

ПРИРОДА ОСОБЫХ ТОЧЕК НА ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Филатов С.К.

Санкт-Петербургский государственный университет, Кафедра кристаллографии, г. Санкт-Петербург, filatov.stanislav@gmail.com

Переход от изучения фазовых (например, полиморфных) превращений к измерению термического расширения является по существу переходом от простого к сложному и более информативному.

Термическое расширение, или термическая деформация кристаллической структуры – это изменение размеров кристаллической решетки, координат и параметров смещения атомов, длин и углов химических связей и т. п., происходящее в результате вариаций температуры при сохранении структурного типа вещества.

На первый взгляд термическое (тепловое) расширение кристалла представляется относительно простым процессом. С повышением температуры возрастают амплитуды термических колебаний атомов, и ангармонизм этих колебаний приводит к термическому расширению. Для регистрации температурной зависимости параметров решетки используется чаще всего порошковая терморентгенография. Параметры и объем элементарной ячейки возрастают с температурой обычно не линейно, а чуть более круто, поэтому расширение следует описывать полиномами первой, второй, иногда третьей (в зависимости от качества эксперимента) степени.

Реально же этот процесс редко является только термическим расширением. Другие процессы, вызываемые изменением температуры, вносят вклад в термическое поведение вещества, определяя многие его черты, в частности появление так называемых особых точек – точек перегибов, изломов, разрывов. Перед исследователем стоит задача фиксировать такие особенности и вскрывать их атомно-молекулярную природу.

Типов «особых» точек множество. Они могут быть связаны с изменением кристаллического строения или химического состава соединения, например с такими явлениями, как полиморфный переход со скачком объема (I род) и без скачка объема (II род); с изменением интенсивности и формы термических вибраций атомов и молекул во всем их многообразии от колебаний относительно положений равновесия до заторможенного и полного вращения с переходом вещества в ротационно-кристаллическое состояние; с перескоками при достижении достаточной энергии

(перераспределение атомов по позициям процессы «порядок-беспорядок». Нагревание метастабильных кристаллических фаз может сопровождаться проявлением особых точек вблизи температуры стеклования T_g стекла того же состава. Для шарнирных деформаций характерны точки активации («включения») шарнира. Потери или приобретения массы вещества в процессе гидратации, дегидратации, окисления и восстановления также сопровождаются особенностями температурной зависимости параметров решетки.

В докладе даются примеры перечисленных особенностей термического поведения веществ, заимствованные из цитируемой литературы, с комментариями прежде всего из учебника [Филатов, Кривовичев, Бубнова, 2018].

Технические приемы исследования перечисленных процессов описаны в монографиях [Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008], учебных пособиях [Бубнова и др., 2011; 2013] и в выходящем из печати учебнике [Филатов, Кривовичев, Бубнова, 2018].

Обработка экспериментальных данных терморентгенографии, начиная с углов 2Θ до получения главных значений тензора термических деформаций, рисования поверхностей тензора и уточнения кристаллических структур при разных температурах, выполняется с использованием авторских комплексов программ ТТТ и РТТ соответственно [Бубнова и др., 2013; 2018].

Работа поддержана проектом РФФИ № 17-03-00887, а также грантом Президента Российской Федерации для ведущих научных школ России (НШ-3079.2018.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. I: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных. Учебное пособие. СПб: СПбГУ, 2011. 70 с. <http://crystal.geology.spbu.ru/ucheba/uchebnye-materialy/uchebnye-posobiya>

2. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука, 2008. 760 с. <http://crystal.geology.spbu.ru/ucbeba/uchebnyye-materialy/literatura>
3. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Терморентгенография поликристаллов. Ч. II: Определение количественных характеристик тензора термического расширения. Учебное пособие / СПб, 2013. 143 с. <http://crystal.geology.spbu.ru/ucbeba/uchebnyye-materialy/uchebnyye-posobiya>
4. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 3. С. 505–509.
5. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 1. С. 48–60. DOI: 10.1134/S1087659618010054
6. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра. 1990. 280 с. <http://crystal.geology.spbu.ru/ucbeba/uchebnyye-materialy/literatura>
7. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия. Учебник. СПб: Изд-во СПбГУ, 2018 (в печати).