

DOI <https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1485.00>

© Почетный член С. К. ФИЛАТОВ,* П. ПАУФЛЕР**

**СИСТЕМАТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КРИСТАЛЛОВ,
ОБОБЩЕННАЯ НА ОСНОВЕ КРИТЕРИЕВ БЮРГЕРА**

* Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;
e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

** Дрезденский технический университет,
01062, Дрезден, Германия;
e-mail: peter.paufler@tu-dresden.de

Предлагается расширенная (3×3) классификация полиморфных превращений, в которой в дополнение к I и II координационным сферам М. Дж. Бюргера вводится 0-я координационная сфера. В результате этого первый параметр классификации — номер преобразуемой координационной сферы — принимает значения 0 (атом, ион), 1 (координационный полиэдр) и 2 (ближайшее окружение координационного полиэдра). Второй параметр классификации определяется бюргеровским энергетическим барьером перестройки. И здесь, помимо превращений с разрывом химических связей (реконструктивных) и без разрыва связей (деформационных), находят свое место промежуточные типы превращений с разупорядочением структурных единиц (атомов, молекул и других атомных комплексов). В качестве примеров полиморфных превращений с преобразованием 0-й координационной сферы рассматриваются переходы электронов в атоме, изменение спина атома, магнитное упорядочение атомов в кристаллической структуре. Превращения с разупорядочением иллюстрируются замещениями-перескоками структурных единиц и их заторможенным или свободным вращением. Развивается концепция «полиморфизма» химических элементов.

Ключевые слова: полиморфизм кристаллов, классификация полиморфных превращений, кристаллическая структура.

S. K. FILATOV,* P. PAUFLER.** SYSTEMATIC
OF POLYMORPHOUS TRANSFORMATION OF CRYSTALS,
GENERALIZED ON THE BASE OF M. J. BURGER'S CRITERIA

* Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
** Technical University of Dresden, Dresden, Germany

The paper proposes an extended (3×3) classification of polymorphous transformations, which includes the 0th coordination sphere in addition to the M. J. Burger's I and II coordination spheres. As a result, the first parameter of this classification is the number of a transformable coordination sphere — it takes the value equal to 0 (atom, ion), 1 (the coordination polyhedra) and 2 (the nearest to the coordination polyhedra environment). The second parameter of the classification is determined by the Burger's energy barrier for a transformation. And here, in addition to transformations with a break of chemical bonds (reconstructive) and without it (deformational), some intermediate types of transformations take place — with a disordering of structural units (atoms, molecules and other atomic complexes). As examples of polymorphous transformations with transformation

of the 0th coordination sphere, there are considered electron transitions in an atom, changes of the atom's spin, and magnetic ordering of atoms in a crystal structure. Transformations with disordering are illustrated by substitutions-jumps of structural units and their slowed down or free rotation. There is developing the concept of "polymorphism" of chemical elements.

Key words: polymorphism in crystals, classification of polymorphous transformations, crystal structure.

1. ВВЕДЕНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ЯВЛЕНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА

В начале XIX в. минералогии и химики знали о возможности существования химического соединения в разных кристаллических формах. Примерами являются: сера — моноклинная и ромбическая, CaCO₃ — кальцит и арагонит, FeS₂ — пирит и марказит, TiO₂ — рутил и анатаз (Шафрановский, 1980, статья «Э. Митчерлих»). На этом основании Э. Митчерлих ввел термин «диморфизм», который впоследствии был обобщен Й. Берцелиусом как «полиморфизм» (Mitscherlich, 1825). В середине XX столетия М. Дж. Бюргер создал общее учение о полиморфных превращениях, включая их классификации (Buerger, 1951; Бюргер, 1971). В 1966 г. А. Верма и П. Кришна (Верма, Кришна, 1969) рассмотрели полиморфизм как частный случай полиморфизма. На базе этих классических трудов строится данная работа. В ней предлагается дальнейшее развитие классификации типов полиморфных превращений.

Полиморфизм — это существование химического соединения (в частности — простого вещества) в виде кристаллических модификаций, относящихся к разным структурным типам.

То есть полиморфные модификации, согласно определению структурного типа (*с. т.*) (Lima-de-Faria et al., 1990), либо относятся к разным пространственным группам, либо имеют разную заселенность позиций, либо в них не подобны геометрические отношения между соответствующими правильными системами точек.

За двухвековую историю развития учения о полиморфизме понимание этого явления расширено путем включения в перечень условий существования, помимо термодинамических параметров T и P , характеристик магнитного поля, электрического поля и т. п. Реальность вносит коррективы и в требование неизменности химического состава полиморфных модификаций. Так, наблюдения показывают, что один из хронологически первых полиморфов TiO₂ — анатаз — не существует без дополнительных примесей (Грунин и др., 1983; Филатов и др., 1987; Филатов, 1990). Вызывает затруднение и нахождение места среди других типов превращений таких переходов, которые сопровождаются вращением структурных единиц. Сохраняются трудности и в изучении магнитоупорядоченных структур рентгенодифракционными методами. С введением изоструктурного типа полиморфизма нарушилось понимание полиморфизма как многоформности и обозначился конфликт между кристаллохимией (изоструктурный полиморфизм) и химией (изоструктурность) (разд. 4.1). Все эти «проблемы роста» свидетельствуют о целесообразности развития классификационных и междисциплинарных разработок в области полиморфизма.

Полиморфизму во всем его многообразии посвящены упомянутые работы М. Дж. Бюргера, глава в учебнике (Филатов и др., 2018) и др. Цель данного

обзора частная. Акцент в ней делается на классификации полиморфных превращений. Система полиморфизма строится в соответствии с номером преобразуемой координационной сферы (нулевой, первой, второй) и масштабом перестройки: с разрывом химических связей, с локальным разрывом связей в результате вращения и перескоков, и без разрыва связей.

2. ОСНОВЫ СТРУКТУРНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ПОЛИМОРФИЗМА М. ДЖ. БЮРГЕРА

Первоначально разделение типов полиморфизма строилось на термодинамических принципах. Однако М. Дж. Бюргер обратил внимание на то, что явления, связанные со скоростью полиморфных переходов и возникновением метастабильных состояний, не могут быть объяснены только с термодинамических позиций. Они определяются величиной энергетического барьера (разрыв химических связей, ионная подвижность и т. п.), препятствующего переходу, и для его понимания необходимо знать те структурные преобразования, которые и составляют атомно-молекулярную сущность полиморфного превращения. Принимая во внимание типы структурных барьеров, М. Дж. Бюргер (Buerger, 1951; Бюргер, 1971) создал приведенную ниже структурную систему типов полиморфизма, которой впоследствии придерживались и авторы других классификаций полиморфизма (Бокий, 1971; Урусов, 1987) и др.

I. Превращения с изменением первой координационной сферы:

- а) деформационные (с растяжением) — быстрые;
- б) реконструктивные (с перестройкой) — медленные.

II. Превращения с изменением второй координационной сферы:

- а) реконструктивные (с перестройкой) — медленные;
- б) со смещением — быстрые.

III. Превращения с разупорядочением:

- а) с вращением — быстрые;
- б) с замещением — медленные.

IV. Превращения с изменением типа связи — медленные.

Первые два типа превращения (I и II) в системе М. Дж. Бюргера представляют собой стройную систему (2×2) преобразований первой и второй координационных сфер (*к. сф.*) путем реконструкции (перестройки, обычно с разрывом химических связей) или путем смещения (без разрыва связей). Используем эту (2×2) систему как ядро классификации полиморфизма.

В то же время третий и четвертый типы превращений не вписываются в эту систему, как и некоторые другие типы полиморфизма. В частности, упомянутая система (2×2) не охватывает преобразований, происходящих внутри атома (иона). Добавление еще одной координационной сферы, 0-й *к. сф.*, устраняет этот пробел. Помимо того, вращения и замещения (превращения с разупорядочением по Бюргеру) естественно входят в единую систему, поскольку и то и другое является своеобразной формой теплового движения структурных единиц с промежуточным (локальным) разрывом химических связей (разд. 4.4). Возникающая таким образом расширенная (3×3) система полиморфизма дается в разделе 4.7.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ТИПОВ ПОЛИМОРФИЗМА И ЕГО СООТВЕТСТВИЕ ПРИНЦИПАМ СТРУКТУРНОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

Термодинамически типы полиморфизма кристаллического вещества различаются по характеру изменения внутренней энергии (Landau, Lifshiz, 1980).

Скачкообразному изменению внутренней энергии E сопоставляются полиморфные переходы I термодинамического рода. Изменению внутренней энергии без скачка соответствуют полиморфные переходы II термодинамического рода. В то же время для переходов II рода характерны скачки первых производных внутренней энергии по температуре dE/dT (скачки теплоемкости) и объема по температуре dV/dT (скачки объемного термического расширения).

Структурный эквивалент энергии кристаллического вещества. Для практического использования этих положений М. Дж. Бюргер сопоставил энергию кристалла с его атомно-молекулярным строением и объемом: «Внутренняя энергия кристалла является суммой всей энергии, заключенной в структуре. Она включает внутриатомную энергию и энергию различных связей между атомами... Если для простоты пренебречь магнитными и сегнетоэлектрическими вкладами, то главной изменяющейся частью внутренней энергии будет энергия химических связей между атомами, так что изменение внутренней энергии следует рассматривать как изменение последней... Можно сказать, что связи осуществляются между соседними атомами... Таким образом, силу химической связи можно сопоставлять с координацией атомов в кристаллической структуре и приближенно характеризовать первой и второй координационной сферой» (Бюргер, 1971, с. 1088).

Соотношение между преобразованиями I и II к. сф. и превращениями I и II термодинамического рода. Имеется тесная, но не тождественная связь между изменениями первой и второй координационных сфер, с одной стороны, и термодинамическим родом (первым или вторым) перехода — с другой. Трансформация первой координационной сферы сопряжена, как правило, с разрывом изначально существующих химических связей, преодолением соответствующего энергетического барьера и значительным (обычно скачкообразным) изменением внутренней энергии и объема. Это дает основание относить подобное *реконструктивное преобразование* к I термодинамическому роду. Если же структуры настолько близки между собой, что могут переходить одна в другую без разрыва связей путем *преобразования типа смещения (деформации)*, то скачок как энергии, так и объема не наблюдается, и полиморфное превращение относится ко II термодинамическому роду.

Рассмотрим обсуждаемый вопрос с позиций возможностей методов экспериментальных исследований. Скачок внутренней энергии кристаллического вещества при термическом полиморфном превращении сопровождается скачком его объема, в частности, объема элементарной ячейки, который в свою очередь является интегральной функцией, структурных параметров, в первую очередь параметров элементарной ячейки. Соответственно, переходы первого рода обычно обнаруживаются методами терморентгенографии и дилатометрии по скачку объема элементарной ячейки или резкому изменению длины образца при температуре перехода. Причем объем, как правило, возрастает с температурой, но бывают исключения (см. ниже). Различие в объеме по-

лиморфных модификаций, связанных переходом I рода, отвечает их разной плотности, поэтому кристаллические структуры подобных модификаций, как правило, также существенно различаются. Значительное изменение структуры не может произойти мгновенно, вследствие чего в некотором интервале температуры сосуществуют обе модификации.

Кинетика полиморфных превращений. Температура полиморфного перехода I рода, определенная при нагревании, обычно оказывается завышенной относительно температуры, установленной при охлаждении, т. е. наблюдается *петля гистерезиса*. В таком случае истинная температура превращения находится в пределах интервала гистерезиса, причем указанный интервал сужается с уменьшением скорости изменения температуры. Это характерно, например, для моноклинно-тетрагонального превращения ZrO_2 : обе фазы наблюдаются в интервале 1150—1250 °С при средней скорости нагревания 100 град/ч.

В случае перехода II рода скорость превращения обычно велика, поэтому модификации не проявляют метастабильности, столь характерной для превращений I рода. Переходы II рода можно регистрировать, например, по скачкообразному изменению термического расширения методами терморентгенографии или дилатометрии, а также по скачку теплоемкости.

Отношения «группа—подгруппа». Полиморфные переходы II рода сопровождаются закономерным изменением симметрии. С повышением температуры появляется дополнительный элемент (элементы) симметрии, и пространственная группа симметрии высокотемпературной модификации оказывается надгруппой группы симметрии низкотемпературной фазы (Вайнштейн и др., 1979). При переходе I рода (реконструктивном) симметрия двух участвующих в превращении модификаций может быть не связана между собой соотношениями типа «группа—подгруппа».

Тенденция повышения симметрии модификаций при нагревании. Все полиморфные переходы как I, так и II, рода описываются тенденцией повышения симметрии вещества с ростом температуры. Исключения встречаются редко, например превращение ромбической серы в моноклинную при нагревании. Недавно обнаруженные новые исключения описаны в (Филатов и др., 2018).

4. РАСШИРЕННАЯ (3 × 3)-СИСТЕМАТИКА ПОЛИМОРФИЗМА

4.1. Превращения с изменением нулевой координационной сферы. Изоструктурный полиморфизм

Некоторые фазовые превращения, открытые в XX в., были отнесены к полиморфизму, в связи с чем возник его новый тип — *изоструктурный полиморфизм* (Понятовский, 1958; Бокий, 1971; Урусов, 1987). Этот термин означает, что данное химическое соединение (или простое вещество) кристаллизуется по крайней мере в двух модификациях, относящихся к одному структурному типу. Следует заметить, что термин полиморфизм был введен двести лет назад, когда полиморфные модификации характеризовались внешней формой их ограненных кристаллов. В последнее столетие, век рентгеновской кристаллографии, модификации различают по кристаллической структуре. Соответственно, если бы сейчас потребовалось заменить традиционный термин полиморфизм более содержательным — *полиструктурность*, то стало бы очевидно, что был введен небесспорный термин (и тип полиморфизма)

изоструктурная полиструктурность. Рассмотрим примеры из обобщающей работы (Филатов, 1995).

Электронные переходы в атомах. При повышенном давлении кубическая гранецентрированная (*к. г. ц.*) структура церия (*с. т.* Ce) испытывает значительное скачкообразное уменьшение объема, обусловленное, как полагают, переходом электрона с одной из внутренних орбит церия на внешнюю оболочку. Аналогично и по сходной причине резкое сжатие без изменения типа структуры (*к. г. ц.*) претерпевает и цезий при высоком давлении. Подобного рода переходы наблюдаются также для оксидов и халькогенидов редкоземельных элементов (EuO, SmS, SmSe).

Впервые изоструктурный переход в церии был обнаружен П. В. Бриджменом в 1927 г. (Bridgman, 1927) в условиях повышенного давления (порядка 7 кбар). Позже Ф. Громб и М. Фокс в 1944 г. (Grombe, Foex, 1944) наблюдали идентичное превращение Ce при атмосферном давлении и низкой температуре ($-180\text{ }^{\circ}\text{C}$), а А. В. Лаусон и Тунг Юан Танг, изучая церий на рентгенодифракционной установке высокого давления, определили (Lawson, Ting Yuan Tang, 1949), что при давлении, равном 7 кбар, гранецентрированная кубическая структура Ce сжимается на 16 % без изменения структурного типа. Эти же авторы предположили, что сжатие вызывается электронным переходом $4f \leftrightarrow 5d$. А. Ф. Шух и Дж. Х. Стурдивант уточнили *in situ* кристаллическую структуру низкотемпературной (она же высокобарическая) модификации церия (Schuch, Sturdivant, 1950) и подтвердили ее изотипность структуре церия в атмосферных условиях. А. И. Лихтер, Ю. Н. Рябинин и Л. Ф. Верещагин (Лихтер и др., 1957), изучая T – P диаграмму церия, показали, что в интервале температур их исследования ($-71 \div -94.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) объемный эффект при повышении температуры уменьшается и составляет 8 % при комнатной температуре. Различные теории электронных переходов внутри атома приведены в обзоре (Понятовский, 1958).

То есть было обнаружено, что *г. ц. к.* структура церия претерпевает изоструктурное фазовое превращение с резким сокращением объема как при повышении давления, так и при понижении температуры. Это стало яркой иллюстрацией к известному положению об антиподобном воздействии температуры и давления на вещество.

Переход электрона с одной орбиты на другую оказывается возможным в том случае, если две электронные конфигурации атома имеют близкие значения энергии. При изменении внешних условий соотношение энергий может поменяться, и электрон перейдет с одной орбиты на другую. А это сопровождается изменением свойств вещества, в том числе его плотности и, как следствие, объема его элементарной ячейки.

Изменение спинового состояния атома. При давлении порядка 500 кбар обнаружено скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки гематита Fe_2O_3 приблизительно на 10 % (Kondo et al., 1980). Поскольку *с. т.* корунда-гематита при этом не изменяется, то изменение объема было отнесено к изоструктурному полиморфному превращению. В то же время этому дается вполне естественная трактовка: под влиянием высокого давления ионы железа из высокоспинового (*в. с.*) состояния в гематите переходят в низкоспиновое (*н. с.*), то есть происходит замещение $\text{Fe}^{3+} (\text{в. с.}) \rightarrow \text{Fe}^{3+} (\text{н. с.})$ (Sanson et al., 2016).

Иными словами, давление стимулирует изменение химического состава вещества. Это изменение менее радикально, чем при замене атомов одного химического элемента атомами другого, но тем не менее оно приводит

к образованию ионов иного электронного строения: спины d -электронов из параллельных переориентируются в попарно антипараллельные. То есть образование двух таких фаз может быть отнесено как к тривиальному случаю полиморфизма (изоструктурному полиморфизму), так и к изоструктурности различных по химическому составу соединений.

Магнитная структура и магнитная симметрия. Нередко к изоструктурному полиморфизму относят и переходы между магнитной и немагнитной модификациями вещества. Для ряда соединений такие фазы не могут различаться по кристаллической структуре и симметрии с использованием традиционных рентгенодифракционных методов исследования. Синхротрон же делает это возможным (Ohsumi, Arima, 2016). В то же время хорошо известно, что подобные модификации различаются по результатам дифракции нейтронов, которая происходит в соответствии с пространственным распределением ядер и магнитных моментов электронных облаков. А это позволяет выявлять нейтронографически не только положение атомов, но и распределение, направление и величину их магнитных моментов, т. е. определять магнитную структуру и магнитную симметрию кристалла. Примером такого превращения является $\alpha \leftrightarrow \beta$ переход железа.

В низкотемпературной ферромагнитной α -модификации железа, по данным нейтронографии, атомы располагаются в узлах объемно-центрированной тетрагональной решетки. Магнитные моменты атомов Fe под действием их взаимных полей ориентируются параллельно друг другу (рис. 1, *a*). В результате железо оказывается намагниченным даже в нулевом внешнем магнитном поле.

При $770\text{ }^\circ\text{C}$, температуре Кюри для железа, магнитное упорядочение в Fe разрушается тепловым движением, атомы остаются в узлах *о. ц. к.* решетки, но уже в произвольной ориентировке, изменяющейся во времени (рис. 1, *б*), железо теряет магнитные свойства, образуется парамагнитная β -модификация Fe.

Сопоставление рис. 1, *a* и *б* позволяет увидеть различие модификаций железа и в отношении симметрии. Ориентирование вектора магнитного момента каждого атома (симметрия вектора ∞m) вдоль оси четвертого порядка (рис. 1, *a*, данные нейтронографии) понижает симметрию структуры в соответствии с принципом Кюри до тетрагональной сингонии, точечной группы магнитной симметрии $4/m\bar{m}'m'$ (m' — плоскость антисимметрии, которой соответствует, кроме отражения в плоскости, изменение направления магнитного момента на противоположное). Высокотемпературная β -фаза относится к кубической сингонии, точечной группе $m\bar{3}m$ (данные рентгенографии и нейтронографии).

Таким образом, использование дифракции рентгеновских лучей и нейтронов дает разные результаты в определении кристаллической структуры и симметрии модификаций железа. Для магнитных кристаллов дифракция нейтронов дает

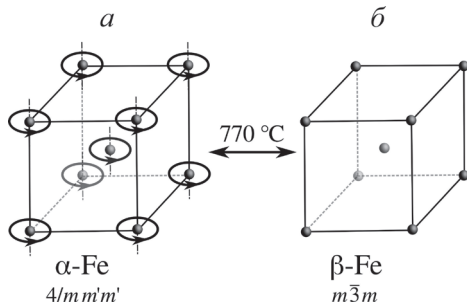


Рис. 1. Структуры ферромагнитной тетрагональной α -Fe (*a*) и парамагнитной кубической β -Fe (*б*) полиморфных модификаций железа (Филатов, 1995).

Fig. 1. Structures of ferromagnetic tetragonal α -Fe (*a*) and paramagnetic cubic β -Fe (*б*) polymorphic modifications of iron (Filatov, 1995).

более полную и потому более правильную информацию о структуре и симметрии, чем дифракция рентгеновских лучей. Поэтому для кристаллической структуры α -железа лучшим приближением является магнитная модель (рис. 1, а).

«Полиморфизм» химических элементов. Отнесение описываемых преобразований к изоструктурному полиморфизму имеет оттенок пограничного конфликта между полиморфизмом и изоструктурностью. В результате заполнения вакантных в основном состоянии атома электронных оболочек возникают ионы того же химического элемента, но иного электронного строения — образуются новые модификации ионов данного элемента. То есть при описанных превращениях несколько изменяются химические строительные частицы, из которых образуется кристаллическая структура того же типа. Такие соединения могут быть названы изоструктурными, а их структуры — изотипными. Что же касается термина полиморфизм, то он в данном случае уместен скорее по отношению к химическому элементу, модификации которого могут различаться количеством электронов (например, Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}), электронной конфигурацией (при неизменном количестве электронов), спином ($\text{Fe}_{a. c.}$, $\text{Fe}_{n. c.}$), количеством нейтронов (изотопы) (Филатов, 1995).

4.2. Превращения с изменением первой координационной сферы

При таких превращениях изменяются координационные числа некоторых атомов. Чаще всего это сопровождается резкой трансформацией кристаллической структуры, разрывом химических связей и преодолением большого энергетического барьера, поэтому скорость превращения мала.

Примером является переход устойчивой модификации ромбоэдрического кальцита, *к. ч.* Са 6, в ромбический арагонит, *к. ч.* Са 9. Также реконструктивно переходит моноклинная модификация диоксида циркония ZrO_2 , бадделейта, *к. ч.* Zr 7, в интервале 1000—1200 °С в тетрагональную фазу, *к. ч.* Zr 8 (рис. 2). Многие другие примеры полиморфных превращений, сопровождающихся перестройкой первой координационной сферы, рассмотрены в обобщающих работах М. Дж. Бюргера (Buerger, 1951; Бюргер, 1971) и частично воспроизведены в учебнике (Филатов и др., 2018). В работе (Филатов, 1990)

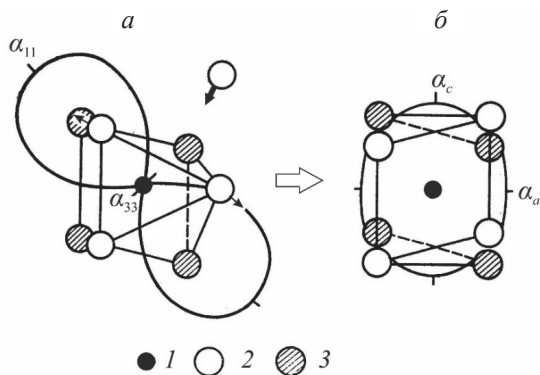


Рис. 2. Пример преемственности перестройки структуры при деформациях и полиморфных превращениях кристаллов при повышении температуры (Филатов, 2011).

Координационный 7-вершинник моноклинной модификации ZrO_2 (бадделейт) и основные черты его перестройки (темные стрелки) (а) в 8-вершинник тетрагональной модификации (б) в сопоставлении с фигурами коэффициентов термического расширения этих двух модификаций. 1 — Zr, 2 — верхние атомы кислорода, 3 — нижние атомы кислорода.

Fig. 2. Example of succession in reconstruction of the structure during deformations and polymorphous transition of crystals while the increase of temperature (Filatov, 2011). Coordination 7-verteces monoclinic modification ZrO_2 (baddeleyite) and principal features of its reconstruction (dark arrows (a)) in the 8-verteces tetragonal modification (b) in comparison with patterns of thermal expansion coefficients of these two modifications. 1 — Zr, 2 — upper atoms of oxygen, 3 — lower atoms of oxygen.

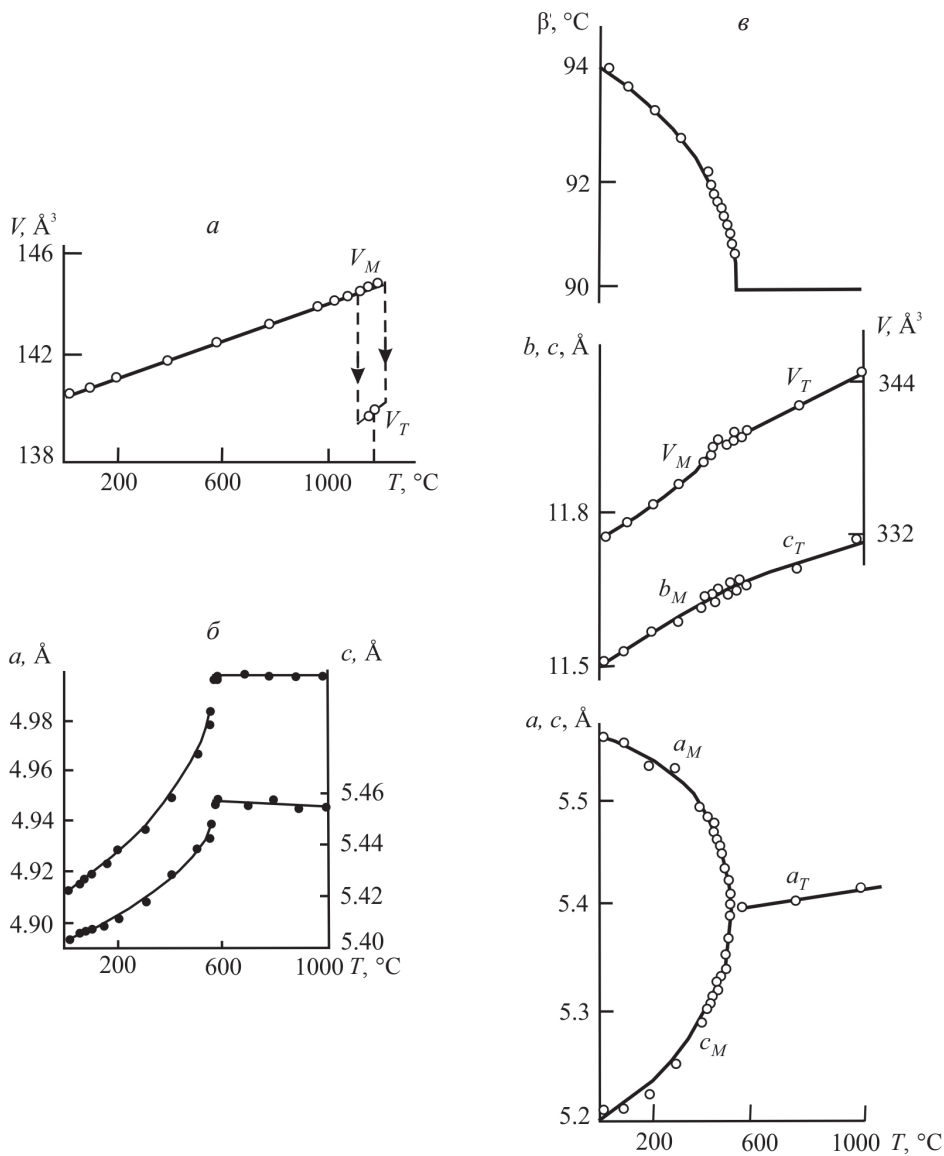


Рис. 3. Полиморфные превращения, сопровождающиеся различными по величине скачками объема модификаций (Филатов, 1990, с. 68, 99, 124).

a — ZrO_2 , $\Delta V = -3.4\%$; b — кварц, $\Delta V = +0.6\%$; c — LaNbO_4 , $\Delta V = 0$. Подстрочными индексами M и T обозначены моноклинная и тетрагональная модификации.

Fig. 3. Polymorphous transitions accompanied by different in value jumps of the modification volume (Filatov, 1990, p. 68, 99, 124): a — ZrO_2 , $\Delta V = -3.4\%$; b — quartz, $\Delta V = +0.6\%$; c — LaNbO_4 , $\Delta V = 0$. Footnote indices M and T specify monoclinic and tetragonal modifications.

такое превращение рассматривается как завершающий этап термических деформаций кристаллической структуры (рис. 2).

Величина скачка объема. При реконструктивном превращении скачок объема может составлять различную долю от объема исходной модификации. В связи с этим вслед за М. Дж. Бюргером можно говорить о промежуточных типах полиморфных переходов. На рис. 3 представлены примеры полиморф-

ных переходов, различающихся величиной скачка объема (Филатов, 1990). При реконструктивном превращении ZrO_2 моноклинная фаза \leftrightarrow тетрагональная фаза (рис. 3, а) объем существенно уменьшается (-3.4%); превращение SiO_2 типа $\alpha \leftrightarrow \beta$ в кварце (рис. 3, б) сопровождается малым скачком объема ($+0.6\%$); превращение $LaNbO_4$ типа смещения моноклинная фаза \leftrightarrow тетрагональная фаза (рис. 3, в) происходит без скачка объема.

4.3. Превращения с изменением второй координационной сферы

Структуры, связанные таким полиморфным переходом, построены из одинаковых группировок, например в модификациях кремнезема SiO_2 — из тетраэдров $[SiO_4]$, причем полиморфы различаются характером сочленения последних между собой. Механизм перехода может изменяться от смещения до преобразования первой координационной сферы. В последнем случае может оказаться необходимым разрыв связей в первой координационной сфере исходной структуры и образование связей в новой структуре. Другими примерами являются переходы в FeS_2 (пирит — марказит), а также взаимные превращения политипных модификаций ZnS (вюртцит — сфалерит). Координационные числа атомов при этом не изменяются (первое число — к. ч. катиона, второе — аниона): 4 и 2 в SiO_2 , 6 и 3 в FeS_2 , 4 и 4 в ZnS (Бюргер, 1971).

Энергетический барьер для таких превращений велик, их скорости малы, характерно сохранение высокотемпературных модификаций при температурах ниже точки перехода в метастабильном состоянии. Так, нестабильные в атмосферных условиях β -тридимит и β -кристобалит сохраняются в атмосферных условиях на протяжении геологического времени.

4.4. Переходы с разупорядочением — вращения

Выделенные М. Дж. Бюргером переходы с разупорядочением (вращения, замещения) по своей природе являются промежуточными между превращениями без разрыва химических связей и с разрывом связей. По сути, такие промежуточные превращения вызываются изменением формы теплового движения в связи с началом вращений или перескоков. Действительно, не может же атом (или группа атомов) начать вращаться или совершать перескоки из одних позиций в другие, не порвав те химические связи, которые он образовывал в своей исходной позиции. С другой стороны, такое нарушение химической связи носит локальный характер, затрагивающий каждым актом перескока или вращения одну-две позиции, в которых это происходит.

С вращением отдельных атомов (0-я к. сф.) ситуация не всегда очевидна. Дело в том, что непросто установить рентгенодифракционными методами вращается атом или не вращается, а также вращается ли он вокруг оси, проходящей через центр атома, или вокруг своего центра — интенсивность дифракционной картины при вращении атома принципиально не изменяется. Благоприятной оказывается ситуация, в которой атомы обладают магнитным моментом. Как уже было показано (рис. 1), к магнитному моменту чувствительна нейтронография, благодаря использованию которой известно, что в α - (ферромагнитной) модификации железа магнитные моменты атомов Fe

параллельны друг другу, и их оси могут рассматриваться как оси вращения атомов. При повышении температуры магнитные моменты атомов Fe разупорядочиваются, и атомы «вращаются» вокруг своих центральных точек.

В случае вращения групп атомов ситуация упрощается. Широко применяемые рентгendifракционные методы исследования предоставляют достаточную информацию о подобных кристаллических веществах. Трудности могут возникать, однако, при поиске ответов на такие вопросы: вращается ли фрагмент структуры вокруг оси или вокруг точки; совершает ли он заторможенное вращение или свободное; каков предел размеров вращающихся фрагментов? Уже получены данные о вращении громоздких алифатических цепочек C_nH_{2n+2} в парафинах; в частности, длина вращающихся цепочек достигает нескольких десятков ангстремов.

Представления о тепловом движении частиц в кристаллах ассоциируются обычно с термическими колебаниями атомов и молекул относительно их положений равновесия. Однако практически в первые же десятилетия использования рентгеноструктурного анализа было выявлено вращательное движение частиц. Приведем цитату из работы 1937 г. В. М. Гольдшмидта — одного из основателей кристаллохимии:

«Изучение термического поведения кристаллов, в строении которых участвуют комплексные ионы или молекулы, в последнее время показало, что в кристалле, кроме колебания относительно положения равновесия, происходит также и вращение комплексных частиц, особенно при температурах, близких к плавлению данного кристалла. Термодинамику таких ротационных процессов изучал А. Ойкен и его сотрудники. Вращение комплексных частиц может сильно влиять на симметрию кристаллического строения, как впервые это было показано Л. Полингом. Так, шаровую симметрию аммония NH_4 , наблюдаемую во многих аммонийных солях, несомненно, следует объяснить отсутствием постоянного места для единичных частиц водорода (вследствие вращения иона); в некоторых нитратах было наблюдеено появление вращения иона NO_3 вокруг тройной оси симметрии, например в кристаллах азотнокислого натрия; начало вращения устанавливалось в этом случае не только измерением удельной теплоты, но и прямо соотношением интенсивностей интерференций рентгеновских лучей» (Гольдшмидт, 1937, с. 34).

Вращаться могут слабо связанные в структуре комплексы, прежде всего электронейтральные молекулы. Поэтому ротационные фазы характерны преимущественно для органических соединений. Классическими представителями ротационных кристаллов являются уже упоминавшиеся нормальные парафины C_nH_{2n+2} , которые служат обычно модельными объектами для изучения высокомолекулярных соединений.

Наиболее эффективно ротационные фазы изучаются методом терморентгенографии. Отметим, что этот метод позволяет измерять температурную зависимость параметров решетки и тем самым не только фиксировать ротационные полиморфные переходы, но и выявлять их структурную и вибрационную природу. Ниже приведены результаты изучения ротационного состояния вещества на примере нормальных парафинов (Филатов и др., 1993; 1997; Котельникова, Филатов, 2002).

На рис. 4 изображены примеры четной ($n = 8$) (а) и нечетной ($n = 9$) (б) углеводородных парафиновых цепочек, из которых строятся парафины. Обычно выделялись три кристаллические модификации парафинов: ромбическая, моноклинная и триклинная — и ротационно-кристаллическая гексагональ-

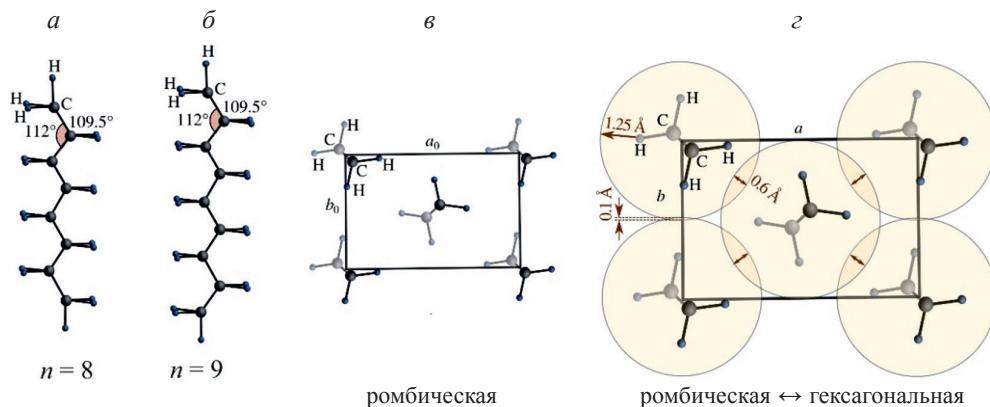


Рис. 4. Кристаллическое строение нормальных парафинов (Филатов и др., 1993; 1997; Котельникова, Филатов, 2002).

Четная (а) и нечетная (б) алифатические цепочки гомологов C_8H_{18} и C_9H_{20} ; расположение цепочек в структуре ромбической (в) и гексагональной (г) модификаций. На рисунках в и г оси молекул (ось с) перпендикулярны чертежу; светлые и темные кружки — атомы, расположенные на разных уровнях вдоль оси с; большие круги — сечения «цилиндров» вращающихся цепочек.

Fig. 4. Crystal structure of *n*-paraffin's (Filatov et al., 1993; 1997; Kotelnikova, Filatov, 2002): even (a) and odd (b) aliphatic chains of C_8H_{18} and C_9H_{20} homolog's; position of chains in structure of orthorhombic (в) and hexagonal (г) modifications (axis *c* perpendicular to pictures); light and dark circles — atoms at different levels along the axis *c*; large circles — sections of «cylinders» of rotating chains.

ная фаза. Рисунок иллюстрирует также основные черты строения парафинов в кристаллическом (в) и ротационно-кристаллическом (г) состояниях.

На рис. 5, а представлены термические деформации парафинового гомолога $C_{23}H_{48}$. Ромбическая кристаллическая модификация Or_{cryst} (колебания алифатических цепочек относительно фиксированных положений равновесия) скачкообразно превращается при температуре $38.5\text{ }^\circ\text{C}$ в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние $Or_{rot.1}$ («срыв» цепочек с положений равновесия и их колебания относительно различных фиксированных положений). Эта ротационная фаза с заторможенным вращением цепочек сменяется при $43.0\text{ }^\circ\text{C}$ высокотемпературным гексагональным ротационно-кристаллическим состоянием $H_{rot.2}$ (свободное вращение цепочек вокруг своих осей) и расплавом при $47.0\text{ }^\circ\text{C}$. Подобная последовательность превращений (или ее часть) наблюдалась на ряде парафиновых гомологов.

Разнообразие ротационно-кристаллических состояний возрастает в случае твердых растворов (рис. 5, б). Видно, что ромбический кристаллический твердый раствор гомологов $C_{22}H_{46}$ и $C_{24}H_{50}$ в соотношении 1 : 1 при $27.4\text{ }^\circ\text{C}$ распадается на два ромбических твердых раствора в связи с достижением короткими цепочками $C_{22}H_{46}$ состояния *rot.1* (заторможенное вращение). При $33.2\text{ }^\circ\text{C}$ более тяжелые молекулы $C_{24}H_{50}$ тоже «срываются» со своих положений равновесия и достигают состояния *rot.1*, смесь фаз снова гомогенизируется. Повышение температуры до $38.0\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к тому, что короткие молекулы $C_{22}H_{46}$ достигают свободного вращения. Начиная с этой температуры гомогенный твердый раствор *rot.(1+2)* содержит относительно легкие молекулы $C_{22}H_{46}$ в состоянии *rot.2* (свободное вращение), а относительно тяжелые молекулы $C_{24}H_{50}$ по-прежнему остаются в состоянии *rot.1* (заторможенные колебания относительно разных, меняющихся во времени положений равновесия) вплоть до полного перехода вещества в состояние *rot.2* при $40.5\text{ }^\circ\text{C}$ и последующе-

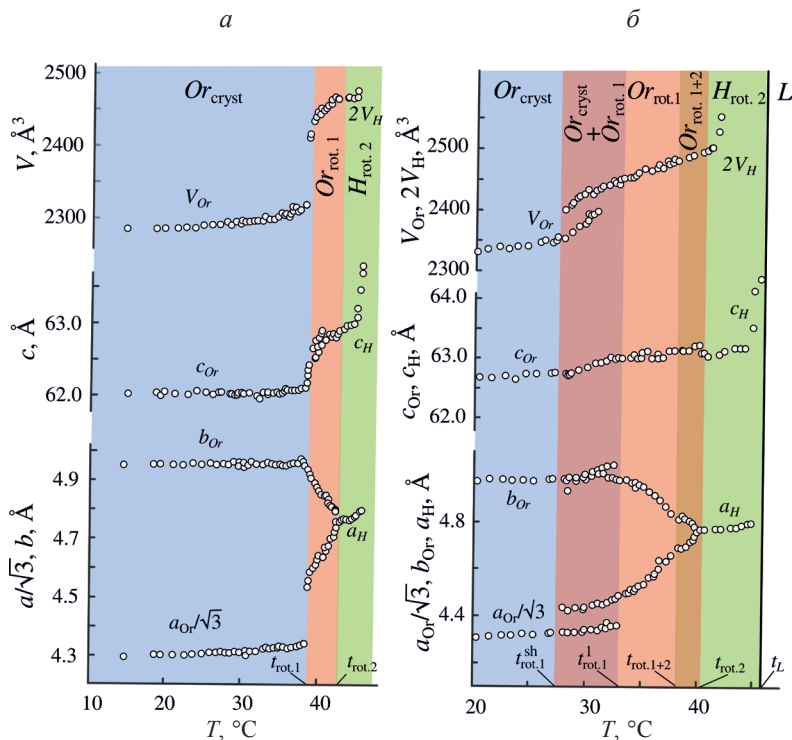


Рис. 5. Температурная зависимость параметров $a\sqrt{3}$, b , c и объема V элементарных ячеек парафинов (Филатов и др., 1993; 1997; Котельникова, Филатов, 2002).

a — ромбическая кристаллическая (Or_{cryst}), ромбическая ротационно-кристаллическая ($Or_{rot.1}$) и гексагональная ротационно-кристаллическая ($H_{rot.2}$) модификации гомолога $C_{23}H_{48}$; b — то же для твердого раствора гомологов $C_{22}H_{46}$ и $C_{24}H_{50}$ в соотношении 1:1. Дополнительные обозначения фаз даны в тексте.

Fig. 5. Thermal dependence of $a\sqrt{3}$, b , c parameters and the volume V of n -paraffin's unit cells (Filatov et al., 1993; 1997; Kotelnikova, Filatov, 2002): a — orthorhombic crystalline (Or_{cryst}), orthorhombic rotation-crystalline ($Or_{rot.1}$) and hexagonal rotation-crystalline ($H_{rot.2}$) modifications of the $C_{23}H_{48}$ homolog; b — the same for the solid solution of $C_{22}H_{46}$ and $C_{24}H_{50}$ homolog's in the 1:1 ratio. Additional designations of phases are in text.

го плавления при 46.5 °C. Подобные результаты получены на десятках природных и синтетических твердых растворах парафинов (Филатов и др., 1993; 1997; Котельникова, Филатов, 2002).

Яркие особенности термического поведения парафинов обусловлены тем, что алифатические цепочки не только колеблются вокруг своих осей относительно фиксированных положений равновесия, но и способны совершать тепловое движение в форме крутильных колебаний, перескакивая из одного положения равновесия в другое (заторможенное вращение) или в виде свободного вращения вокруг оси цепочки. При этом изменение формы теплового движения цепочек приводит к серии полиморфных превращений.

В неорганической кристаллохимии вращательная форма теплового движения молекул и комплексных ионов еще недавно воспринималась как экзотика. Причиной является то, что вращение комплексных частиц проявляется обычно вблизи температуры плавления в относительно узком интервале температур. Изучение таких деталей термического поведения неорганических соединений методом терморентгенографии поли- и особенно монокристаллов начинается

лишь сейчас. Можно ожидать массового выявления вращающихся фрагментов неорганических структур при высоких температурах, как это было уже сделано, например, для кальцита CaCO_3 — вращение карбонат-иона CO_3 вокруг нормали к плоскости треугольника при $T > 970^\circ\text{C}$ с изменением симметрии и образованием ротационных полиморфных модификаций (Reeder, 1971).

4.5. Переходы с разупорядочением — замещения

Как отмечалось в разд. 4.4, однозначное разделение полиморфных превращений по принципу наличия или отсутствия разрыва химических связей встречает затруднения. И так же, как в случае вращения фрагментов структуры, перескоки атомов относятся далее к переходам с локальным разрывом связей.

Сплавы металлов. Простыми примерами фаз упорядочения могут быть металлические сплавы. Так, в структуре низкотемпературной α -модификации сплава CuZn атомы располагаются упорядоченно: Cu в вершинах кубической ячейки, Zn в центре куба (*с. т.* CsCl, рис. 6, *а*). При высоких температурах упорядочение нарушается, причем не при какой-либо определенной температуре, а в интервале температур, который зависит от скорости нагревания. Для сплава CuZn разупорядочение завершается при температуре несколько выше 400°C . В высокотемпературной β -фазе CuZn атомы металла статистически распределяются по позициям *о. ц. к.* решетки (рис. 6, *б*).

Полевые шпаты. Как известно, полиморфные превращения, происходящие вследствие процессов «порядок — беспорядок», типичны для минералов. Так, на рис. 7 схематически показаны положения центров восьми тетраэдров $[\text{TO}_4]$ ($T = \text{Si}, \text{Al}$), принадлежащих к двум правильным системам точек T_1 и T_2 в каркасной структуре полевых шпатов. В высокотемпературной модификации калиевого полевого шпата — санидине — атомы алюминия и кремния статистически распределены по обеим системам позиций, т. е. каждая система занята в среднем на $1/4$ атомами Al и на $3/4$ атомами Si. Структура характеризуется моноклинной группой $P2/m$ (рис. 7, *а*).

В «идеальной» структуре ортоклаза, возникающей при среднем режиме охлаждения, наблюдается частичное упорядочение: позиции T_2 заняты только атомами Si, позиции T_1 статистически заселены атомами Si и Al, моноклинная группа $P2/m$ сохраняется (рис. 7, *б*).

В «идеальной» структуре микроклина, которая образуется при медленном охлаждении на глубине, распределение Al и Si наиболее упорядочено (рис. 7, *в*), в результате чего каждая из позиций T_1 и T_2 разделяется еще на две позиции, так что в структуре микроклина имеется уже четыре независимые

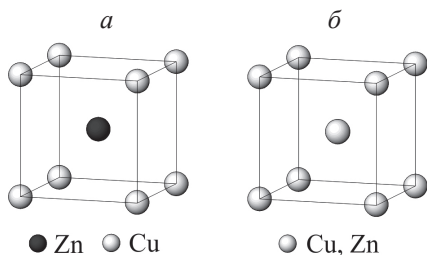


Рис. 6. Кристаллические структуры сплава CuZn.

а — низкотемпературная кубическая модификация, *с. т.* CsCl; *б* — высокотемпературная кубическая *о. ц. к.* модификация, *с. т.* β -Fe (рис. 1).

Fig. 6. Crystal structures of CuZn alloy: *a* — low temperature cubic modification, *c. t.* CsCl; *b* — high temperature cubic modification, *c. t.* β -Fe (Fig. 1).

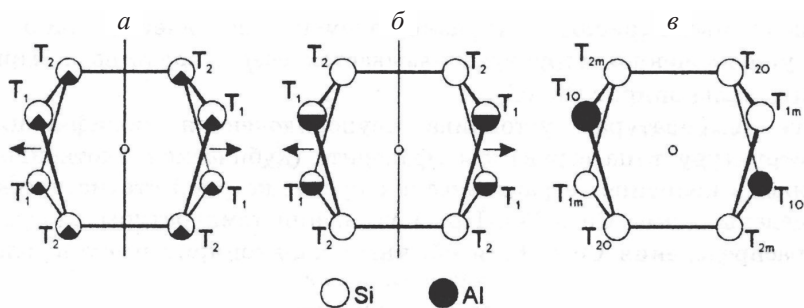


Рис. 7. Схемы распределения атомов Si и Al по тетраэдрическим позициям в санидине (а), ортоклазе (б) и максимальном микроклине (в) (Доливо-Добровольский, 1999).

Обозначения тетраэдров даны в соответствии с принятой для полевых шпатов номенклатурой. Вертикальными линиями обозначены плоскости симметрии, маленькими кружками — центры инверсии.

Fig. 7. Scheme of distribution of Si and Al atoms in tetrahedral positions in sanidine (a), orthoclase (b) and the maximum microcline (c) (Dolivo-Dobrovolsky, 1999). Tetrahedra are marked according to the nomenclature of feldspars. Vertical lines — planes of symmetry, small circles — inversion centers.

тетраэдрические позиции: T_{10} , T_{1m} , T_{20} и T_{2m} . Алюминий занимает позицию T_{10} , а три другие позиции заняты только кремнием. Как следствие, у микроклина исчезают плоскость и ось симметрии, остается центр инверсии, что и определяет принадлежность микроклина к триклинной пространственной группе $P\bar{1}$. Упорядоченные фазы используются как геотермометры, поскольку они несут информацию о температурном режиме процессов образования и преобразования минералов.

4.6. Политипия

Политипия представляет собой явление образования различных полиморфных (политипных) модификаций за счет разного чередования или поворота одинаковых слоев.

Вещества, проявляющие политипию, обычно имеют множество политипных модификаций. Размеры элементарной ячейки в плоскости слоя одинаковы для всех политипов. Период повторяемости в направлении, перпендикулярном слоям, зависит от количества слоев, он всегда в целое число раз больше толщины одного слоя. Политипы одинакового химического состава практически не различаются по энергии, термодинамические области их стабильности обычно не удается выделить, нередко кристаллизуется смесь политипов. Все это делает неоднозначным отнесение явления политипии к полиморфизму.

Все политипы **карбида кремния** SiC, при изучении которого и было открыто (1912) явление политипии (Baumhauer, 1912), имеют величину параметра a гексагональной ячейки в плоскости слоя, равную 3.078 \AA , и значение параметра c , перпендикулярного этой плоскости, всегда кратное 2.518 \AA в интервале от $\sim 5 \text{ \AA}$ (у двухслойного политипа $2H$) до $\sim 1500 \text{ \AA}$ (у 594-слойного ромбоэдрического политипа $594R$). Наиболее распространенный 6-слойный гексагональный *муассанит* $6H$ встречается в природе, например в продуктах вулканических экзгаляций Камчатки. Плотность всех политипов SiC равна 3.217 г/см^3 , показатели преломления n_o и n_e меняются в пределах 2.6467 — 2.6487 и 2.6889 — 2.6930 соответственно (Верма, Кришна, 1969).

Две наиболее распространенные политипные модификации **сульфида цинка** ZnS — двухслойный гексагональный *вюртцит* и трехслойный кубический *сфалерит* — испытывают взаимное обратимое превращение при $1020^\circ C$, причем сфалерит является низкотемпературной фазой, а вюртцит — высокотемпературной. Поскольку все политипы слоистые, то удобно описывать их в терминах плотнейшей упаковки: ZnS — вюртцит $\dots ABABAB\dots$; сфалерит $\dots ABCABCABC$; наиболее распространенный шестислойный *6H* политип SiC — $\dots ABCACB\dots$; 15-слойные политипы ZnS и SiC — $\dots ABACBCACBABCBCAC\dots$ (Верма, Кришна, 1969).

В числе первых расшифровок кристаллических структур были двухслойный гексагональный и трехслойный кубический политипы CdI_2 . Согласно (Верма, Кришна, 1969), политипами являются двухслойный гексагональный лондейлит и трехслойный кубический алмаз. У графита упоминаются два политипа: широко распространенный двухслойный гексагональный и редкий трехслойный ромбоэдрический.

О теории политипии. Создано множество теорий политипии как функции температуры, структурных примесей, воздействия соседних кристаллов и т. п. Но ни один из этих факторов не позволял объяснить основную «загадку» политипии — ее дальное действие, благодаря которому возникают многочисленные политипы с большими периодами (до полутора тысяч ангстремов). Дать такое объяснение удалось Ф. Франку. В 1951 г. он на основе дислокационной теории роста кристаллов выдвинул гипотезу о том, что политипы образуются вокруг винтовых дислокаций (Frank, 1951). Данный вопрос остается открытым.

Слоистые силикаты. С общими чертами политипии слоистых силикатов можно ознакомиться на примере слюд. В основе структуры слюды лежат сетки тетраэдров SiO_4 и AlO_4 (рис. 8, *a*). Сетки чередуются без смещения, если они обращены друг к другу основаниями тетраэдров с крупными катионами между ними (обычно K , полые кружки на рис. 8, *a*) и со смещением на 1.7 \AA , если сетки «смотрят» свободными вершинами на мелкие катионы (Mg, Al, Fe ; черные точки на рис. 8, *a*). В результате каждый последующий слой, состоящий из двух тетраэдрических сеток, оказывается сдвинутым относительно

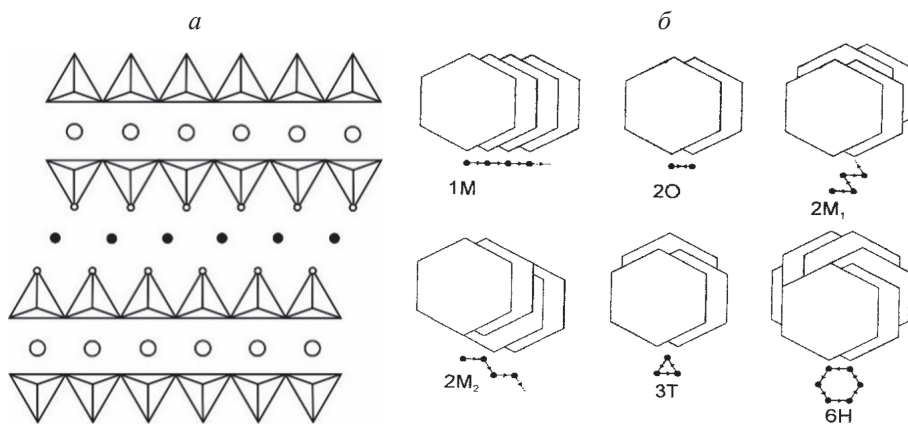


Рис. 8. К вопросу о политипии слоистых силикатов.

a — кристаллическая структура слюды; *b* — шесть простых способов упорядоченного наложения слоев слюды.

Fig. 8. To the question of polytypism of layered silicates: *a* — crystal structure of mica; *b* — six simple modes of the ordered overlapping of layers in mica.

предыдущего слоя на вектор сдвига и может быть развернут относительно него. Направление вектора сдвига и различное чередование векторов определяют существование политипных модификаций слюд (рис. 8, б) (Доливо-Добровольский, 1999).

4.7. Схема структурной (3 × 3)-классификации типов полиморфизма

Предлагаемая расширенная система полиморфизма строится на двух естественных для кристаллов параметрах.

Первый параметр. Развивая основное положение в учении М. Дж. Бюргера, используем в качестве одного из параметров классификации полиморфизма изменяющуюся координационную сферу в трех ее разновидностях: нулевая *к. сф.* (атом, ион), первая *к. сф.* (координационный полиэдр) и вторая *к. сф.* (ближайшее окружение координационного полиэдра).

Второй параметр. Не менее важным в теории М. Дж. Бюргера является учет энергетического барьера полиморфного перехода — выделение превращений, протекающих с разрывом химических связей (реконструктивных) и без разрыва связей (деформационных).

Несколько в стороне оказываются превращения с разупорядочением вследствие вращения структурных единиц и их замещений (перескоков). И остается неочевидным, что оба эти подтипа (вращение и замещение) являются следствием изменения одной из важнейших характеристик кристаллического вещества — формы теплового движения. Ведь тепловое движение атомно-молекулярных частиц и представляет собой, прежде всего, колебания, перескоки и вращения.

Выше был дан ответ на вопрос — какой фрагмент кристаллической структуры изменяется при полиморфном переходе: это либо 0-я, либо 1-я, либо 2-я координационная сфера атома. Теперь можно ответить на другой вопрос: сколь радикально изменяется координационная сфера, насколько велико ее преобразование? Для этого введем три «уровня» изменения координационной сферы: 1) без разрыва химических связей; 2) с локальным нарушением химических связей вследствие изменения формы теплового движения — начала вращений или перескоков; 3) с разрывом химических связей.

Схема систематики. Итак, можно осуществить классификацию полиморфных превращений (см. таблицу) фактически только по характеру изменения координационных сфер. Выделим по горизонтальной оси таблицы три таких сферы (три колонки в таблице): 0-ю, 1-ю и 2-ю. А по вертикали укажем три упомянутых выше уровня изменения координационных сфер: без разрыва химических связей; с локальным нарушением связей между атомами или группами атомов вследствие начала их вращений или перескоков (при этом вторая строка разбивается на две строки); с разрывом химических связей. В результате в таблице появляются двенадцать (3 × 4) клеток для основных типов полиморфизма, выводимых перебором значений названных параметров. После чего оказывается возможным оценить классификационный потенциал возникшей системы.

Первая строка таблицы содержит превращения, происходящие без разрыва химических связей. В ее левой клетке оказываются новые факты XX в., связанные с переходами электронов в атомах, изменением спина атомов и

**Вывод (систематика) основных типов полиморфных превращений и скорости их протекания в кристаллах (курсивом даны примеры)
Deduction (systematic) of principal types of polymorphous transitions and their velocities in crystals (examples are given in italics)**

Степень изменения к. сф.	Изменяющаяся координационная сфера			Скорость превращения
	Атом, ион (0-я сфера)	Координационный полиэдр (1-я сфера)	Ближайшее окружение координационного полиэдра (2-я сфера)	
Без разрыва химических связей	<p>«Изоструктурный полиморфизм»</p> <p>Переходы электронов в атоме*: $Se, 7 \text{ кбар}, z. \text{ ч. } k \rightarrow z. \text{ ч. } k, 4f \rightarrow 5d, \Delta V = -16\%$ Изменение спина атома*: $Fe_2O_3, 500 \text{ кбар}, Fe_{e.c.} \rightarrow Fe_{o.c.}, \Delta V = -10\%$ Магнитное упорядочение—разупорядочение**: $\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \beta\text{-Fe}, 770 \text{ }^\circ\text{C}$</p>	<p>Деформационные превращения координационных полиэдров</p> <p>$CsCl: c. \text{ т. } CsCl \leftrightarrow c. \text{ т. } NaCl$ $Fe: \beta \leftrightarrow \gamma$</p>	<p>Превращения II координационной сферы со смешением</p> <p>$\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения кварца (см. текст), тридимита и кристобалита</p>	Большая
С локальным нарушением химических связей вследствие изменения формы теплового движения	<p>Вращение атомов, ионов</p> <p>Вокруг оси магнитное упорядочение**: $\alpha\text{-Fe}, \leq 770 \text{ }^\circ\text{C}$</p>	<p>Вращение координационных полиэдров</p> <p>Вокруг оси $CaCO_3$; вращение $CO_3, \geq 970 \text{ }^\circ\text{C}$ $NaNO_3$; вращение NO_3</p> <p>Вокруг точки NH_4NO_3; вращение NH_4 Кристаллич. метан CH_4</p>	<p>Вращение комплексов</p> <p>Вокруг оси Заторможенное вращение цепей Парафины: $C_nH_{2n+2}, \text{ rot.1} \leftrightarrow \text{rot.2}; \text{ rot.1} \leftrightarrow \text{rot.1+2}$</p> <p>Свободное вращение цепей Парафины: $C_nH_{2n+2}, \text{ rot.1} \leftrightarrow \text{rot.2}; \text{ rot.1+2} \leftrightarrow \text{rot.2}$</p> <p>Перераспределение комплексов</p>	
С разрывом химических связей	<p>Перескоки атомов, ионов, процессы «порядок — беспорядок»</p> <p>Твердые растворы металлов: $CuZn$ и др. $KAlSi_3O_8$; микроклин—ортоклаз—санидин</p> <p>«Реконструктивные» превращения атомов, ионов (см. текст)</p>	<p>Перескоки координационных полиэдров</p> <p>Условно: перераспределение тетраэдров $[SiO_4] \leftrightarrow [AlO_4]$ вследствие перескоков $Si \leftrightarrow Al$</p> <p>Реконструктивные превращения I координационной сферы $CaCO_3$; кальцит—арагонит C; графит—алмаз ZrO_2; моноклинная—тетрагональная фазы</p>	<p>Реконструктивные превращения II координационной сферы SiO_2; кварц—тридимит; тридимит—кристобалит Взаимные превращения политипов ZnS: сфалерит \leftrightarrow вюрцит, $1020 \text{ }^\circ\text{C}$</p>	Малая

* Примечание. * Подобные превращения сопровождаются изменением химического состава в пределах данного химического элемента и потому относятся также к изотипии; ** магнитное упорядочение—разупорядочение (например, Fe) условно можно рассматривать как следствие вращения атомов.

с магнитным упорядочением атомов в переменных условиях. Эти факты были отнесены к «изоструктурному полиморфизму». Правда, магнитное упорядочение может рассматриваться и в ряду процессов, связанных с вращением атомов.

Превращения 1-й и 2-й координационных сфер, которые не сопровождаются разрывом химических связей, хорошо известны из литературы (Buerger, 1951; Верма, Кришна, 1969; Бокий, 1971; Бюргер, 1971; Урусов, 1987; Филатов, 1990, и др.), подбор примеров не представляет затруднений (см. таблицу). Можно лишь сделать одно замечание. Уже после выхода в свет работ М. Дж. Бюргера (Buerger, 1951; Бюргер, 1971), а также А. Вермы и П. Кришны (Верма, Кришна, 1969) был обнаружен небольшой скачок объема при $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращении кварца (Филатов и др., 1982; Филатов, 1990; см. рис. 3, б). А наличие скачка объема, даже небольшого, делает небесспорным отнесение такого превращения к переходам без разрыва химических связей.

Вторая и третья строки таблицы включают превращения, которые по своей природе являются переходными от превращений без разрыва химических связей (первая строка) к превращениям с разрывом связей (четвертая строка). По сути, такие промежуточные превращения вызываются изменением формы теплового движения, обусловленным началом вращений и перескоков структурных единиц.

Вторая строка. С вращением фрагментов структуры ситуация в принципе ясна. Недостаточно определенными являются пока лишь фактические данные, особенно при определении типов вращения: вращение вокруг оси или вокруг точки, заторможенное вращение или свободное и т. п.

Третья строка. Относительно перескоков пока не ясно, как далеко природа может зайти в связи с «перескоками» таких групп атомов, как, например, $[\text{SiO}_4]$, $[\text{AlO}_4]$, $[\text{CO}_3]$, тем более — громоздких алифатических цепочек $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ или бесконечных в двух измерениях тетраэдрических и октаэдрических сеток в алюмосиликатах. Правда, для того чтобы кремнекислородные $[\text{SiO}_4]$ и алюмокислородные $[\text{AlO}_4]$ тетраэдры поменялись местами, достаточно перестановки центральных атомов Si и Al в этих тетраэдрах, а это происходит в алюмосиликатах повсеместно при изменении термодинамических условий. На перераспределение комплексов в структуре кристаллов могут оказывать влияние гидротермальные условия. Кроме того, комплексы могут приобретать различную степень упорядочения в процессе образования кристаллической фазы. И хотя в последнем случае не будут наблюдаться полиморфные переходы с замещением 1D- и 2D-фрагментов, но разнообразие полиморфов возрастет.

В четвертой строке первая клетка — реконструктивные (с разрывом химических связей) превращения атома или иона — не может быть заполнена примерами известных полиморфных превращений безоговорочно. Ведь традиционно химическая связь понимается как связь между атомами, по крайней мере — между двумя. Однако электронные переходы в атоме, изменение спина атома на противоположный и ряд других преобразований, происходящих внутри атома, не могут произойти без нарушения связи электронов с ядром, т. е. без своеобразного «разрыва» химических связей. Сдвигаясь вправо вдоль строки, встречаемся с классикой полиморфизма — реконструктивными превращениями как первой, так и второй координационных сфер. К последнему типу относятся и взаимопревращения политипных модификаций.

Столбцы таблицы отражают типы преобразуемых фрагментов структуры по мере нарастания их размеров — слева направо. В последнем, дополнитель-

ном столбце охарактеризованы, вслед за Бюргером, скорости протекания различных типов полиморфных превращений. Ориентировочно можно сказать, что скорости превращений, происходящих без разрыва связей, включая вращения, велики. Скорости превращений, происходящих с разрывом химических связей, в том числе скорости перескоков, малы. При этом необходимо учитывать степень разрыва связей, поясним это на примере.

Вспомним $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращение кварца, которое сопровождается небольшим скачком объема ($\Delta V = +0.6\%$) (Филатов и др., 1982). Говоря формально, это превращение должно сопровождаться разрывом химических связей, но степень разрыва невелика. И потому скорость протекания данного процесса высокая. Соответственно, сложно закалить высокотемпературную β -фазу в метастабильном состоянии. По крайней мере, достоверных сведений о существовании высокотемпературного β -кварца в комнатных условиях пока не имеется. Встречаются лишь сувениры-подвески (из г. Александрова) гексагональных дипирамид SiO_2 — параморфоз тригонального α -кварца по гексагональному β -кварцу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По мнению авторов данной работы, при создании естественной классификации любых объектов следует стремиться выполнить следующие условия: 1) подобрать небольшое число (один-три) критериев, отражающих природу систематизируемых объектов; 2) придать каждому критерию несколько варьируемых состояний; 3) на выбранных критериях и их состояниях построить таблицу, желательно двумерную (для удобства использования), которая разобьет плоскость на клетки-классики; 4) осуществить классификацию объектов, т. е. поместить каждый известный систематизируемый объект в соответствующую клетку.

Предлагаемая в данной работе классификация полиморфных превращений кристаллов строится на 0-й, 1-й и 2-й координационных сферах при трех возможных уровнях их преобразования: без разрыва химических связей; с локальным разрывом связей, обусловленным переходом атомов и их групп на иную форму теплового движения (вращения, перескоки); с разрывом связей. В возникших клетках находят свое место превращения, происходящие внутри атома, а также вращения и перескоки атомов, молекул, комплексных ионов, которые ранее в единую систему не укладывались. Упомянутые превращения и стимулировали создание представленной здесь расширенной классификации полиморфизма (3×3). Несомненно, что и эта классификация будет в дальнейшем развита по мере включения в нее новых типов полиморфных превращений.

Классическим примером классификации является Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. В Периодической таблице бор, например, это не просто один из более ста химических элементов, входящий в систему под номером пять, а элемент, расположенный на пересечении II периода и III группы со всеми вытекающими из этого последствиями. К этому можно добавить, что обнаруженные после Д. И. Менделеева группы лантаноидов и актиноидов явились развитием системы Менделеева. Вписались в систему и изотопы химических элементов.

Ю. Л. Войтеховский (рецензент данной статьи, см. также (Войтеховский, 2014)) считает: «Периодическая система химических элементов Д. И. Менде-

леева — отнюдь не классический, а скорее уникальный пример, ибо сочетает структуру (строгое упорядочение элементов по заряду ядра) и классификацию (разбиение на периоды, группы, подгруппы). Последнее — из-за периодической повторяемости химических свойств элементов вследствие периодически возникающего сходства в строении все новых внешних орбит. Все другие известные нам системы ... суть классификации, то есть логически простейшие формы представления многообразий растений, рыбообразных и рыб, минералов... Авторы статьи предложили еще одну классификацию, этот термин и следует употреблять».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12106).

Список литературы

- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, **1971**. 400 с.
- Бюргер М. Дж. Фазовые переходы // Кристаллография. **1971**. Т. 16. С. 1084—1096.
- Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография в 4 т. Т. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, **1979**. 360 с.
- Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм. М.: Мир, **1969**. 275 с.
- Войтеховский Ю. Л. Определение, классификация и матричное описание преобразований петрографических структур // Вестник Мурманского государственного технического университета. **2014**. Т. 17. № 2. С. 266—270.
- Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ Химтеорет, **1937**. 63 с. Пер. с нем. V. M. Goldschmidt. Kristallchemie. Jena: Verlag von Gustav Fischer, **1934**.
- Грунин В. С., Разумеенко М. В., Патрина И. Б., Филатов С. К., Алексеева Т. В. О существовании и распространенности TiO_2 — рутила, анатаза и брукита // Докл. АН СССР. **1983**. Т. 268. № 3. С. 686—688.
- Доливо-Добровольский В. В. Кристаллохимия. СПб: Изд-во СПбГУ, **1999**. 118 с.
- Котельникова Е. Н., Филатов С. К. Кристаллохимия парафинов. Л.: Изд-во журнала Нева, **2002**. 352 с.
- Лихтер А. И., Рябинин Ю. Н., Верещагин Л. Ф. Фазовая диаграмма церия // Журн. эксперим. и теорет. физики. **1957**. Т. 33. № 3(9). С. 610—613.
- Понятовский Е. Г. О критической точке на кривой полиморфного превращения церия // Докл. АН СССР. **1958**. Т. 120. № 5. С. 1021—1023.
- Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, **1987**. 272 с.
- Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра. **1990**. 280 с. <http://crystal.geology.spbu.ru/ucheba/uchebnye-materialy/literatura>
- Филатов С. К. Кристаллохимические явления: систематика, спорные факты, «пограничные» проблемы // Кристаллография. **1995**. Т. 40. № 1. С. 63—69.
- Филатов С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. **2011**. Т. 56. № 6. С. 1019—1028.
- Филатов С. К., Полякова И. Г., Гайковой А. Г., Каменцев И. Е. Терморентгенографическое определение скачка структурных параметров кварца при α - β превращении // Кристаллография. **1982**. Т. 27. № 3. С. 624—626.
- Филатов С. К., Грунин В. С., Разумеенко М. В., Алексеева Т. В. Микроизоморфизм и полиморфизм двуокиси титана / В кн.: Кристаллохимия и рентгенография минералов. Л.: Наука, **1987**. с. 44—62.
- Филатов С. К., Котельникова Е. Н., Чаженгина С. Ю. Новый фазовый переход I рода и новые полиморфные модификации парафинов // Докл. РАН. **1993**. Т. 330. № 5. С. 605—608.
- Филатов С. К., Котельникова Е. Н., Филиппова И. В. Новый смешанный тип ротационно-кристаллического состояния вещества на примере парафинов // Кристаллография. **1997**. Т. 42. № 4. С. 665—669.
- Филатов С. К., Кривовичев С. В., Бубнова Р. С. Общая кристаллохимия. СПб.: Изд-во СПбГУ, **2018**. 276 с.
- Шафрановский И. И. История кристаллографии. XIX век. Л.: Наука, **1980**. 324 с.

References

- Baumhauer H. Über die Kristalle des Carborundums. *Z. Kristallogr.* **1912**. Vol. 50. S. 33—39.
- Boky G. B. Crystal chemistry. Moscow: Nauka, **1971**. 400 p. (in Russian).
- Bridgman P. W. The compressibility and pressure coefficient of resistance of ten elements. *Proc. Am. Acad. Arts and Sci.* **1927**. Vol. 62. No. 8. P. 207—226.
- Buerger M. J. Crystallographic aspects of phase transformations. In: *Phase transformations in solids*. Eds R. Smoluchowski, J. E. Mayer, W. A. Weyl. N.-Y.: John Wiley and Sons, **1951**. P. 183—211.
- Buerger M. J. Phase transitions. *Cristallografiya*. **1971**. Vol. 16. P. 1084—1096 (in Russian).
- Dolivo-Dobrovolsky V. V. Crystal chemistry. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **1999**. 118 p. (in Russian).
- Filatov S. K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad: Nedra, **1990**. 280 p. (in Russian).
- Filatov S. K. Crystal chemical phenomena: systematics, controversial facts, «borderline» problems. *Cryst. Rep.* **1995**. Vol. 40. No. 1. P. 63—69 (in Russian).
- Filatov S. K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Cryst. Rep.* **2011**. Vol. 56. No. 6. P. 1019—1028.
- Filatov S. K., Polyakova I. G., Gaikova A. G., Kamentsev I. E. Thermal X-ray determination of the jump in the structural parameters of quartz during α - β transformation. *Crystal. Rep.* **1982**. Vol. 27. No. 3. P. 624—626 (in Russian).
- Filatov S. K., Grunin V. S., Razumeenko M. V., Alekseeva T. V. Microisomorphism and polymorphism of titanium dioxide. In: *Crystal chemistry and X-ray of minerals*. Leningrad: Nauka, **1987**. P. 44—62 (in Russian).
- Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Chazhengina S. Yu. New phase transition of the first kind and new polymorphic modifications of paraffins. *Doklady Earth Sci.* **1993**. Vol. 330. No. 5. P. 605—608 (in Russian).
- Filatov S. K., Kotelnikova E. N., Filippova I. V. New mixed-type rotational crystalline state of solids on an example of paraffin. *Cryst. Rep.* **1997**. Vol. 42. No. 4. P. 608—611.
- Filatov S. K., Krivovichev S. V., Bubnova R. S. General crystal chemistry. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2018**. 276 p. (in Russian).
- Frank F. C. II. The growth of carborundum: Dislocations and polytypism. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosoph. Mag. J. Sci.: Series 7*. **1951**. Vol. 42. No. 332. P. 1014—1021.
- Goldschmidt V. M. Kristallchemie. Jena: Verlag von Gustav Fischer, **1934**. 63 p.
- Grunin V. S., Razumeenko M. V., Patrino I. B., Filatov S. K., Alekseeva T. V. About the existence and prevalence of TiO_2 — rutile, anatase and brookite. In: *Reports of the USSR Academy of Sciences*. **1983**. Vol. 268. No. 3. P. 686—688 (in Russian).
- Kondo R.-I., Mashimo T., Sawaoka A. Electrical resistivity and phase transformation of hematite under shock compression. *J. Geophysic. Res.* **1980**. Vol. 85. No. B2. P. 977—982.
- Kotelnikova E. N., Filatov S. K. Crystal chemistry of paraffins. Leningrad: Neva, **2002**. 352 p. (in Russian).
- Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics. Part 1. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, **1980**. 449 p.
- Lawson A. W., Ting Yuan Tang. Concerning the high pressure allotropic modification of cerium. *Phys. Rev.* **1949**. Vol. 76. P. 301—302.
- Likhter A. I., Ryabinin Yu. N., Vereshchagin L. F. The phase diagram of Cerium. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1957**. Vol. 33. No. 3(9). P. 610—613 (in Russian).
- Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthé E. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst.* **1990**. Vol. A46. P. 1—11.
- Mitscherlich E. Über die Körper, welche in zwei verschiedenen Formen kristallisieren. Abhandl. Berlin: Akad. Wissensch., aus d. Jahren 1822—1823, **1825**. P. 43—48.
- Ohsumi H., Arima T.-H. Novel insight into structural magnetism by polarized synchrotron X-ray scattering. *Adv. Phys.* **2016**. Vol. 1. P. 128—145.
- Poniatowski E. G. About the critical point on the cerium polymorphic transformation curve. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1958**. Vol. 120. No. 5. P. 1021—1023 (in Russian).
- Reeder R. J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. *Rev. Mineral.* **1971**. Vol. 11. P. 1—48.
- Sanson A., Kantor I., Cerantola V., Irifune T., Carnera A., Pascarelli S. Local structure and spin transition in Fe_2O_3 hematite at high pressure. *Phys. Rev.* **2016**. Vol. B 94. P. 0141112-1-0141112-7.
- Schuch A. F., Sturdivant J. H. The structure of cerium at the temperature of liquid air. *J. Chem. Phys.* **1950**. Vol. 18. No. 1. P. 145.

Shafranivskii I. I. History of Crystallography, XIXth Century. Leningrad: Nauka, **1980**. 324 p. (in Russian).

Trombe F., Foex M. Domaine d'existence et propriétés des différents états allotropiques du cérium métallique. *Ann. Chim.* **1944**. Vol. 19. P. 417—445.

Urusov V. S. Theoretical crystal chemistry. Moscow: Moscow State University, **1987**. 272 p. (in Russian).

Verma A., Krishna P. Polymorphism and Polytypism in Crystals. New York: John Wiley and Sons, **1966**. 341 p.

Voytekhovskiy Y. L. Definition, classification and matrix description of transformations of petrographic structures. *Bull. Murmansk State Technical University.* **2014**. Vol. 17. No. 2. P. 266—270 (in Russian).

Weinstein B. K., Fridkin V. M., Indenbom V. L. Modern Crystallography 2. Structure of Crystals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2000**. 521 p.

Поступила в редакцию
13 апреля 2019 г.