А. Киоссе // *Кристаллич. структуры неорганич. соединений : сб. ст. / АН МССР, Ин-т приклад. физики ; под ред. чл.-кор. АН МССР Т. И. Малиновского.* – Кишинёв, 1974. – С. 103–126.

336. Johari, G. The Tammann phase boundary, exothermic disordering and the entropy contribution change on phase transformation / G. Johari // *Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 3, No. 12. – P. 2483–2487.

337. Gesi, K. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in (rochelle salt)_{1-x}(ammonium rochelle salt)_x mixed crystal system /

K. Gesi, K. Ozawa // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. – Vol. 48, No. 6. – P. 2003–2006.

338. Samara, G. Pressure dependence of the ferroelectric properties of rochelle salt / G. Samara // J. Phys. Chem. Sol. – 1965. – Vol. 26, No. 1. – P. 121–131.

339. Phase transitions of rochelle salt as studied by high-resolution heat capacity measurements / M. Tatsumi [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. – 1978. – Vol. 39, No. 4. – P. 427–434.

340. Kawai, H. The influence of temperature and humidity on the dielectric constant and piezo-electric modulus of Rochelle salt / H. Kawai // J. Phys. Soc. Jap. – 1948. – Vol. 3, No. 2/3. – P. 105–113.

341. Mason, W. P. Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics / W. P. Mason – New York : Van Nostrand, 1950. – 508 p.

342. Сутырин, А. Г. Решение обратной задачи восстановления реальной структуры материалов по совокупности данных различных методов // А. Г. Сутырин, Р. М. Имамов / Кристаллография. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 202–208.

343. Kremann, R. Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Wissenschaftliche Forschungsberichte, naturwissenschaftliche Reihe, Band 41. / R. Kremann, M. Pestemer. – Dresden : Verlag von Theodor Steinkopff, 1937. – S. 225.

344. Кидяров, Б. И. Система взаимосвязи структурно-чувствительных свойств кристаллов / Б. И. Кидяров, В. В. Атучин // Фундам. проблемы соврем. материаловедения. – 2006. – Т. 3, № 1. – С. 13–16.

345. Буш, А. А. Пирозлектрический эффект и его применения / А. А. Буш – М. : МИРЭА, 2005. – 212 с.

346. Рез, И. С. О некоторых вопросах кристаллохимии пьезоэлектриков / И. С. Рез // Кристаллография. – 1960. – Т. 5, № 1. – С. 63–70. Newnham, R. E. Prototype structure of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / R. E. Newnham, R. W. Wolfe, C. N. Darlington // Journal of Solid State Chemistry. – 1973. – Vol. 6, No. 3. – P. 378–383.

348. Сиротин, Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская. – М. : Наука, 1979. – 640 с.

349. Yamada, T. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ crystals / T. Yamada, H. Iwasaki, N. Niizeki // Journal of Applied Physics. – 1972. – Vol. 43, No. 3. – P. 771–775.

350. D'yakov, V. A. Optical and nonlinear optical properties of LiNaCO_3 single crystal / V. A. D'yakov, T. V. Laptinskaya, V. I. Pryalkin // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 1999. – Vol. 3734. – P. 415–419.

351. Шубников, А. В. Основы оптической кристаллографии / А. В. Шубников. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 211 с.
352. Glazer, A. M. The structure and optical activity of the paraelectric phase of dicalcium strontium propionate / A. M. Glazer, K. Stadnicka, S. Singh // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1981. – Vol. 14, No. 33. – P. 5011–5029.
353. Kobayashi, J. Optical activity of ferroelectric dicalcium strontium propionate / J. Kobayashi, J. Bouillot, K. Kinoshita // *Physica Status Solidi (B): Basic Research*. – 1971. – Vol. 47, No. 2. – P. 619–628.
354. Dvořák, V. Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions / V. Dvořák, Y. Ishibashi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1976. – Vol. 41, No. 2. – P. 548–557.
355. Crystal symmetry of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ in the low temperature phase / T. Hosokawa [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1978. – Vol. 20, No. 1. – P. 201–202.
356. Hosokawa, T. Direct optical visibility of ferroelectric domains of dicalcium strontium propionate $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ / T. Hosokawa, J. Kobayashi, Y. Uesu // *Applied Physics Letters*. – 1980. – Vol. 36, No. 11. – P. 907–909.
357. Sawada, A. Ferroelasticity and the origin of optical activity of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP) / A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1977. – Vol. 43, No. 1. – P. 195–203.
358. Klabunovskii, E. I. Enantiomorphic crystals like quartz play a role in the origin of homochirality on Earth / E. I. Klabunovskii // *Astrobiology*. – 2001. – Vol. 1, No. 2. – P. 127–131.
359. 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. – Львов, 1986. – 126 с.
360. Moore, S. I. An optimization framework for the design of piezoelectric cantilevers / S. I. Moore, M. G. Ruppert, Y. K. Yong // *Precision Engineering*. – 2019. – Vol. 60, No. 11. – P. 130–142.
361. Зайцев, А. В. Статистическое описание структуры двухфазных волокнистых композитов / А. В. Зайцев, А. В. Лукин, Н. В. Трефилов // *Вестн. Перм. нац. политехн. ун-та. Механика*. – 2002. – № 10. – С. 52–62.
362. Малиновский, В. К. Неупорядоченные твёрдые тела: универсальные закономерности в структуре, динамике и явлениях переноса / В. К. Малиновский // *Физика твёрдого тела*. – 1999. – Т. 41, № 5. – С. 805–808.

363. Павлечко, Е. В. Энтальпия образования дырок в жидком *m*-метилтолуилате / Е. В. Павлечко, А. В. Блохин, Г. Я. Кабо // Изв. НАНБ. Сер. хим. наук. – 2001. – № 4. – С. 34–38.

364. McMillan, P. Polyamorphic transformations in liquids and glasses / P. McMillan // Journal of materials chemistry. – 2004. – Vol. 14, No. 10. – P. 1506–1512.

365. Оценка изменения структуры воды и водных растворов при внешних воздействиях / Б. И. Лаптев [и др.] // Вестн. новых технологий. – 2015. – Т. 22, № 2. – С. 88–96.

366. Вукс, М. Ф. Фазовые переходы в водных растворах трет-бутилового, *n*-пропилового и изопропилового спиртов / М. Ф. Вукс // Журн. структур. химии. – 1973. – Т. 14, № 4. – С. 730–731.

367. Вукс, М. Ф. Термодинамические и иные особенности водных растворов спиртов / М. Ф. Вукс // Молекуляр. физика и биофизика водных систем / ЛГУ им. А. А. Жданова ; под ред. А. И. Сидоровой. – Л., 1974. – Вып. 2. – С. 16–22. – (Межвед. сб.).

368. Абрамович, А. И. Анализ структуры водных растворов ацетонитрила на основе изучения объёмно-упругих свойств / А. И. Абрамович, Л. В. Ланшина // Журн. физ. химии. – 2014. – Т. 88, № 5.

–
С. 815–822
369. Сабилов, Л. М. Спектры рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в растворе β -пиколин–вода и проявление в них фазового перехода типа структурного при малых концентрациях β -пиколина / Л. М. Сабилов, Д. И. Семенов, Х. С. Хайдаров // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 105, № 3. – С. 405–413.

370. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов / Л. А. Булавин [и др.] // Изв. РАН. Сер. хим. – 2016. – № 4. – С. 851–876.

371. Особенности контракции водных растворов одноатомных спиртов / В. Я. Гоцульский [и др.] // Журн. физ. химии. – 2015. – Т. 89, № 1. – С. 50–55.

372. Кочнев, И. Н. Свойства водных растворов спиртов / И. Н. Кочнев, А. И. Сидорова // Молекуляр. физика и биофизика водных систем / ЛГУ им. А. А. Жданова ; под ред. А. И. Сидоровой. – Л., 1974. – Вып. 2. – С. 29–59. – (Межвед. сб.).

373. Аномалия теплоёмкости и структурный фазовый переход типа упорядочения в водном растворе третичного бутанола / М. А. Анисимов [и др.] // Журн. структур. химии. – 1977. – Т. 18, № 5. – С. 835–843.

374. Kenttamaa, J. Some thermodynamic properties of the system t.butanol + water / J. Kenttamaa, E. Tommila, M. Martti // *Annales Acad. Scient. Fennicae. Ser. A2 Chemica.* – 1959. – № 93. – P. 3–20.

375. Вукс, М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах / М. Ф. Вукс. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.

376. Turner, J. The effect of apolar solutes on water structure / J. Turner, A. Soper // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, No. 7. – P. 6116–6125.

377. Анисимов, М. А. Термодинамика образования сферических мицелл в растворах ПАВ / М. А. Анисимов, Н. Ф. Казакова, А. С. Курляндский // *Коллоид. журн.* – 1987. – Т. 49, № 3. – С. 424–434.

378. Новая модель формирования надмолекулярных структур в растворах ПАВ / М. А. Анисимов [и др.] // *Успехи коллоид. химии.* – Л. : Химия, 1991. – С. 15–30.

379. Goddard, E. Conductivity of aqueous solutions of some paraffin chain salts / E. Goddard, G. Benson // *Canad. J. Chem.* – 1957. – Vol. 35, № 9. – P. 986–991.

380. Hamann, D. The influence of pressure on the formation of micelles in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate / D. Hamann // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol. 66, No. 7. – P. 1359–1361.

381. Бобкова, Н. М. Теоретические основы стеклообразования. Строение и свойства стёкол / Н. М. Бобкова. – Минск : БГТУ, 2003. – 287 с.

382. Тропин, Т. В. Современные аспекты кинетической теории стеклования / Т. В. Тропин Ю. В. Шмельцер, В. Л. Аксёнов // *УФН.* – 2016. – Т. 186, № 1. – С. 47–73.

383. Leuzzi, L. Nieuwenhuizen Th.M. Thermodynamics of the glassy state / L. Leuzzi. – New York ; London : Taylor & Francis Group, 2007. – 283 p.

384. Stillinger, F. H. Glass transition thermodynamics and kinetics / F. H. Stillinger, P. G. Debenedetti // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* – 2013. – Vol. 4. – P. 263–285.

385. Блохин, А. В. Термодинамические параметры стеклования жидких 1-метил-1-хлорциклопентана и 1-метилциклопентанола / А. В. Блохин, Г. Я. Кабо, А. Г. Кабо // *Журн. физ. химии.* – 2000. – Т. 74, № 6. – С. 989–994.

386. Meares, P. The second-order transition of polyvinyl acetate / P. Meares // *Trans. Faraday Soc.* – 1957. – Vol. 53. – P. 31–40.

387. McKinney, J. E. PVT relationships for liquid and glassy poly(vinyl acetate) / J. E. McKinney, M. Goldstein // *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A.* – 1974. – Vol. 78A, No. 3. – P. 331–353.

388. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода. / В. П. Матвеевко [и др.]. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 176 с.

389. Paulechka, Y. U. Evaluation of thermodynamic properties for non-crystallizable ionic liquids / Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 604. – P. 122–128.

390. Снопков, Б. А. Неэкспоненциальная кинетика химических реакций на поверхности / Б. А. Снопков // *Теорет. и эксперимент. химия*. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 69–93.

391. Williams, M. L. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids / M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry // *Journ. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77, No. 14. – P. 3701–3707.

392. Gutzow, I. S. The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization / I. S. Gutzow. – Berlin : Springer, 2013. – 565 p.

393. Сидоров, А. В. Изучение свойств модифицированных полимерных продуктов на основе 1,2-СПБ методами термического анализа / А. В. Сидоров, Ю. А. Селезнева // *Молодёжь и наука : сб. материалов VIII Всерос. науч.-техн. конф., Красноярск, 2012 г. / Сибир. федер. ун-т. – Красноярск, 2012. – С. 15.*

ПРИЛОЖЕНИЕ

Электрическая схема цепи для определения электрохимического импеданса

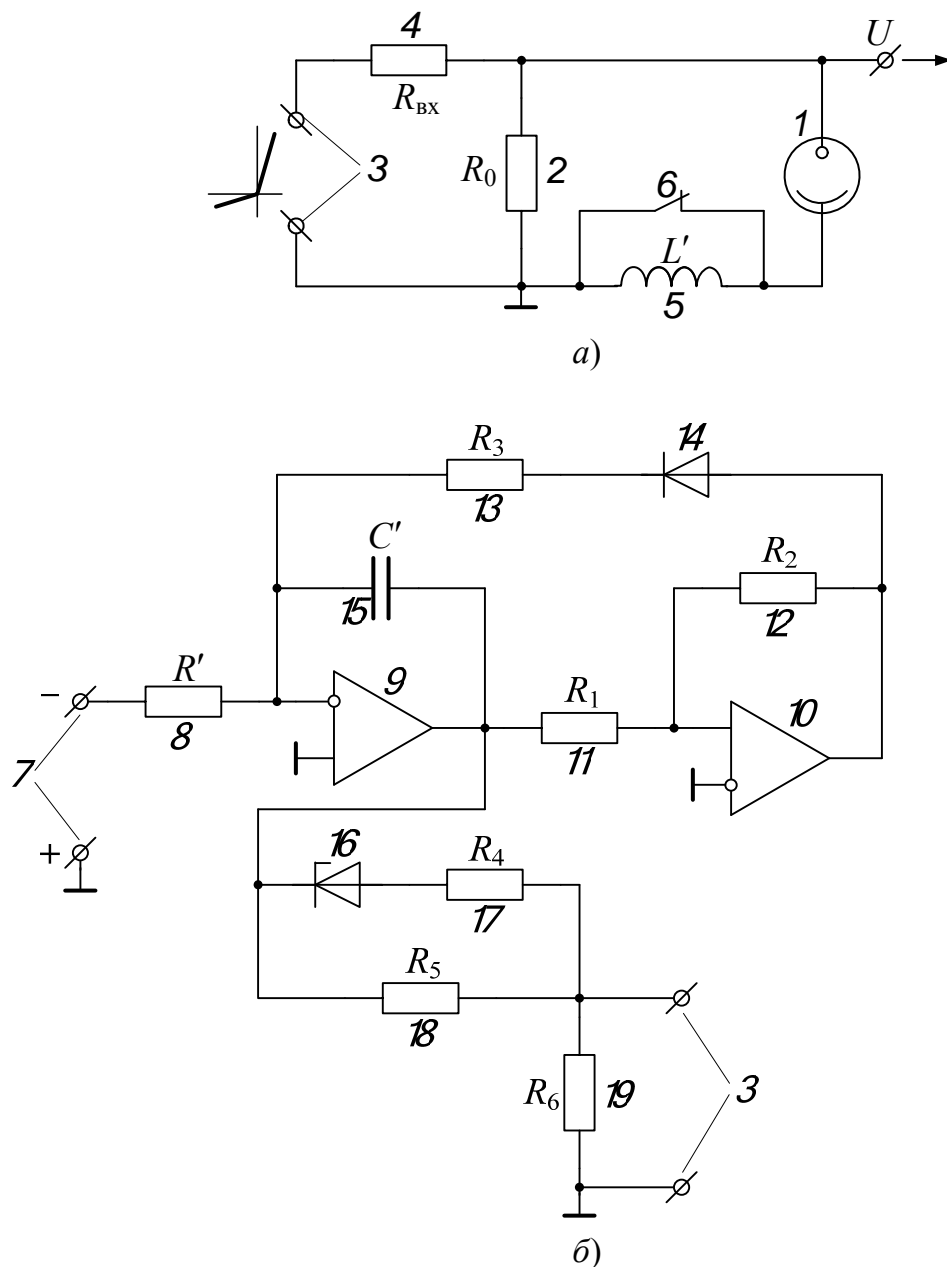


Рис. П.1. Схема электрической цепи для определения электрохимического импеданса (а) и схема генератора линейно нарастающего сигнала (б):
 1 – электрохимический объект; 2 – балластный резистор; 3 – входные зажимы измерительной схемы; 4 – входной резистор; 5 – индуктивная катушка;
 6 – ключ; 7 – зажимы для подключения к источнику постоянного напряжения;
 8 – входной резистор; 9 и 10 – операционные усилители; 11÷13
 и 17÷19 – резисторы; 14 – диод; 15 – конденсатор; 16 – стабилитрон

Тестируемый электрохимический объект I подключают в соответствии со схемой, показанной на рис. П.1, *а*, параллельно безреактивному балластному резистору 2 и посредством зажимов 3 подают через безреактивный входной резистор 4 линейно нарастающий сигнал. Генератор такого сигнала может быть выполнен в соответствии с электрической схемой, показанной на рис. П.1, *б*.

При подаче на входные зажимы 7 постоянного напряжения $U_{\text{вх}}$ на выходных зажимах 3 формируется линейно изменяющееся напряжение $u(t) = zt$, причём скорость его нарастания

$$z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_5 + R_6)} \text{ при } t \leq t_-; \quad z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_{\parallel} + R_6)} \text{ при } t > t_-,$$

где

$$t_- = \frac{u_-(R_5 + R_6)}{a R_5}; \quad R_{\parallel} = \frac{R_4 R_5}{R_4 + R_5}.$$

Здесь обозначено: R' – сопротивление резистора 8; C' – ёмкость конденсатора 15; u_- – напряжение пробоя стабилитрона 16; R_4 , R_5 и R_6 – сопротивления резисторов 17, 18 и 19 соответственно. В результате пробоя стабилитрона в момент $t = t_-$ скорость z нарастания напряжения скачком увеличивается от значения $z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_5 + R_6)}$ до

значения $z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_{\parallel} + R_6)}$. Проведя при $t \geq t_-$ регистрацию

временной развёртки электрического отклика*, преобразуют её во временную развёртку тока, двукратно дифференцируют её и подвергают спектральному анализу. После этого стандартными методами определяют спектры вещественной и мнимой частей электрохимического импеданса.

В случае, когда электрохимический объект I с достаточной точностью может быть описан эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединённых резистора R , конденсатора C и индуктивной катушки L , дополнительно определяют характеристики этих элементов схемы. Для этого, не прерывая регистрацию временной развёртки электрического отклика, отключают источник

*Устройство обработки электрического отклика тестируемого объекта I , подключаемое к его выходному зажиму U , на чертеже не показано.

питания, предварительно включив последовательно с тестируемым объектом I высокодобротную индуктивную катушку 5 (например, посредством размыкания ключа б). Её индуктивность L' подбирают таким образом, чтобы во фрагменте временной развёртки электрического отклика, отвечающем переходному процессу, инициируемому отключением источника питания, появились затухающие электрические колебания. Определив собственную частоту f этих колебаний и декремент D их затухания, рассчитывают параметры элементов электрической схемы замещения тестируемого объекта. При этом пользуются тем, что для эквивалентной схемы замещения объекта I , состоящей из последовательно соединённых резистора R , конденсатора C и индуктивной катушки L , имеют место соотношения:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{C(L+L')} - \left(\frac{R+R_0}{2(L+L')}\right)^2}; \quad Df = \frac{R+R_0}{2(L+L')},$$

где R_0 – сопротивление балластного резистора 2.

Научное издание

Шабловский Ярослав Олегович

**РАВНОВЕСИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ
С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Монография

Редактор *Т. Н. Мисюрова*
Компьютерная верстка *М. В. Кравцова*

Подписано в печать 23.12.21.
Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Ризография. Усл. печ. л. 14,18. Уч.-изд. л. 15,8.
Тираж 100 экз. Заказ № 712/28.

Издатель и полиграфическое исполнение
Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого.
Свидетельство о гос. регистрации в качестве издателя
печатных изданий за № 1/273 от 04.04.2014 г.
пр. Октября, 48, 246746, г. Гомель