

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В КОНТЕКСТЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛОХИМИИ

*Я.О. Шабловский**

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

**Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович,*

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Структурная чувствительность свойств материала обуславливается характером анизотропии его строения и, в особенности, уровнем проявления анизотропии – молекулярным, мезоскопическим либо макроскопическим. Поликристалличность большинства технически значимых материалов отнюдь не нивелирует анизотропию зёрен, составляющих материал. Напротив, хорошо известно, что текстурированный поликристалл анизотропен и во многих аспектах сравним с монокристаллом. Наряду с анизотропией, ещё одним фундаментальным свойством кристаллического состояния вещества является его полиморфизм. Обычно полиморфизм материала серьёзно затрудняет его получение и в ещё бóльшей степени – его практическое применение, поэтому в материаловедении полиморфизм расценивается как нежелательное явление. Сущность выдвигаемого подхода заключается в том, чтобы использовать закономерности этого явления для решения обратной задачи кристаллохимии. А именно, предлагается руководствоваться преимуществом кристаллических структур, анализируя их на основе результатов экспериментального исследования индикативных свойств. Нами рассмотрены индикативные кристаллохимические свойства для разных типов материалов. Особое внимание уделено первичным и средним ферроикам.

Ключевые слова: кристаллический материал, анизотропия, структурная чувствительность

STRUCTURAL ANALYSIS OF CRYSTALLINE MATERIALS WHILE SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF CRYSTAL CHEMISTRY

*Ya.O. Shablowsky**

*Gomel State Technical University,
Belorussia, 246746, Gomel, prosp. Oktiabria, 48*

**Corresponding author: Shablowsky Yaroslav Olegovich,*

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

The notions of structure and anisotropy are the fundamental ones both for crystal chemistry and for material science. Crystal anisotropy is due to crystalline materials consisting of periodically repeating arrays of structural units. This article deals with cases when a crystal structure cannot be determined univocally from a three-dimensional diffraction pattern. Structural sensitivity of material properties is determined by the structure anisotropy and in particular by the specific level of the anisotropy manifestation. Another fundamental property of crystalline state is polymorphism. As a rule it is regarded as an undesirable phenomenon since it usually inhibits synthesis of a material and so much the worse it encumbers practical applications of materials. The essence of the approach we advance in the paper is including analysis of the crystal polymorphism while solving the reverse problem of crystal chemistry. Namely, we propose to use the regular succession of crystal structures when analyzing the results of its indicative properties experimental study. We have explored indicative crystallochemical properties for various types of crystalline materials with special attention paid to primary and intermediate ferroics.

Keywords: crystalline material, anisotropy, structural sensitivity

Введение. Корректный учёт анизотропии имеет важное значение не только для воспроизводимости функционально значимых свойств материала при его получении [1], но и для его эффективного использования [2]. Предмет нашего исследования – анизотропия кристаллических материалов как проявление структурной чувствительности их свойств.

До настоящего времени теоретические исследования в указанном направлении ограничивались систематизацией экспериментальных данных и их эмпирическими обобщениями [3, 4].*) Авторы [6] обратили внимание на эффект регуляризации структуры: при изменении регулярности в строении вещества со-

*) Существует мнение [5], что проблему структурной чувствительности кристаллической анизотропии невозможно решить на основе фундаментальных принципов

размерно изменяются его структурно-чувствительные свойства, причём изменения свойств обратимы в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Регулярность структуры означает наличие закономерной пространственной повторяемости конфигураций структурных единиц, а потому ограничивает вариативность таких конфигураций. Присущий всем кристаллическим фазам полиморфизм делает «многомерной» прямую задачу кристаллохимии, но в то же время существенно расширяет возможности выбора аналитических средств решения обратной задачи кристаллохимии – структурного анализа кристаллического материала на основе результатов экспериментального исследования его свойств. Полиморфные превращения, как и всякий рекристаллизационный процесс, обнаруживают закономерную преемственность структур [7]. Об их взаимном соотношении для смежных модификаций кристаллической фазы можно судить по характеру изменений совокупности свойств кристаллического образца при его полиморфном превращении. Благодаря этому решение обратной задачи кристаллохимии для конкретной структуры удаётся свести к анализу набора индикативных свойств, совокупность которых выявляет специфические черты этой структуры и присущих ей трансформаций. Далее мы рассмотрим индикативные кристаллохимические свойства разных типов материалов.

Моноферроики и смешанные ферроики

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

$$\mathcal{F} = g^{\bullet} \setminus g, \quad (1)$$

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 [8]. По определению, ранг \mathcal{R} ферроика равен тен-

зорному рангу основного кристаллографического инварианта множества \mathcal{F} . При этом выделяют первичные ферроики ($\mathfrak{R}=1$ либо 2), средние ферроики ($\mathfrak{R}=3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathfrak{R}\geq 5$).

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 [8]. 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, часто называемых сегнетоэлектриками, такая бистабильность структуры проявляется в способности к реполяризации, благодаря чему процессы их монодоменизации и переключения хорошо изучены. Воздействия, обеспечивающие монодоменизацию и последующее переключение бистабильной структуры полиморфных кристаллов с неполярной НТМ, указаны в табл. 1 и 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. 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. Уточнение необходимо ввиду того, 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. 2 перечислены полиморфные превращения неполярных средних ферроиков. При таких переходах монодоменизация структуры НТМ обеспечивается парным воздействием.

Таблица 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
	$6/m; 4/m$	$\dot{M}_3; X_6$

Вернёмся к соотношению (1). Множеству \mathcal{F} соответствует набор кристаллографических инвариантов \mathcal{J}_n ($n = 1, 2, \dots$), описывающих тензорные свойства, которыми обладает НТМ, но не обладает ВТМ в силу того, что эти свойства запрещены симметрией структуры ВТМ:

$$\mathcal{J}_n \in (\hat{\mathcal{S}} \setminus \hat{\mathcal{S}}^\bullet), \quad (2)$$

где $\hat{\mathfrak{S}}$ и $\hat{\mathfrak{S}}^*$ – множества инвариантов групп g и g^* соответственно. Инвариант низшего ранга в наборе (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. Смешанным ферроикам свойственны несколько (не менее двух) кристаллохимически эквивалентных основных инвариантов. Все инварианты J_m обусловлены одним и тем же искажением структуры $g^* \rightarrow g$, поэтому при любой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону. Следовательно, температурные зависимости инвариантов J_m совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей.

Таблица 2

Неполярные средние ферроики

Переход	Монодоменизирующие воздействия	Соотношения прямой пропорциональности тензорных величин
1	2	3
$m\bar{3}m - 32^*$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim d_{14} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$m\bar{3} - 32^*$		
$6/mmm - 32^*$		
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*	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{11} \sim c_{14}$
$\bar{3}m - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{11} \sim d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$\bar{6}2m - 32^*$	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - \bar{6}2m$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	–

Продолжение табл. 2

1	2	3
$m\bar{3} - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;$	$d_{14} \sim \wp_{11}$
$m\bar{3}m - 23$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6$	$d_{14} \sim d_{36} \sim \wp_{11}$
$4/mmm - \bar{4}2m$	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	
$m\bar{3}m - 422$	$E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 422$		
$6/mmm - 622$		
$6/mmm - 222$	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6$ $E_1\dot{M}_1; E_2\dot{M}_2; E_3\dot{M}_3$	$d_{14} \sim d_{25} \sim d_{36} \sim$ $\sim \wp_{11} \sim \wp_{22} \sim \wp_{33}$
$4/mmm - 222$		
$mmm - 222$		
$m\bar{3} - 222$		
$m\bar{3}m - 222$		
$\bar{4}3m - 222$		
$4/m - \bar{4}$		
$422 - 222$	E_3X_6	—
$622 - 222$		
$432 - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$	—
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$		
$m\bar{3}m - 432$	$E_1\dot{M}_1 = E_2\dot{M}_2 = E_3\dot{M}_3$	—
$\bar{4}3m - 23$		
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	$E_1\dot{M}_1 = -E_2\dot{M}_2$	—
$\bar{4}2m - 222$	$E_3\dot{M}_3$	—
$m\bar{3}m - \bar{3}m$	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	—
$m\bar{3} - \bar{3}m$		
$6/mmm - \bar{3}m$		

В частности, для кристаллов, испытывающих переходы из модификаций со структурами, отвечающими группам $m\bar{3}m$ либо $4/mmm$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 422, а также для кристаллов, испытывающих переходы из модификации со структурой, отвечающей группе $6/mmm$, в модификацию со структурой, отвечающей группе 622, имеет место взаимосвязь

$$d_{14} \sim \wp_{11} \sim \wp_{33}, \quad (3)$$

где d_{iv} – пьезокоэффициент, \wp_{ij} – компонента псевдотензора гирации. Волна \sim обозначает прямую пропорциональность между величинами, т.е. совпадение их температурных и барических зависимостей с точностью до постоянного множителя:

$$\frac{d_{14}}{\wp_{11}} = \text{const}, \quad \frac{\wp_{11}}{\wp_{33}} = \text{const}. \quad (4)$$

Такое совпадение позволяет прогнозировать температурную (либо барическую) зависимость пьезокоэффициента по известной температурной (либо, соответственно, барической) зависимости гиротропии. Примером может служить оценка температурной зависимости пьезокоэффициента d_{14} трихлорокупрата (II) цезия CsCuCl_3 , испытывающего при температуре $T \approx 423\text{K}$ полиморфный переход 622 – 6/mmm (точнее, $P6_322$ – $P63/mmc$). Представленная на рис. 1 зависимость $d_{14}(T)$ рассчитана нами на основе результатов измерений гиротропии CsCuCl_3 , выполненных в работе [9]. Ограниченный объем имеющихся в литературе данных не позволил определить для CsCuCl_3 численные значения коэффициентов пропорциональности, отвечающих линейным корреляциям (4). По этой причине зависимость $d_{14}(T)$ представлена на рис. 1 в относительных единицах.

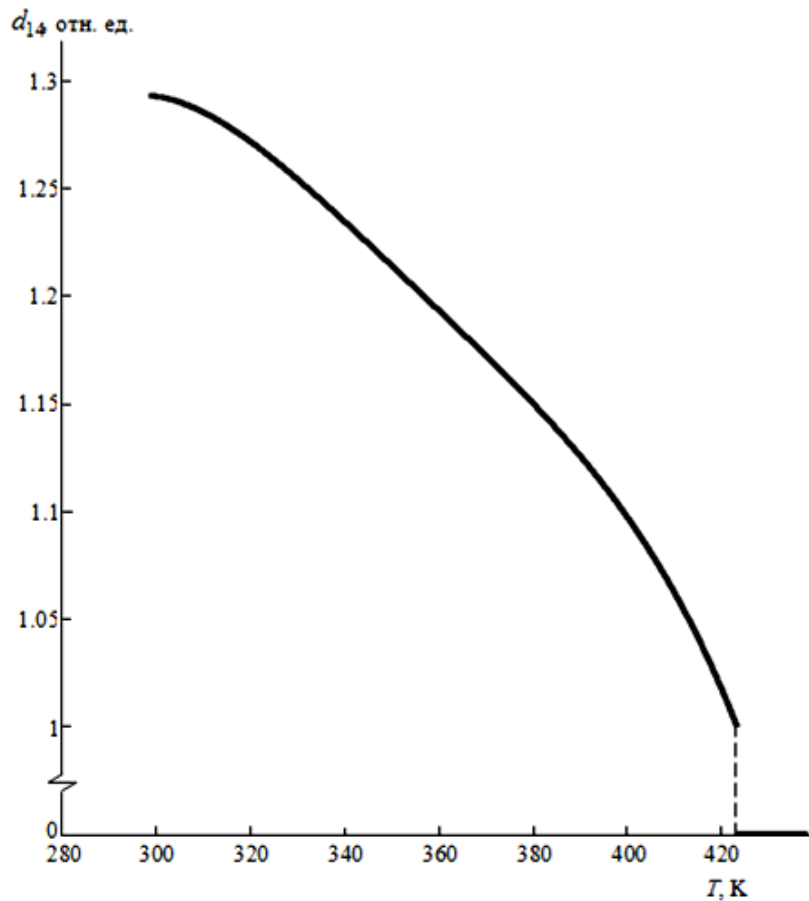


Рис. 1. Температурная зависимость пьезокоэффициента трихлорокупрата (II) цезия CsCuCl_3

Для средних ферроиков соотношения типа (3) между пьезокоэффициентом d_{iv} , модулем упругости $c_{\mu\nu}$ и/или компонентами φ_{ij} псевдотензора гирации приведены в последнем столбце табл. 2. Прочерк означает отсутствие таких взаимосвязей.

Основное практическое значение указанных в табл. 2 линейных корреляций – прогнозирование температурных и барических зависимостей величин, прямое измерение которых может быть затруднительным или даже невозможным. Проиллюстрируем сказанное соотношением $d_{11} \sim c_{14}$ для НТМ диоксида кремния SiO_2 (α -кварц). Экспериментальные значения d_{11} и c_{14} [10], соответствующие одной и той же температуре ($293^\circ\text{K} \leq T \leq 846^\circ\text{K}$), были использованы нами в качестве координат точек, наносимых на плоскость $(d_{11}; c_{14})$. Зависимость $d_{11}(c_{14})$, полученная таким построением, представлена на рис. 2.

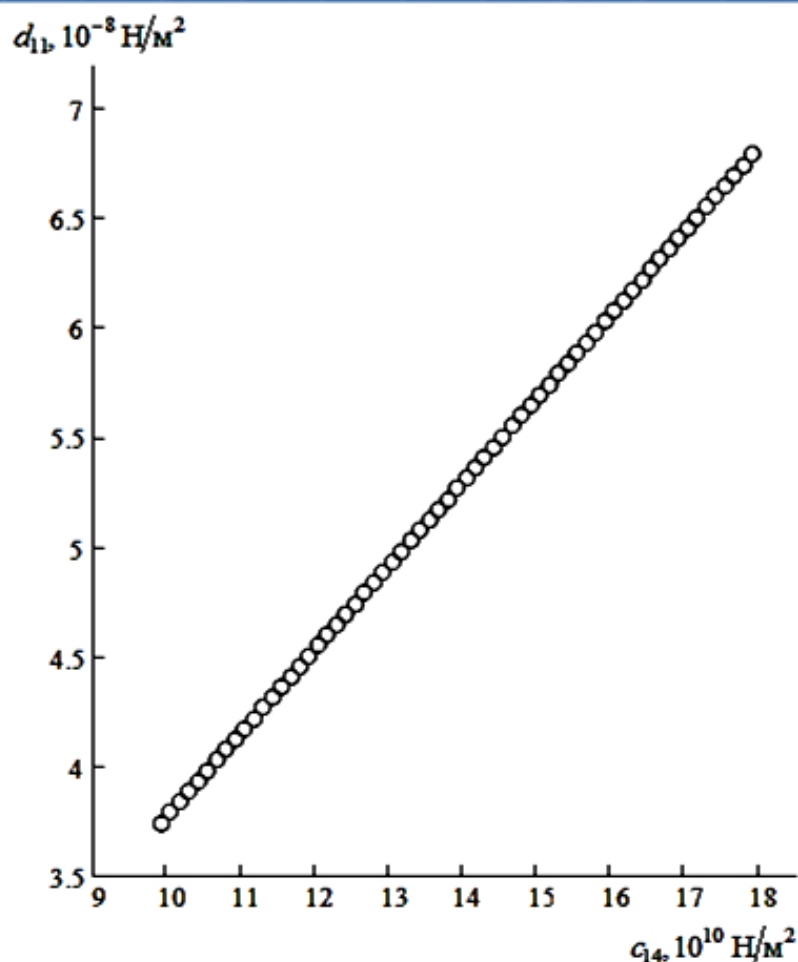


Рис. 2. Взаимная корреляция модуля упругости c_{14} и пьезокоэффициента d_{11} монокристаллического диоксида кремния SiO_2

Большинство первичных ферроиков являются смешанными, тогда как в классе средних ферроиков, наоборот, преобладают моноферроики. Полиморфные превращения моноферроиков четвёртого ранга указаны в нижних ячейках табл. 2, отделённых двойной горизонтальной линией от основной части, посвящённой ферроикам третьего ранга. Полиморфные превращения смешанных средних ферроиков в табл. 2 отмечены звёздочкой. Класс высших ферроиков исчерпывается семью переходами: $23 - 222$, $m\bar{3}m - m\bar{3}$, $m\bar{3}m - 4/mmm$, $m\bar{3}m - mmm$, $m\bar{3} - mmm$, $4/mmm - mmm$, $6/mmm - mmm$. 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.

Полярные кристаллы

Для полярных структур определяющим фактором служит наличие электрической поляризации P , которая может иметь пьезоэлектрическую либо сегнетоэлектрическую природу. Многие авторы не разграничивают эти два вида поляризации и рассматривают сегнетоэлектрики как разновидность пьезоэлектриков [11], хотя «типичные» полярные структуры, обнаруживаемые в подавляющем большинстве случаев, оказываются сегнетоэлектрическими. Истинные (несегнетоэлектрические) пьезоэлектрики встречаются сравнительно редко.*). С сегнетоэлектриками их роднит наличие пьезоэлектрических свойств, сходство которых усиливается в области сверхнизких температур, в которой все полярные кристаллы обнаруживают выраженное термодинамическое подобие температурного поведения пьезоэлектрического коэффициента Π . Термодинамический анализ, основанный на геометрической формализации однокомпонентных фазовых равновесий [12], показал:

$$P|_{T=0} = 0; \quad \Pi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

В то же время, с кристаллохимической точки зрения пьезоэлектрическая поляризация структуры существенно отличается от сегнетоэлектрической.

Благодаря способности сегнетоэлектриков к доменизации их поляризация может под действием внешнего электрического поля реориентироваться у полярной (сегнетоэлектрической) модификации и индуцироваться у неполярной (пьезоэлектрической) модификации того же кристалла. В то же время, у пьезоэлектриков поляризация под действием внешнего электрического поля изменяется линейно, сохраняя направление. В свете результатов проведённого выше

*) Истинными пьезоэлектриками 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 (этилендиаминтартрат, сахароза, резорцин, циклические производные аминодифенила).

кристаллохимического анализа полиморфизма ферроиков сказанное означает, что структуры модификаций истинного пироэлектрика, смежные с его полярной модификацией, не могут находиться в мероздрическом соотношении со структурой этой модификации. По указанной причине полиморфные превращения истинных пироэлектриков могут быть только реконструктивными.

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. Т.к. сегнетоэлектрические домены полярны, это требование может быть выполнено только при мероздрическом соотношении структур сегнетоэлектрической и параэлектрической модификаций.

Неполярные пьезоактивные кристаллы

Пьезоактивные кристаллические структуры поляризуются при анизотропной механической деформации. Поскольку с пьезоэлектрическим эффектом принято связывать любое деформационно-индуцированное изменение поляризации структуры [11], 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, т.к. пьезоэффект, наряду с генерацией второй гармоники и гиротропией, возможен только в ацентричных кристаллах [13]. Пьезоэлектрическое исследование малоизученных кристаллических структур этого класса 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 $Pb_5Ge_3O_{11}$, являющийся перспективным оптическим и акустическим материалом. Структура его ВТМ имеет инверсионно-планальную симметрию (пр.гр. $P\bar{b}2m$, $P\bar{b}m2$ либо их гемисимморфные аналоги),

но многие авторы до сих пор руководствуются старыми данными [14], согласно которым эта структура имеет инверсионно-примитивную симметрию $\bar{P}6$. Между тем, если допустить, что ВТМ германата свинца действительно имеет такую структуру, то при её полиморфном превращении должны оставаться инвариантными пьезоэлектрические коэффициенты d_{11} и d_{22} (см. [13]). Вопреки этому, при детальном пьезоэлектрическом исследовании [15] 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 [16] провели нелинейнооптическое исследование полученной ими ВТМ карбоната лития-натрия LiNaCO_3 , но отнесли структуру этой модификации к фёдоровской группе $\bar{P}6$. Если бы эта структура действительно имела симметрию $\bar{P}6$ то величина δ_{eff} коэффициента генерации второй гармоники выражалась бы равенствами [13, 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 [16] зависимости $\delta_{eff}(\varphi)$ отсутствует экстремум при $\varphi = 0$.

Гиротропные кристаллы

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 [13]. В контексте об-

ратной задачи кристаллохимии помимо отмеченного несовпадения множеств пьезоактивных и гиротропных структур важное значение приобретают геометрические особенности указательных поверхностей тензора гирации [17], 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 [18], 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 [18],

допустить, что переход пропионата дикальция-стронция в эту модификацию есть превращение $422 - 4$, то в таком случае $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_6$ – моноферроик первого ранга и должен обнаруживать изменение гирации сегнетоэлектрической модификации при её переполаризации. Между тем, в действительности такое изменение не наблюдается, что отметили сами авторы [18]. Указанное противоречие устраняется, если принять во внимание результаты [19] – [22], свидетельствующие о том, что структура НТМ пропионата дикальция-стронция – примитивная аксиальная моноклинная (пр.гр. $P2_1$). В самом деле, структурное превращение $422 - 2$ 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 ВТМ[23]. Этот экспериментальный факт указывает на наличие у пропионата дикальция-стронция голоэдрической тетрагональной «структурной прафазы».

В завершение данного раздела уместно отметить, что гиротропные эффекты в кристаллических материалах имеют не только прикладное (структурно-аналитическое), но и фундаментальное значение. Речь идёт о расширении возможностей проведения реакций абсолютного асимметрического синтеза.

Известно [24], что осуществление таких реакций требует наличия в реакционной системе гиротропии, симметрически тождественной естественной гиротропии. Необходимую для стереоселекции энантиомерных форм хиральность реакционной системы обеспечивают, проводя реакции на поверхности гиротропного (обычно кварцевого) катализатора [24]. Хиральность, равноценную хиральности такого катализатора, создаёт лазерное облучение фоторефрактивных материалов – Al_2O_3 , BaTiO_3 , CdS , LiIO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$,

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и т.п. Это подтверждают результаты изучения фотоэлектрогирации и магнитогирации [25].

Заключение. Изменение регулярности структуры вещества, вызванное изменением физических условий его образования или существования либо вариацией его химического состава, ведёт к соразмерным изменениям его анизотропии и структурно-чувствительных свойств, обратимым в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. В качестве индикативных кристаллохимических свойств анизотропных материалов целесообразно рассматривать электрическую поляризацию, пьезоактивность и гиротропию. Особенно информативен сопоставительный анализ названных свойств в естественном и в индуцированном состояниях. При этом индуцирование гиротропии в кристаллическом материале (фотоэлектрогирация и магнитогирация) делает принципиально возможным проведение контролируемых реакций абсолютного асимметрического синтеза на поверхности такого материала.

Структуры модификаций истинного пироэлектрика, смежные с его полярной модификацией, не могут находиться в мероздрическом соотношении со структурой этой модификации. Сегнетоэлектрические модификации кристаллов, наоборот, находятся в мероздрическом соотношении со структурами параллельных модификаций этих кристаллов.

Смешанным ферроикам свойственны несколько (не менее двух) кристаллохимически эквивалентных основных инвариантов. Т.к. все они обусловлены одним и тем же искажением структуры, при любой термодинамической траектории энантиотропного перехода все эти инварианты изменяются по одному и тому же закону, т.е. их температурные зависимости совпадают с точностью до постоянного множителя. То же верно для их барических зависимостей. Основное практическое значение этот результат имеет для средних ферроиков (таблица 2), у которых прямое измерение практически значимых анизотропных характеристик может быть затруднительным или даже невозможным.

Список литературы

1. Небольсин В.А., Дунаев А.И., Воробьёв А.Ю., Самофалова А.С., Зенин В.В. Формирование «отрицательных» нитевидных кристаллов кремния // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 789-795.
2. Глазков С.С., Пожидаева А.Е., Тарханов А.К., Рудаков О.Б. Влияние анизотропии материала на краевой угол смачивания и энергетические характеристики поверхности древесины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 11-16.
3. Кидяров Б.И., Атучин В.В., Первухина Н.В. Эмпирические взаимосвязи «структура – свойство» и дизайн ацентричных оксидных кристаллов для оптоэлектроники // Рост монокристаллов и тепломассоперенос. В 4-х т. Под ред. В.П. Гинкина. Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ. 2005. Т. 3. С. 701-710.
4. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. Систематизация и взаимосвязь микро- и макроструктуры с физическими свойствами оксидных кристаллов без центра инверсии. I. Симметричные ограничения и статистика // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 4. С. 21-26.
5. Thakur T. S., Dubey R., Desiraju G. R. Crystal structure and prediction // Annual Review of Physical Chemistry. 2015. Vol. 66, № 1. P. 21-42.
6. Зайцев А.В., Лукин А.В., Трефилов Н.В. Закономерности полей структуры двухфазных однонаправленно армированных волокнистых композитов // Вестник Пермского национального политехнического университета. Механика. 2003. № 11. С. 29-37.
7. Шабловский Я.О. Преемственность структур при топохимическом синтезе кристаллических материалов // Химия, физика и механика материалов. 2020. № 2 (25). С. 48-78.
8. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in ferroic crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010. 822 p.
9. Hirotsu S. Some optical and thermal properties of CsCuCl_3 and its phase transition near 423 K // Journal of Physics. C: Solid State Physics. 1975. Vol. 8, № 1. P. L12-L16.

10. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца. М.: Энергия, 1970. 488 с.
11. Буш А.А. Пироэлектрический эффект и его применения. М.: МИРЭА, 2005. 212 с.
12. Шабловский Я.О. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл – пар и равновесий в гелиевых системах // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 6. С. 1039-1045.
13. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
14. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $Pb_5Ge_3O_{11}$ // Journal of Solid State Chemistry. 1973. Vol. 6, № 3. P. 378-383.
15. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5PbO \cdot 3GeO_2$ crystals // Journal of Applied Physics. 1972. Vol. 43, № 3. P. 771-775.
16. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of $LiNaCO_3$ single crystal // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 1999. Vol. 3734. P. 415-419.
17. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 211 с.
18. Glazer A.M., Stadnicka K., Singh S. The structure and optical activity of the paraelectric phase of dicalcium strontium propionate // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1981. Vol. 14, № 33. P. 5011-5029.
19. Kobayashi J., Bouillot J., Kinoshita K. Optical activity of ferroelectric dicalcium strontium propionate // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 1971. Vol. 47, № 2. P. 619-628.
20. Dvořák V., Ishibashi Y. Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions // Journal of the Physical Society of Japan. 1976. Vol. 41, № 2. P. 548-557.
21. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y., Miyazaki H. Crystal symmetry of $Ca_2Sr(C_2H_5CO_2)_6$ in the low temperature phase // Ferroelectrics. 1978. Vol. 20, № 1. P. 201-202.

22. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y. Direct optical visibility of ferroelectric domains of dicalcium strontium propionate $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ // Applied Physics Letters. 1980. Vol. 36, № 11. P. 907-909.

23. Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. Ferroelasticity and the origin of optical activity of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP) // Journal of the Physical Society of Japan. 1977. Vol. 43, № 1. P. 195-203.

24. Klabunovsky E.I. Enantiomorphic crystals like quartz play a role in the origin of homochirality on Earth // Astrobiology. 2001. Vol. 1, № 2. P. 127-131.

25. Шабловский Я.О. Фотоиндуцированные свойства монокристаллов ниобата, танталата и иодата лития // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 5. С. 600-607.

References

1. Nebol'sin V.A., Dunaev A.I., Vorob'yev A.Y., Samofalova A.S., Zenin V.V. Formation of «negative» silicon whiskers. Inorganic Materials, 2017, vol. 53, no 8. P. 775-780.

2. Glazkov S.S., Pozhidaeva A.Y., Tarchanov A.K., Rudakov O.B. [Influence of anisotropy of the material on the corner of wetting and power characteristics of the surface of wood]. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy [Condensed Matter and Interphases], 2014, vol. 16, no. 1, P. 11-16.

3. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. Systematics and relationship between physical properties and micro- and macrostructure of noncentrosymmetric oxide crystals. I. Symmetry relations and statistics. Nano- & microsystem technics. 2006, no. 4, P. 21-26.

4. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. Systematics and relationship between physical properties and micro- and macrostructure of noncentrosymmetric oxide crystals. II. Nonlinear optical properties of binary oxide crystals. Nano- & microsystem technics, 2006, no. 5, P. 20-25.

5. Thakur T.S., Dubey R., Desiraju G.R. Crystal structure and prediction // Annual Review of Physical Chemistry, 2015, vol. 66, no. 1, P. 21-42.

6. Zajcev A.V., Lukin A.V., Trefilov N.V. Zakonomernosti polej struktury dvuhfaznyh odnonapravlenno armirovannyh voloknistyh kompozitov. Vestnik Permskogo nacional'nogo politehnicheskogo universiteta. Mehanika, 2003, no. 11, P. 29-37. (in Russian).

7. Shablovsky Ya.O. [Succession of structures at topochemical synthesis of crystalline materials]. Himiya, fizika i mekhanika materialov [Chemistry, physics and mechanics of materials]. 2020, no. 2, P. 48-78. (in Russian).

8. Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. Domains in Ferroic Crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010. 822 p.

9. Hirotsu S. Some optical and thermal properties of CsCuCl_3 and its phase transition near 423 K. Journal of Physics. C: Solid State Physics. 1975, vol. 8, no. 1, P. L12-L16.

10. Smagin A.G., Jaroslavskij M.I. P'ezoelektrichestvo kvarca [Piezoelectricity of quartz]. M.: Energija, 1970. 488 p. (in Russian).

11. Bush A.A. Pirojelektricheskiy jeffekt i ego primenenija [Pyroelectricity and its applications]. M.: MIREA, 2005. 212 p.(in Russian).

12. Shablovsky Ya.O. Geometrical interpretation of crystal-vapor phase equilibria and equilibria in helium systems. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2009, vol. 83, no. 6, P. 907-912.

13. Sirotin Ju.I., Shaskol'skaja M.P. Osnovy kristallofiziki [Fundamentals of crystal physics]. M.: Nauka, 1979. 640 p.(in Russian).

14. Newnham R.E., Wolfe R.W., Darlington C.N. Prototype structure of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Journal of Solid State Chemistry, 1973, vol. 6, no. 3, P. 378-383.

15. Yamada T., Iwasaki H., Niizeki N. Elastic and piezoelectric properties of ferroelectric $5\text{PbO}\cdot 3\text{GeO}_2$ crystals. Journal of Applied Physics, 1972, vol. 43, no. 3. P. 771-775.

16. D'yakov V.A., Laptinskaya T.V., Pryalkin V.I. Optical and nonlinear optical properties of LiNaCO_3 single crystal. Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. 1999, vol. 3734, pp. 415-419.

17. Shubnikov A.V. Osnovy opticheskoy kristallografii [Fundamentals of optical crystallography]. M.: Izd-vo AN SSSR, 1958. 211 p.(in Russian).
18. Glazer A.M., Stadnicka K., Singh S. The structure and optical activity of the paraelectric phase of dicalcium strontium propionate. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1981, vol. 14, no. 33, P. 5011-5029.
19. Kobayashi J., Bouillot J., Kinoshita K. Optical activity of ferroelectric dicalcium strontium propionate. Physica Status Solidi (B): Basic Research, 1971, vol. 47, no. 2, P. 619-628.
20. Dvořák V., Ishibashi Y. Two-sublattice model of ferroelectric phase transitions. Journal of the Physical Society of Japan, 1976, vol. 41, no. 2, P. 548-557.
21. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y., Miyazaki H. Crystal symmetry of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ in the low temperature phase. Ferroelectrics, 1978, vol. 20, no. 1, P. 201-202.
22. Hosokawa T., Kobayashi J., Uesu Y. Direct optical visibility of ferroelectric domains of dicalcium strontium propionate $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ // Applied Physics Letters, 1980, vol. 36, no. 11, P. 907-909.
23. Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. Ferroelasticity and the origin of optical activity of $\text{Ca}_2\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$ (DSP). Journal of the Physical Society of Japan, 1977, vol. 43, no. 1, P. 195-203.
24. Klabunovsky E.I. Enantiomorphic crystals like quartz play a role in the origin of homochirality on Earth. Astrobiology, 2001, vol. 1, no. 2, P. 127-131.
25. Shablovsky Ya.O. Photoinduced properties of lithium niobate, tantalite and iodate single crystals. Inorganic Materials, 2005, vol. 41, no. 5, P. 600-607.

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики и электротехники Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого