

Я.О. Шабловський

Кристалохімія і термодинаміка структурного поліморфізму неорганічних сполук: сучасний стан

*Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого
Білорусія, 246746, м. Гомель, просп. Октябрю, 48; e-mail: shablov@gstu.gomel.by*

Приведені теоретико-групові критерії поліморфізму. Розвинена концепція рангової фероїчності поліморфних кристалічних структур. Проаналізовані і табульовані можливі поліморфні перетворенні фероїків та умови монодоменізації їх структур. Розглянуті деякі взаємозв'язки між кристалографічними і термодинамічними характеристиками поліморфних кристалів, а також взаємні співвідношення кривин ліній рівноваги їх модифікацій. Представлена псевдобінарна модель поліморфної кристалічної структури, що дозволяє дати аналітичний опис сингулярної температурної залежності ізобаричної теплоємності і кривини ліній рівноваги поліморфних модифікацій.

Ключові слова: структурний поліморфізм, кристалохімія поліморфізму, термодинаміка поліморфізму, фероїки.

Стаття постуила до редакції 15.01.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

I. Вступ

Поліморфізм – це здатність речовини існувати в декількох модифікаціях, що розрізняються своєю будовою. Поліморфним модифікаціям відповідає одна й та ж хімічна формула, тому поняття поліморфізму не поширюється на алотропні форми неметалів, що розрізняються числом атомів в молекулі. У даний час поліморфізм виявлений не лише у твердих, але й у рідкокристалічних фазах, а також у деяких рідинах [1-3]. Кажучи про поліморфізм твердих фаз, розрізняють конформаційний і структурний поліморфізм.

Конформаційний поліморфізм спостерігається тоді, коли кристалізація органічної речовини стабілізує конформації його молекул, нестійкі в рідкому і пароподібному станах. Цей феномен органічної хімії добре висвітлений в літературі [4-8] і далі не зачіпається.

Структурний поліморфізм виявляється в наявності у речовини альтернативних кристалічних структур, що розрізняються геометрією відповідних ґраток і (або) розташуванням структурних одиниць в ґратках. Структурний поліморфізм властивий всім кристалічним речовинам; таке переконання висловлював ще В.І. Вернадський [9]. Разом з тим, фундаментальне значення цього кристалохімічного явища тривалий час недооцінювалося: багато авторів, слідуючи В.М. Гольдшмідту [10], вважали, що

поліморфізм кристалів є особливий випадок морфотропії – автоморфотропія. У кінці минулого століття у зв'язку із запитом практики, що розширилися, та зі зміною пріоритетів неорганічного матеріалознавства проблема структурного поліморфізму стала залучати все більше уваги хіміків. Зростанню інтересу до обговорюваної проблеми також в значній мірі сприяли дослідження впливу поліморфізму на кристалогенетичні процеси [11], виявлення структурного поліморфізму у кристалів нестехіометричних сполук [12] та серія робіт [13-17], автори яких проаналізували стійкість модельних кристалічних структур та поліморфізм деяких з них.

Наявна література по поліморфізму органічних сполук досить обширна [6-8, 18]. Разом з тим, сучасне монографічне освітлення поліморфізму неорганічних сполук не можна визнати задовільним. Класичні монографії [19,20] давно застаріли, а присвячені поліморфізму розділи книг [21,22] придатні лише для первинного знайомства з предметом. Найкращою з наявних книг по неорганічному поліморфізму слід вважати монографію В. Вадхавана [23], що відрізняється винятковою широтою охоплюваного круга питань. Проте ця книга знайомить переважно з класичними результатами, отриманими до початку 90-х років минулого століття, і не відображає сучасного стану проблеми.

У пропонованому огляді узагальнені закономірності поліморфізму неорганічних сполук,

причому особлива увага приділена тим закономірностям, які до теперішнього часу удалося описати аналітично. Кристалохімічні аспекти явища далі розглядаються із залученням концепції рангової фероїчності. У зарубіжних дослідженнях структурного поліморфізму цей формальний підхід успішно використовується з кінця минулого століття (див. [24,25]). Проте, у вітчизняній літературі концепція рангової фероїчності стала застосовуватися лише останніми роками [26, 27].

II. Кристалохімія структурного поліморфізму

II.1. Класифікація структурного поліморфізму.

Поліморфна модифікація речовини є термодинамічною фазою, стійкою в певній області значень температури і тиску. При зміні цих термодинамічних умов речовина може перейти в іншу структурну модифікацію, тобто зазнати поліморфне перетворення, яке можна однозначно класифікувати по Еренфесту [28] як фазовий перехід певного роду. Поліморфний перехід між термодинамічно стійкими модифікаціями здійснюється в обох напрямках; такий перехід називають енантіотропним. Якщо ж одна з двох модифікацій метастабільна, то між ними можливий лише монотропний (однобічний) поліморфний перехід – із метастабільної форми в стабільну.

Описана класифікація поліморфізму вичерпно охоплює термодинамічний бік явища і притому дозволяє розмежувати поліморфізм і політипізм.^{*)} Для детальної кристалохімічної класифікації структурного поліморфізму слід виходити з теоретико-групового характеру зміни симетрії структури кристала при його поліморфному перетворенні.

Якщо структурі високосиметричної модифікації (ВСМ) відповідає група симетрії h^* , а структурі низькосиметричної модифікації (НСМ) – група симетрії h , тоді поліморфне перетворення "ВСМ \rightarrow НСМ" можна розглядати як перехід $h^* \rightarrow h$. Різні кристалічні модифікації однієї і тієї ж речовини утворені одними й тими ж структурними одиницями, тому взаємне співвідношення структур модифікацій не може бути довільним. Спадкоємність кристалічних модифікацій речовини при її структурному перетворенні забезпечується наявністю у груп симетрії структур всіх модифікацій загальної

^{*)} На відміну від поліморфних модифікацій, політипи не є термодинамічними фазами; в частковості, політипи незрідка співіснують в синтезі. Згідно сучасним поглядам [29 – 31], політипи спостерігаються у кристалах шаруватої будови при порушеннях періодичності упаковки атомних шарів плоскими дефектами будови (шари вакансій або упродовжених когерентних фаз, дислокації, ркістякі дефекти, мікродвійники тощо).

надгрупи H

$$h \subset H, h^* \subseteq H. \quad (II.1)$$

Можливі два варіанти:

$$h \subseteq h^* \quad (II.2)$$

або

$$h \cap h^*, h \not\subseteq h^*. \quad (II.3)$$

Строгість співвідношення (II.2) забезпечує однозначність та двосторонню відтворюваність термодинамічного шляху переходу $h^* \rightarrow h$ на фазовій діаграмі речовини. В той же час, співвідношення (II.3) не є строгим, унаслідок чого термодинамічний шлях переходу $h^* \rightarrow h$ у випадку (II.3) є неоднозначним. Останнє вказує на те, що при виконанні співвідношення (II.2) перехід $h^* \rightarrow h$ є енантіотропним, а у випадку (II.3) цей перехід може бути монотропним. Іншими словами, монотропія структурного поліморфізму може виявлятися лише тоді, коли у груп h і h^* немає прямої підлеглиості (II.2).

Співвідношення (II.2) допускає випадок $h^* = h$ (ізоморфний перехід), коли структури модифікацій кристала розрізняються лише трансляційною симетрією. Такі переходи надзвичайно поширені: число різних можливих типів ізоморфних перетворень перевищує 1800 [24]. Кристали, що зазнають ізоморфні структурні перетворення, інколи називають нефероїками. Типовими нефероїками є церій, тетрафториди KAf_4 ($A - Mn, Fe, V$ або Ti), багато які інтерметаліди (Cu_3Au, Ti_3Al, Mg_3Gd та ін.), а також халькогеніди рідкоземельних елементів.

Поліморфне перетворення визначається кінцевою множиною f елементів симетрії кристалічної структури, що втрачаються (або що набуваються) нею при цьому перетворенні:

$$f = h^* \setminus h. \quad (II.4)$$

Множині f природно зіставити набір тензорних інваріантів j_m ($m = 1, 2, \dots$), що описують властивості, якими обладає НСМ, але не обладає ВСМ внаслідок того, що ці властивості заборонені симетрією ВСМ:

$$j_m \in (J \setminus J^*), \quad (II.5)$$

де J і J^* – множини інваріантів груп h і h^* відповідно. Інваріант нижчого рангу в наборі (II.5) – основний інваріант – характеризує головний ефект, обумовлений пониженням симетрії структури, і таким чином визначає кристалохімічну природу відповідного поліморфного перетворення.

Поліморфні кристали, що зазнають переходи типу (II.2), розділяють на фероїки різних рангів, вважаючи за визначенням, що ранг \mathfrak{R} фероїка дорівнює тензорному рангу його основного інваріанта. При цьому виділяють первинні фероїки ($\mathfrak{R} = 1$ або 2), середні фероїки ($\mathfrak{R} = 3$ або 4) і вищі фероїки ($\mathfrak{R} \geq 5$).

При переході в НСМ фероїки розбиваються на домени. Характер доменізації визначається співвідношенням (II.2): структура окремого домена

має симетрію групи $\bar{8}$, тоді як симетрія полідоменного кристала НСМ в цілому відповідає групі $\bar{8}^*$. Пряме експериментальне визначення типу фероїка зводиться до встановлення природи анізотропної зовнішньої дії, що монодоменізує структуру його НСМ. Явище доменізації добре відоме, проте зазвичай мається на увазі, що воно властиве магнетикам і первинним фероїкам. Насправді доменізація має місце у всіх фероїків. При цьому, проте, слід враховувати дві обставини.

По-перше, відомі кристали, що виявляють ознаки фероїчності (зокрема, мають доменну структуру), але не зазнають поліморфних перетворень. Прикладом можуть служити гексагідрати гуанідинових сульфатів і селенатів тривалентних металів $C(NH_2)_3A(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (1) і $C(NH_2)_3A(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (2), де А – Al, Ga, Cr або V. Останніми роками гідрати 1 і 2 не залучали особливої уваги, оскільки ці кристали нестійкі до нагрівання і при температурі ~ 200 °С розлагаються, не зазнаючи поліморфних перетворень. Тим часом, результати дослідів [32], проведених в середині минулого століття, свідчать про те, що в межах своєї термічної стійкості кристалічна фаза вказаних сполук, що має симетрію структури $3m$, поводить себе як НСМ фероїка першого рангу. Вигляд фігур труення на доменах дозволив встановити, що структура недоступної на досвіді ВСМ гексагідратів 1 і 2 відповідає групі симетрії $\bar{3}m$.

По-друге, зовнішня дія, монодоменізує кристал НСМ, при своїй інверсії здатна "перемикати" (реорієнтувати) конфігурацію структурних одиниць НСМ з одного стабільного стану в інший,

енергетично еквівалентний стабільний стан. Проте таку дію можна вказати лише для первинних і середніх фероїків. У вищих фероїків макроскопічні відмінності між структурними фазами важкодоступні для спостереження, що серйозно перешкоджає виявленню їх доменної структури.

Обговоримо особливості фероїків різних рангів детальніше.

II.2. Первинні фероїки

Фероїками першого рангу є кристали, що поляризуються при переході в НСМ. Спонтанна поляризація НСМ фероїка першого рангу якісно аналогічна спонтанному намагніченню феромагнетиків. Ця аналогія посилюється гістерезисною залежністю поляризації від зовнішнього електричного поля і можливістю електроіндукованого інвертування поляризації кристала. Типовими фероїками першого рангу є германат свинцю $Pb_5Ge_3O_{11}$, тригідроселеніт літію $LiH_3(SeO_3)_2$, подвійні кальцієві пропіонати $CaSr(CH_3CH_2COO)_6$ і $CaPb(CH_3CH_2COO)_6$, а також похідні амінооцтової кислоти $(Gl)_2 \cdot HNO_3$, $(Gl)_3 \cdot H_2SO_4$, $(Gl)_3 \cdot H_2SeO_4$, $(Gl)_3 \cdot H_2BeF_4$ ($Gl - NH_3^+CH_2COO^-$) та їх дейтеровані аналоги.

Фероїки другого рангу суть кристали, в яких перехід "ВСМ \rightarrow НСМ" супроводиться виникненням спонтанної пружної деформації. Такі кристали є пружними аналогами феромагнетиків (і фероїків першого рангу). Цю аналогію забезпечують три властивості фероїків другого рангу:

Таблиця 1

Полярні істинні фероїки другого рангу

Група симетрії НСМ	Група симетрії ВСМ	Монодоменізує дія
2	4; 6	X_6
m	$mm2; 4mm; 6mm$	$M_3; X_6$
	$mm2; 3m; 4mm; 6mm$	
1	2	X_4, X_5

Таблиця 2

Неполярні істинні фероїки другого рангу

Група симетрії НСМ	Група симетрії ВСМ	Монодоменізує дія
$\bar{4}$	$\bar{4}3m; \bar{4}2m; 4/mmm; m\bar{3}m$	M_3
$\bar{3}$	$\bar{3}m; m\bar{3}; m\bar{3}m; 6/m; 6/mmm$	
$6/m$	$6/mmm$	
$4/m$	$m\bar{3}m; 4/mmm$	
$2/m$	$6/m; 4/m$	$M_3; X_6$
	$m\bar{3}m; m\bar{3}; 6/mmm; 4/mmm; mmm$	X_6
$\bar{1}$	$2/m$	X_4, X_5

Неполярні середні фероїки

Перехід	Сполука	Монодоменізуючі дії	Лінійний зв'язок
$m\bar{3}m - 32^* (\oplus)$	HgS, HgSe, HgTe	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim$
$m\bar{3} - 32^* (\oplus)$	RbNO ₃ , CsNO ₃	$E_1M_1 = E_2M_2; E_3M_3$	$\sim g_{11} \sim g_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - 32^* (\oplus)$	-	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	
432 - 32*	-	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim c_{14}$
622 - 32*	SiO ₂ , AlPO ₄	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{11} \sim c_{14}$
$\bar{3}m - 32 (\oplus)$	AlF ₃ , ScF ₃ , Cs ₃ As ₂ Cl ₉	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6; E_1X_4 = -E_2X_5$ $E_1M_1 = E_2M_2; E_3M_3$	$\Psi_{11} \sim \Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33}$
$\bar{6}2m - 32^*$	Na ₂ ThF ₆	$E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1M_1 = E_2M_2; E_3M_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33} \sim c_{14}$
$6/mmm - \bar{6}2m$	-	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$	-
$m\bar{3} - 23 (\oplus)$	-	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;$	$\Psi_{14} \sim g_{11}$
$m\bar{3}m - 23 (\oplus)$	NH ₃	$E_1M_1 = E_2M_2 = E_3M_3$	
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	AgInS ₂ , AgInSe ₂ , NH ₄ NO ₃	$E_1X_4 = E_2X_5; E_3X_6$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{36} \sim g_{11}$
$4/mmm - \bar{4}2m$	Mo ₅ Ga ₃ , W ₅ Ge ₃	$E_1M_1 = -E_2M_2$	
$m\bar{3}m - 422 (\oplus)$	In ₂ S ₃ , Zn ₂ GeO ₄ , Er ₂ Ge ₂ O ₇	$E_1X_4 = -E_2X_5$	$\Psi_{14} \sim g_{11} \sim g_{33}$
$4/mmm - 422 (\oplus)$	TeO ₂	$E_1M_1 = E_2M_2; E_3M_3$	
$6/mmm - 622 (\oplus)$	CsCuCl ₃		
$6/mmm - 222 (\oplus)$	-		
$4/mmm - 222 (\oplus)$	TeO ₂		
$mmm - 222 (\oplus)$	RbBeF ₃ , HgClBr	$E_1X_4; E_2X_5; E_3X_6$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{25} \sim \Psi_{36} \sim$
$m\bar{3} - 222 (\oplus)$	-	$E_1M_1; E_2M_2; E_3M_3$	$\sim g_{11} \sim g_{22} \sim g_{33}$
$m\bar{3}m - 222 (\oplus)$	Ag ₂ Se, CsClO ₄		
$\bar{4}3m - 222 (\oplus)$	-		
$4/m - \bar{4}$	Nb ₉ PO ₂₅	$E_1X_4 = E_2X_5; E_1X_5 = -E_2X_4;$ $E_3X_1 = -E_3X_2; E_3X_6$ $E_1M_1 = -E_2M_2; E_1M_2 = E_2M_1$	$\Psi_{14} \sim \Psi_{15} \sim \Psi_{31} \sim$ $\sim \Psi_{36} \sim g_{11} \sim g_{12}$
422 - 222	TeO ₂		
622 - 222	-	E_3X_6	-
432 - 23	-		
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$	CuBr, AgI, InAs	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$	-
$m\bar{3}m - 432 (\oplus)$	-		
$\bar{4}3m - 23 (\oplus)$	ZrOS	$E_1M_1 = E_2M_2 = E_3M_3$	-
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	ZnSnAs ₂ , AgGaTe ₂	$E_1M_1 = -E_2M_2$	-
$\bar{4}2m - 222$	NH ₄ H ₂ PO ₄ , ND ₄ D ₂ PO ₄	E_3M_3	-
$m\bar{3}m - \bar{3}m$	CsNO ₂ , BaCO ₃ , LaOF		
$m\bar{3} - \bar{3}m$	CoTe ₂ , NiTe ₂ , In ₂ O ₃ , Tl ₂ O ₃	$X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$	-
$6/mmm - \bar{3}m$	BaCrO ₃ , BaMnO ₃ , NbS ₂		

1) залежність спонтанної деформації НСМ від спряженої їй механічної напруги має гістерезисний характер;

2) перехід "НСМ → ВСМ" супроводиться розбиттям кристала на механічні двійники (домени), що розрізняються знаком деформації;

3) спряжена спонтанній деформації механічна напруга здатна монодоменізувати НСМ фероїка другого рангу і змінювати знак його деформації.

Типовими фероїками другого рангу є ортофосфат свинцю (II) $Pb_3(PO_4)_2$, ортованадат вісмуту (III) $BiVO_4$, тригідроселеніт калію $KH_3(SeO_3)_2$, іодид-гептаоксид сурми (III) Sb_5O_7I .

Слід зазначити, що первинні фероїки розпадаються не на два, а на три класи. Окрім описаних випадків $\mathfrak{R}=1$ (істинні фероїки першого рангу) і $\mathfrak{R}=2$ (істинні фероїки другого рангу) серед первинних фероїків зустрічаються кристали змішаного типу, що проявляють одночасно ознаки фероїків першого і другого рангу (змішані первинні фероїки). До змішаних первинних фероїків відносяться дігідрофосфати і дігідроарсенати лужних металів MH_2PO_4 , MH_2AsO_4 ($M - K, Rb, Cs$), тетрагідрат тартрату калію-натрію $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, а також дейтеровані аналоги названих сполук.

Властивості фероїків першого рангу (як істинних, так і змішаних) описані І.С. Жолудевим [33]. Їм же проаналізовані і табульовані можливі поліморфні перетворення таких кристалів [34]. Таблиці 1 і 2 містять поліморфні перетворення істинних фероїків другого рангу. При розгляді отих таблиць треба звернути увагу, що в багатьох фероїків другого рангу існує альтернатива: монодоменізація їх НСМ та її перемикавання можуть досягатися дією обертого моменту кручення M_3 або відповідної зсувючої механічної напруги X_n ($v = 4, 5, 6$). Окрім кристалів,

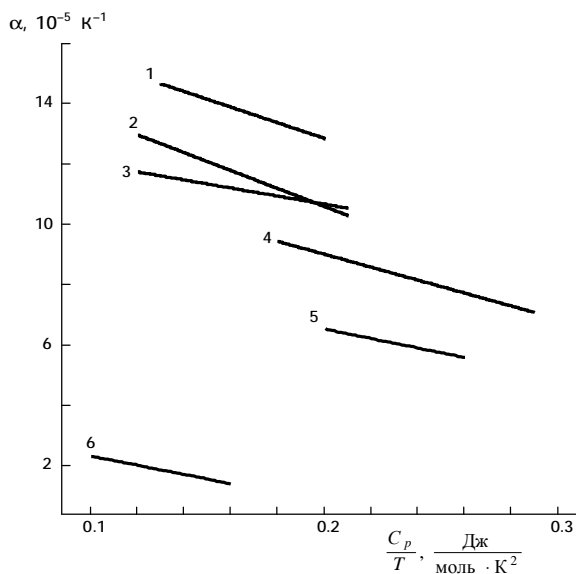


Рис. 1. Взаємозв'язок приведеної теплоємності C_p/T і коефіцієнта об'ємного теплового розширення KBr (1), $NaCl$ (2), KCl (3), KI (4), CaF_2 (5) та ZnO (6).

що зазнають поліморфні перетворення таблиць 1 і 2, до істинних фероїків другого рангу відносяться також полярні кристали, що зазнають переходи з груп 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$ і $6mm$ у групу 1, та неполярні кристали, що зазнають переходи з груп $m\bar{3}m$, $m\bar{3}$, $6/mmm$, $4/mmm$, $6/m$, $4/m$ і mmm у групу $\bar{1}$. Ці переходи не включені в таблиці 1 і 2, оскільки при таких переходах монодоменізація НСМ практично неможлива.

III.3. Середні і вищі фероїки

Монодоменізацію середніх фероїків забезпечує парна дія: електричне поле E_i спільно з зсувючою механічною напругою X_n чи з моментом кручення M_3 (фероїки третього рангу) або одночасна дія двох різних зсувюючих механічних напруг (фероїки четвертого рангу). При цьому, проте, слід враховувати, що парна механічна дія забезпечує монодоменізацію не лише у фероїків четвертого рангу, але й у деяких фероїків другого рангу, зокрема, у кристалів, що зазнають переходи $2 - 1$ і $2/m - \bar{1}$ (див. таблиці 1 і 2). Експериментальне розмежування цих двох класів фероїків забезпечується тим, що доменізація НСМ фероїка другого рангу супроводиться разорієнтацією оптичних індикатрис [25].

Насправді, за визначенням фероїка другого рангу поліморфне перетворення такого кристала супроводиться спонтанною зміною числа ненульових компонент всіх тензорів другого рангу, що описують властивості цього кристала. Вказана зміна числа компонент зачіпає, у тому числі, тензор оптичної поляризованості, що й обумовлює разорієнтацію оптичних індикатрис доменів НСМ фероїка другого рангу. Останнє робить простим достатнім критерієм виявлення НСМ фероїка другого рангу оптичне спостереження його доменів в поляризованому світлі по різних положеннях згасання. Іншими словами, якщо механічна дія перемикає домени, спостережувані в поляризованому світлі, то кристал є фероїком другого рангу; якщо ж механічно перемикає доменна структура не спостерігається в поляризованому світлі, то кристал, в якому вона реалізується, є фероїком четвертого рангу.

Поліморфні перетворення неполярних середніх фероїків зі вказівкою відповідної монодоменізуючої дії подані в таблиці 3. При цьому знаком (\oplus) в таблиці відмічені поліморфні переходи, які можуть контролюватися хірооптичними методами [35], оскільки перемикавання структури НСМ таких кристалів супроводиться зміною їх оптичної активності.

У таблиці 4 подані поліморфні перетворення вищих фероїків. Монодоменізація структури НСМ таких сполук практично неможлива, оскільки при названих переходах відмінності між ВСМ і НСМ виявляються в анізотропних ефектах третього і вищих порядків.

Доля фероїків певного рангу \mathfrak{R} в загальній кількості відомих з досвіду прикладів поліморфізму

Таблиця 4

Вищі фероїки

Перехід	Сполука	Перехід	Сполука
23 – 222	$K_2Mn_2(SO_4)_3$, $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$, $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$	$m\bar{3} - mmm$	$SiAs_2$, $CoTe_2$, $FeTe_2$, $FeSe_2$, $PdSe_2$, IrS_2
$m\bar{3}m - m\bar{3}$	Ag_2S , ReO_3 , $K_2Na[AlF_6]$	$4/mmm - mmm$	$KSCN$, $LaOF$, $CrVO_4$, ZnF_2 , MnF_2 , NiF_2 , $EuBr_2$, GeO_2
$m\bar{3}m - 4/mmm$	ZnF_2 , NH_4Hal (Hal = F, Cl, Br, I)		
$m\bar{3}m - mmm$	$RbBF_4$, NH_4BF_4 , Cd_2SiO_4	$6/mmm - mmm$	$BaCrO_3$, $HoAlO_3$, $ErVO_3$, PtO_2 , U_2O_5

помітно убуває зі зростанням \mathfrak{R} . Найбільш поширені нефероїчні переходи ($\mathfrak{R} = 0$). Для більшості фероїків $\mathfrak{R} = 1$ або 2. У класі середніх фероїків переважають фероїки третього рангу. Поліморфні перетворення неполярних середніх фероїків змішаного типу в таблиці 3 відмічені зірочкою. Поліморфні перетворення, що відповідають істинним фероїкам четвертого рангу, вказані в нижніх чарунках таблиці 3, відокремлених від її основної частини подвійною горизонтальною лінією. Клас вищих фероїків вичерпується сім'ю переходами, поданими в таблиці 4.

Слід зазначити, що, поряд з охопленими таблицею 3 неполярними середніми фероїками, принципово можливі також полярні середні фероїки, а саме, кристали, що зазнають переходи $4mm\bar{2} - mm2$, $6mm - mm2$, $6mm - 3m$, $6mm - 3$, $3m - 3$ і $6 - 3$. Обговорення названих переходів на сучасному етапі є недоцільним з огляду на те, що до теперішнього часу повідомлялося лише про одну речовину, в якій спостерігається таке поліморфне перетворення. За даними [36], ніобат натрію-дибарію Ba_2NaNbO_5 зазнає перехід $4mm\bar{2} - mm2$; інші полярні середні фероїки нам невідомі.

III. Взаємозв'язки між кристалографічними і термодинамічними характеристиками поліморфних кристалів

Перші вирази [37], запропоновані для опису взаємозв'язку характеристик поліморфних кристалів, не були бездоганні з точки зору хімічної термодинаміки, але послужили поштовхом для подальших досліджень [38, 39]. У роботі [40] було доведено, що

$$g_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \text{const},$$

$$g_v = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \text{const}, \quad (\text{III.1})$$

де T – температура, p – тиск, V – молярний об'єм, S –

молярна ентропія. З (III.1) витікає, що при $p = \text{const}$

$$V = g_s S + V^o, \quad (\text{III.2})$$

а при $T = \text{const}$

$$V = g_v S + V^o, \quad (\text{III.3})$$

де V – молярний об'єм при стандартних умовах. Окрім цього, зважаючи на співвідношення

$$\frac{aT}{C_p} = \frac{g_s}{V^o}, \quad \frac{b}{a} = g_v \quad (\text{III.4})$$

[де C_p – ізобарна теплоємність, $a = \frac{1}{V^o} (\partial V / \partial T)_p$ –

коефіцієнт об'ємного теплового розширення,

$b = -\frac{1}{V^o} (\partial V / \partial T)_p$ – об'ємна стисливість,] з рівності

(III.1) витікає, що температурні залежності величин C_p / T , a і b збігаються з точністю до постійного множника.

Рис. 1 ілюструє цей збіг для кубічних кристалів $NaCl$, KCl , KBr , KI , CaF_2 і ZnO . Експериментальні значення a і C_p / T [41-43], узяті при одній і тій же температурі, були координатами точок, що наносилися на площину $(C_p / T; a)$ цього рисунка.

Вирази (III.2) – (III.4) справедливі для будь-яких поліморфних кристалів. Разом з цим, для середніх і вищих фероїків можна вказати ряд специфічних кореляцій кристалографічних характеристик. З цією метою повернемося до співвідношень (II.4), (II.5).

Багатьом середніми фероїкам властиві декілька еквівалентних основних інваріантів. Проте всі інваріанти (II.5) за визначенням відповідають одному і тому ж спотворенню структури $h^* \rightarrow h$. Отже, при будь-якій термодинамічній траєкторії енантіотропного переходу всі ці інваріанти змінюються по одному й тому ж закону, тобто температурні залежності інваріантів j_k збігаються з точністю до постійного множника. То ж вірно для їх баричних залежностей.

Вказана закономірність деталізована в останньому стовпці таблиці 3, де названі характеристики анізотропії НСМ неполярних середніх фероїків, що виявляють пряму

пропорційність (знак \sim). Прийняті наступні позначення: c_{mn} – жорсткість ($\mu, \nu = 1, 2, \dots, 6$), Ψ_{ij} – п'єзокоefficient, g_{ij} – компонента псевдотензора гірації ($i, j = 1, 2, 3$). Найвні в літературі дані [44, 45] дозволили проілюструвати співвідношення $\Psi_{11} \sim c_{14}$ для діоксиду кремнію SiO_2 . Експериментальні значення Ψ_{11} і c_{14} , що відповідають одній і тій же температурі ($293^\circ\text{K} \leq T \leq 846^\circ\text{K}$), використовувалися як координати точок, що наносилися на площину ($\Psi_{11}; c_{14}$). Залежність $\Psi_{11}(c_{14})$, отримана шляхом такої побудови, представлена на рис. 2.

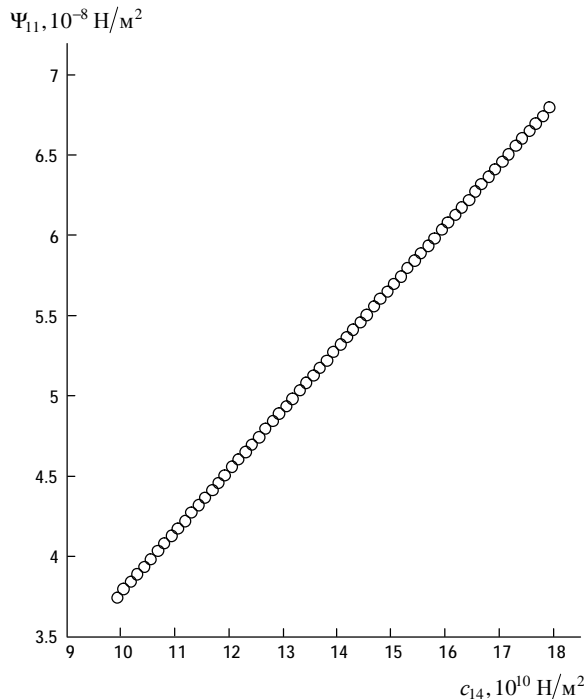


Рис. 2. Взаємна кореляція жорсткості c_{14} і п'єзокоefficienta Ψ_{11} діоксиду кремнію SiO_2 .

Тепер обговоримо нелінійний взаємозв'язок між характеристиками вищих фероїків, при поліморфних перетвореннях яких $h = k$ або $h = t$ де k – ізометрична підгрупа кубічної голоедрії $m\bar{3}m$, t – аксіальна підгрупа тетрагональної голоедрії $4/mmm$. Такі переходи спостерігаються, зокрема, у діоксиду титану TiO_2 , гідродіфторидів лужних металів і галогенідів амонію [46-49].

Загальний вираз для термодинамічного потенціалу Φ поліморфного кристала можна записати у вигляді [50]

$$f = f(q) + q\mathbf{A}(X_n) + \mathbf{b}(X_n), \quad (\text{III.5})$$

де $f(q)$ – скалярна функція параметра $q = T - T_1$, T_1 – температура поліморфного переходу, $\mathbf{A}(X_n)$ і $\mathbf{b}(X_n)$ – деякі тензорні функції механічної напруги. Якщо позначити $\mathbf{S}_{mn} = c_{mn}^{-1}$, то після формальних перетворень з (III.5) виходить вираз

$$\mathbf{S}_{mn} = a_{ij} g_n + g_n \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial X_m} \right)_{X_n} + g_n \left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial X_n} \right)_{X_m} - q \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial X_m \partial X_n} + B_{mn}, \quad (\text{III.6})$$

де $g_n = (\partial T_1 / \partial X_n)_{X_m}$, $B_{mn} = - \frac{\partial^2 \mathbf{b}}{\partial X_m \partial X_n}$, \mathbf{a} – тензор

теплового розширення. Симетрія структур, що відповідають групам k і t , забезпечує виконання рівностей $a_1 = a_2$, $g_1 = g_2$, з врахуванням яких формула (III.6) дає:

$$\mathbf{S}_{12} - \mathbf{S}_{11} = B_{12} - B_{11}.$$

Оскільки величини B_{11} і B_{12} залежать лише від прикладеної механічної напруги X_n , при $X_n = \text{const}$ для кристалів з кубічною або аксіальною тетрагональною структурою НСМ

$$\frac{B_{12}}{c_{12}} - \frac{B_{11}}{c_{11}} = \text{const}. \quad (\text{III.7})$$

Витікаючи з (III.7) рівність

$$c_{12} = \frac{c_{11}}{1 + \frac{B_{11}}{B_{12}}}. \quad (\text{III.8})$$

дозволяє розрахувати недоступну для прямого виміру жорсткість c_{12} . Температурна залежність $c_{12}(T)$ хлориду амонію NH_4Cl ($\frac{B_{11}}{B_{12}} = 0.88 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [51]), що розрахована на підставі (III.8) по відомій з досвіду [52] залежності $c_{11}(T)$, представлена на рис. 3.

IV. Термодинаміка структурного поліморфізму

IV.1. Загальні положення

Існування поліморфних модифікацій кристала визначається можливістю реалізації залежно від термодинамічних умов – температури T і тиску p – альтернативних конфігурацій структурних одиниць: впорядкована конфігурація відповідає низькосиметричній модифікації, а разупорядкована – високосиметричній модифікації. Тут, як і в роботах [53-57], мається на увазі, що низькотемпературна модифікація є низькосиметричною, а високотемпературна модифікація – високосиметричною. Зворотне співвідношення симетрії структур кристалічних модифікацій зустрічається у край рідко.

У якості параметра q , що характеризує поліморфне перетворення кристала, доцільно використовувати абсолютне значення головного інваріанту цього поліморфного перетворення [див. (II.5)]; при цьому для ВСМ $q = 0$. Такий підхід ототожнює поліморфне перетворення з переходом "впорядкована структура – разупорядкована структура" і є правомочним в докритичній області фазової діаграми (ОФД), тобто за умови, що точка поліморфного перетворення (T_λ, p_λ) лежить на докритичній ділянці лінії рівноваги поліморфних

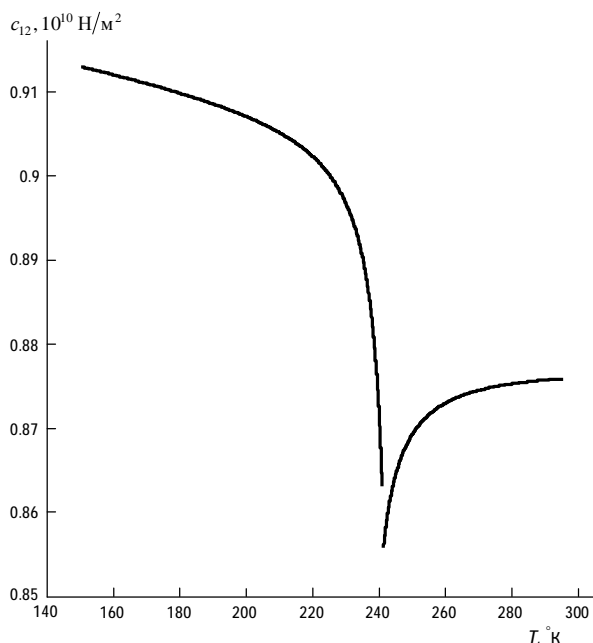


Рис. 3. Температурна залежність жорсткості хлориду амонія NH_4Cl .

модифікацій (λ -лінії). В той же час, закритичне поліморфне перетворення відбувається не як перехід "впорядкована структура – разупорядкована структура", а як перехід "впорядкована структура частково впорядкована структура". Тому в закритичній ОФД треба враховувати не лише перебудову далекого кристалічного порядку, але й вплив ближнього впорядкування.

Природною моделлю поліморфного кристала є система структурних комірок – фрагментів разупорядкованих ґраток, що кратні (або тождні) елементарній комірці цих ґраток і що трансформуються при впорядкуванні кристалічної структури в елементарні комірки ґраток НСМ. За визначенням, система має далекий порядок за умови взаємно однозначної кореляції між конфігураціями її структурних одиниць в будь-яких двох точках займаною цією системою тривимірної області. Тому далека впорядкованість кристалічної структури має місце у тому випадку, коли у системи комірок наявна трансляційна симетрія. Альтернативний випадок – нескорельованість станів структурних комірок, конфігурації яких не підпорядковані трансляційній симетрії – відповідає стану ближньої впорядкованості.

Термодинамічний потенціал ϕ поліморфного кристала виражається рівністю [53]:

$$f(T, p, q) = [f] + TF_T(q) + TF_p(q) + F(q), \quad (\text{IV.1})$$

де

$$[f] = f|_{q=0}; \quad F_T(0) = 0, \quad F_p(0) = 0, \quad F(0) = 0.$$

Для подальшого розгляду вираз (IV.1) доцільно подати у вигляді

$$f(T, p, q) = [f] + \{f\}. \quad (\text{IV.2})$$

Докритичне структурне перетворення є фазовим переходом I роду. В такому разі другий доданок в

рівності (IV.2) виражається у вигляді

$$\{f\} = \frac{T - T_c}{T_c} \cdot f_T(q) + \frac{p - p_c}{p_{cn}} \cdot f_p(q) + f(q), \quad (\text{IV.3})$$

де (T_c, p_c) – координати критичної точки. При фазових переходах вище I роду λ -лінія $T_l(p)$ є пряма [57], і тоді

$$\{f\} = \frac{T - T_l(p)}{T_c} \cdot \bar{f}_T(q) + f(q). \quad (\text{IV.4})$$

При цьому у формулах (IV.3) і (IV.4)

$$f_T(0) = f_p(0) = f(0) = \bar{f}_T(0) = 0.$$

З (IV.2) витікає, що молярна ентропія S і молярний об'єм V поліморфного кристала виражаються сумами

$$S = [S] + \{S\}, \quad V = [V] + \{V\}, \quad (\text{IV.5})$$

де $[S] = S|_{q=0}$, $[V] = V|_{q=0}$. Величини $\{S\}$ і $\{V\}$

природно розглядати як прирости ентропії і об'єму, обумовлені впорядкуванням. У загальному випадку термодинамічні координати системи адитивні, якщо відповідні ним частини цієї системи незалежні. Тому, виходячи з рівності (IV.5), поліморфне перетворення кристала в докритичній ОФД можна ототожити з переходом між станами, один з яких – структурно-впорядкований – є псевдобінарним, оскільки в цьому стані ґратки кристала утворюють дві орієнтаційно відособлені підсистеми структурних одиниць:

1) кістяк ґратки, нечутливий до структурної перебудови;

2) підґратка "двопозиційних" структурних елементів, що мають два альтернативні конфігураційні стани, – впорядковане і разупорядоченне.

Стан кістяку ґратки описується незалежними від q регулярними складовими $[\phi]$, $[S]$, $[V]$; при цьому кристалографічна симетрія кістяку збігається із симетрією ВСМ. Двопозиційні структурні елементи (ДПСЕ) в разупорядкованому стані ($q = 0$) є кристалографічно еквівалентними структурним одиницям кістяку. При впорядкуванні кристалічної структури її ДПСЕ орієнтаційно відособлюються, займаючи позиції, що кристалографічно нееквівалентні структурним одиницям кістяку, і утворюють низькосиметричну підґратку. З її появою при $T \leq T_l$ відбувається пониження симетрії структури кристала в цілому, тобто перехід в НСМ – стан, що відповідає значенню $q \neq 0$. Зворотний процес – звиродніння цієї підґратки при $T \geq T_l$ – відповідає переходу кристала у ВСМ і зверненню параметра q в нуль.

У феноменологічній моделі, що викладається, підґратка ДПСЕ виступає як структурний псевдокомпонент, що обумовлює виникнення при $T \leq T_l$ аномальної складової $\{f\} \neq 0$ і що вносить тим самим адитивний вклад до результуючих величин термодинамічних характеристик НСМ. Відповідно, ближнє впорядкування природно розглядати як "залишковий вміст" структурного псевдокомпонента у вигляді підґратки ДПСЕ, що частково зберегли при $T > T_l$ свою орієнтаційну відособленість від кістяку.

Тоді для стану ближньої впорядкованості кристалічної структури вірна рівність

$$f = [f] + \langle f \rangle, \langle f \rangle|_{\langle q \rangle=0} = 0, \quad (IV.6)$$

де $\langle q \rangle$ – допоміжний параметр, що має сенс концентрації структурного псевдокомпонента у високотемпературній фазі закритичної ОФД подібно до того, як параметр q є еквівалентним концентрації структурного псевдокомпонента в низькотемпературній фазі докритичної ОФД.

В докритичній і в закритичній ОФД діє один і той же кристалохімічний механізм впорядкування структури [див. (II.4)], тому параметри q і $\langle q \rangle$ суть концентрації одного й того ж псевдокомпонента. Звідси безпосередньо витікає, що вираз функціональної залежності $\langle f \rangle$ від $\langle q \rangle$ повинен мати ту ж властивість, що й залежність $\{f\}$ від q , а саме, лінійність по p і по T [див. (IV.1), (IV.2)]. Окрім цього, сказане означає, що конфігураційна сприйнятливості

$$c = (\partial Q / \partial q)_{p,T} = (\partial^2 f / \partial q^2)_{p,T} = (\partial^2 \{f\} / \partial q^2)_{p,T}$$

в закритичній ОФД задовольняє рівності

$$c = \left(\frac{\partial^2 \langle f \rangle}{\partial \langle q \rangle^2} \right)_{p,T}, \quad T > T_1. \quad (IV.7)$$

Позначимо $Q = (\partial f / \partial q)_{p,T}$. Величина Q є узагальненою термодинамічною силою, спряженою параметру q , тому при $T > T_1$ дією поля Q на кристал досягається впорядкування його структури, що має ту ж кристалохімічну природу, що й спонтанне впорядкування структури цього кристала при переході в НСМ. Це означає, що при $T > T_1$

$$q|_{Q \neq 0} \neq 0 \quad (IV.8)$$

як в докритичній, так і в закритичній ОФД. З (IV.8) витікає, що χ не залежить від $\langle q \rangle$. Зважаючи на це, з (IV.7) отримуємо:

$$\langle f \rangle = a_f \langle q \rangle + c \frac{\langle q \rangle^2}{2}, \quad (IV.9)$$

де множник a_f не залежить від $\langle q \rangle$.

Доведено [54,57], що закритична ділянка λ -лінії є пряма

$$T_1(p) = T_c + g_{c,n}(p - p_c), \quad (IV.10)$$

де $g_c = \left. \frac{dT_1}{dp} \right|_{p=p_c}$ – граничний (критичний) нахил

докритичної ділянки λ -лінії, тобто її нахил в точці (T_c, p_c) звироднення докритичної фазової рівноваги (рівноваги I роду) в закритичну фазову рівновагу (рівновагу III роду). Зважаючи на (IV.10) з врахуванням згаданої вище лінійності $\langle f \rangle$ по p і по T природно прийняти

$$a_f = a'_f(T - T_1(p)), \quad (IV.11)$$

де a'_f – позитивна константа.

Емпірично встановлено, що при $T \geq T_1$

$$c = M_c \left(\frac{T - T_1}{T_1} \right)^{t_c}, \quad (IV.12)$$

де t_c – позитивна константа, а множник M_c не залежить від температури. Керуючись цим, а також враховуючи обмеження, що накладаються вимогами термодинамічної стійкості (див. [53,55]), у вираженні (IV.3) доцільно прийняти

$$f_T(q) = A_T q^J, \quad f_p(q) = A_p q^p, \quad f(q) = K q^b, \quad (IV.13)$$

де A_T, A_p, K, π і J – позитивні константи, $b > 2$ – парне натуральне число. Тоді з формул (IV.2), (IV.3), (IV.6), (IV.9), (IV.11) – (IV.13) витікають наступні вирази температурних залежностей параметра q та ізобарної теплоємності поліморфного кристала: в докритичній ОФД ($T \leq T_1 \leq T_c$)

$$q = \left(\frac{A_T J}{K b} \right)^{\frac{1}{b-J}} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{t_q}; \quad (IV.14)$$

$$\frac{C_p}{T} = \frac{[C_p]}{T} + \frac{\{C_p\}}{T} = \frac{[C_p]}{T} + M_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{t_c}, \quad (IV.15)$$

а в закритичній ОФД

$$q = \left(\frac{A_T J}{K b} \right)^{\frac{1}{b-J}} \left(\frac{T_1 - T}{T_1} \right)^{t_q}, \quad T \leq T_1; \quad (IV.16)$$

$$\langle q \rangle = \frac{a'_f}{M_c} \left(\frac{T - T_1}{T_1} \right)^{1-t_c}, \quad T \geq T_1;$$

$$\frac{C_p}{T} = \frac{[C_p]}{T} + \frac{\{C_p\}}{T} = \frac{[C_p]}{T} + M_c \left(\frac{T_1 - T}{T_1} \right)^{t_c}, \quad T \leq T_1; \quad (IV.17)$$

$$\frac{C_p}{T} = \frac{[C_p]}{T} + \frac{\langle C_p \rangle}{T} = \frac{[C_p]}{T} + M_c^{\%} \left(\frac{T - T_1}{T_1} \right)^{\%}, \quad T \geq T_1,$$

де

$$t_q = \frac{1}{b-q}, \quad t_c = t_q(b-2), \quad (IV.18)$$

$$t_c = 2t_q + t_c - 2, \quad \% = 1 - t_c. \quad (IV.19)$$

Тут ми не наводимо вирази для M_c і $M_c^{\%}$, зважаючи на відсутність в сучасній літературі експериментальних даних, необхідних для розрахунку цих множників. Далі ми зосередимо увагу на показниках степеня у виразах (IV.14) – (IV.16), часто званих критичними показниками.

Треба одразу підкреслити, що температурні залежності коефіцієнта об'ємного теплового розширення α і об'ємної стисливості β в докритичній та в закритичній ОФД теж можна виразити степеневими функціями типу (IV.15) і (IV.17) з відповідними показниками степеня t_a, t_b та $\%_a, \%_b$. Проте зважаючи на (III.4) вирази цих залежностей повинні з точністю до постійного множника збігатися відповідно з докритичним та із

Таблиця 5

Критичні показники деяких поліморфних речовин

Показник Речовина	ψ	τ_q	τ_χ	$-\tau_C$	$-\tau_\alpha$	$-\tau_\beta$	$\tilde{\tau}$
CrO ₂	5.75 [58]	0.33 [58]	1.6 [58]	0.26	—	—	-0.6
CrBr ₃	4.28 [59]	0.368 [59]	1.215 [59]	0.05	—	—	-0.215
EuO	4.46 [60]	0.368 [60]	1.29 [60]	0.026	0.026	0.026	-0.29
				0.026 [61]			
EuO _{1.001}	4.50 [62]	0.33 [63]	1.15 [63]	0.19	—	—	-0.15
				0.20 [63]			
FeBO ₃	3.9 [64]	≈ 0.35 [64]	1.2 [64]	0.1	—	—	-0.2
YFeO ₃	≈ 4.2 [64]	0.36 [64]	1.0 [64]	0.28	—	—	≈ 0
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	4.4 [64]	≈ 0.375 [64]	1.33 [64]	0.08	—	—	0.33
Dy ₃ Al ₅ O ₁₂	2.13 [65]	0.35	1.0 [65]	0.3	—	—	≈ 0
				0.3 [66]			
KH ₂ PO ₄	≈ 5.0 [67]	0.235 [18]	1.0 [17]	0.53	0.57	0.62	≈ 0
				0.5 [17]	0.52 [19]		
RbH ₂ PO ₄	3.0 [17]	0.5 [67]	1.0 [70]	0	—	—	≈ 0
				0 [67]			
RbHSO ₄	3.0 [67]	0.498 [71]	0.95 [71]	0.054	—	—	0.05
KH ₃ (SeO ₃) ₂	3.0 [72]	0.25 [73]	1.1 [74]	0.4	—	—	-0.1
KD ₃ (SeO ₃) ₂	3.0 [72]	0.25 [73]	1.04 [74]	0.46	—	—	-0.04
Ni	4.58 [59]	0.378 [59]	1.34 [59]	0.096	0.096	0.096	-0.34
				0.10 [75]			
Gd	4.0 [59]	≈ 0.34 [59]	1.33 [59]	0.01	0.01	0.01	-0.33
SbSI	—	0.27 [76]	1.0 [76]	0.46	0.46	0.46	≈ 0
				0.41 [77]	0.48 [77]		
SrTiO ₃	—	0.33 [78]	1.34	0	0	0	-0.34
				0 [79]			
KMnF ₃	—	0.33 [78]	0.84	0.5 [80]	—	—	0.16
LiTaO ₃	—	0.52 [81]	1.03 [82]	0.01	—	—	-0.03
				0.01 [81]			
La ₂ CuO ₄	—	0.275 [83]	1.23 [83]	0.22	—	—	-0.23
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	—	0.24 [84]	1.0 [85]	0.52	—	—	≈ 0
NH ₄ Cl	—	0.34 [86]	0.88 [87]	0.44	0.51 ÷ 0.67 [86]	—	0.12
				≈ 0.4 [88]			
NH ₄ Br	—	0.13 [89]	1.32 [90]	0.42	0.42	0.42	-0.32
				≈ 0.5 [91]			
NaNH ₄ SeO ₄ ·2H ₂ O	—	0.25 [92]	1.0 [92]	0.44	0.44	0.44	≈ 0
				0.45 [93]			
Cs ₂ NaYBr ₄	—	0.25 [94]	1.0	0.5 [94]	—	—	≈ 0
SiO ₂	—	0.16 [95]	0.66 [96]	1.02	—	—	-0.34

Таблиця 6

p-екстремуми

Речовина	Координати <i>p</i> -екстремума	
	p_λ , ГПа	T , К
³ He	$2.923 \cdot 10^{-3}$	0.3166
⁴ He	$2.533 \cdot 10^{-3}$	0.77
NaClO ₄	3.18	398
Mn ₃ O ₄	4.7	1060
CH ₂ (CN) ₂	0.17	123.7
(CH ₃) ₄ NMnCl ₃	0.1	107.1

закритичним виразом для приведеної ізобарної теплоємності C_p/T , так що

$$t_c = t_a = t_b; \quad \theta_c = \theta_a = \theta_b. \quad (\text{IV.20})$$

Критичні показники поліморфних сполук, які удалося встановити на даний час, представлені в таблиці 5. Експериментальне значення супроводжується бібліографічним посиланням. Розрахункові значення були отримані на підставі формул (IV.19) та (IV.20) з використанням співвідношення [97]

$$\tau_q(1 + \psi) - t_c = 2,$$

де ψ – показник критичного ізобарно-ізотермічного процесу

$$q \Big|_{\substack{T=T_c \\ p=p_c}} \sim Q^{1/\psi},$$

що легко виражається з (IV.2), (IV.3) і (IV.13):

$$\psi = b - 1.$$

У випадках, коли розраховане значення критичного показника удалося зіставити з експериментальними даними, у відповідних чарунках таблиці 5 приведено обоє значення: над рисою – теоретичне значення, під рисою – експериментальне. Для деяких речовин отримано $\theta_a \approx 0$, що дозволяє чекати в закритичній ОФД таких речовин відсутність проявів ближнього впорядкування при $T > T_l$.

IV.2. Кривина лінії фазової рівноваги

Вище вже зазначалося, що докритичне поліморфне перетворення є фазовим переходом I роду. З цієї причини лінія докритичної рівноваги структурних модифікацій не може бути прямою [57], тобто

$$g \equiv \frac{dT_l}{dp} \neq \text{const}.$$

Якщо скористатися рівнянням Клапейрона-Клаузіуса

$$g = \frac{T_l \cdot \Delta V}{\Theta},$$

де Θ – теплота фазового переходу, а Δ тут і далі позначає приріст відповідної величини при фазовому переході, то в річищі модельних уявлень, що викладені в попередньому підрозділі, можна отримати рівняння докритичної ділянки λ -лінії в наступному вигляді:

$$T_l = T_c + L(p_c - p_l) \mathbf{1}, \quad (\text{IV.21})$$

де показник степеня виражається рівністю

$$\mathbf{1} = \frac{b-q}{b-p}, \quad (\text{IV.22})$$

а множник

$$L = - \frac{A_p + K}{A_T}$$

є константою.

З огляду на те, що лінія фазової рівноваги не може мати точок перегину [57], фазову рівновагу при деякій температурі T_l можна однозначно

охарактеризувати величиною опуклості лінії $T_l(p)$ у даній точці: $\Gamma_T = d^2 T_l / dp^2$. Наприклад, за даними [98], при атмосферному тиску лінія рівноваги червоної і жовтої модифікацій іодида ртуті (II) HgI_2 має нахил $g = (0.237 \pm 0.021)^\circ \text{K}/\text{МПа}$ та опуклість $\Gamma_E = -(5.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}^\circ \text{K}/\text{Па}^2$. У загальному випадку

$$\Gamma_T = -T_l \frac{V^\circ \Theta \cdot \Delta b + \Delta V \cdot \Delta C_p}{\Theta^2}. \quad (\text{IV.23})$$

Лінія $T_l(p)$ може мати екстремум – T -екстремум за термінологією [99]. У точці T -екстремуму $\Delta V = 0$, а рівняння (IV.23) значно спрощується:

$$\Gamma_T = -V^\circ T_l \frac{\Delta b}{\Theta}. \quad (\text{IV.24})$$

При побудові фазової діаграми на (p, T) -площині можна розглядати не залежність $T_l(p)$, а "зворотну" залежність $p_l(T)$. Останнє стає неминучим, якщо в кривій $p_l(T)$ виявляється екстремум (p -екстремум [99]), що робить залежність $T_l(p)$ неоднозначною. В такому разі опуклість кривої $p_l(T)$ визначається величиною $\Gamma_p = d^2 p_l / dT^2$, яка виражається через характеристики фаз, що граничать, таким чином:

$$\Gamma_p = \frac{V^\circ \Theta \cdot \Delta b + \Delta V \cdot \Delta C_p}{T \cdot (\Delta V)^2}. \quad (\text{IV.25})$$

У точці p -екстремуму має місце рівність $\Theta = 0$, а опуклість кривої $p_l(T)$ визначається виразом

$$\Gamma_p = \frac{\Delta C_p}{T \cdot \Delta V}. \quad (\text{IV.26})$$

До теперішнього часу існування p -екстремуму є достовірно встановленим лише для шістьох речовин, поданих в таблиці 6. Там же вказані координати їх p -екстремумів, що визначені на підставі експериментальних даних [100-105].

На відміну від p -екстремуму, T -екстремум зустрічається досить часто; як правило, це максимум. При цьому в деяких речовин (зокрема, в лужних металів) T -максимум вельми близький до потрійної точки фазової діаграми або навіть збігається з цією точкою. У загальному випадку взаємозв'язок термодинамічних характеристик фаз при потрійній рівновазі виражається витікаючими з рівняння Клапейрона-Клаузіуса рівностями

$$g_{(1-2)} \Theta_{(1-2)} = g_{(1-3)} \Theta_{(1-3)} - g_{(2-3)} \Theta_{(2-3)}, \quad (\text{IV.27})$$

$$\frac{g_{(1-2)} + g_{(1-3)}}{g_{(1-2)} + g_{(2-3)}} = \frac{\Theta_{(1-3)} \Theta_{(2-3)} \Delta V_{(1-2)} + \Theta_{(1-2)} \Theta_{(2-3)} \Delta V_{(1-3)}}{\Theta_{(1-3)} \Theta_{(2-3)} \Delta V_{(1-2)} + \Theta_{(1-2)} \Theta_{(1-3)} \Delta V_{(2-3)}}, \quad (\text{IV.28})$$

де нижній індекс $(i-j)$ позначає граничне значення відповідної величини при прагненні фігуративної точки фазової діаграми до потрійної точки уздовж лінії рівноваги i -ї та j -ї фаз. Якщо ж потрійна точка одночасно є точкою T -максимуму лінії рівноваги фаз 1 та 2 (тобто $g_{(1-2)} = 0$, $\Delta V_{(1-2)} = 0$), то в такому разі для потрійної точки замість (IV.27) і (IV.28) виконуються рівності

$$g_{(1-3)} \Theta_{(1-3)} = g_{(2-3)} \Theta_{(2-3)},$$

$$\Delta V_{(1-3)} = \Delta V_{(2-3)} \cdot \quad (\text{IV.29})$$

Висновки

Поліморфізм є невід'ємною властивістю кристалічного стану і повинен враховуватися у всіх випадках, коли йдеться про здобуття, зберігання та застосування кристалічної речовини, що має певні фізико-хімічні характеристики, а отже, що має строго певну будову. Практична значущість структурного поліморфізму в сучасних умовах визначається двома обставинами.

По-перше, всі функціональні матеріали, що вживаються в електронній і лазерній техніці, п'єзотехніці, оптичному, акустоелектронному і медичному приладобудуванні, мають структурний поліморфізм. Здатність матеріалу зазнавати за певних

умов поліморфне перетворення забезпечує екстремально високу чутливість властивостей цього матеріалу до зміни зовнішніх умов, що дозволяє створювати на його основі високочутливі датчики, високоєфективні перетворювачі сигналів тощо. По-друге, природною альтернативою синтезу нових матеріалів є підвищення ефективності та розширення сфер застосування наявних матеріалів. Структурні модифікації можуть розрізнятися так само значно, як і кристали різних сполук; причому різними виявляються не лише фізичні властивості поліморфів, але й їх хімічна, біохімічна і каталітична активність, розчинність тощо. Тому існування декількох структурних модифікацій однієї й тієї ж речовини у багатьох випадках здатне позбавити від необхідності синтезу нових речовин з необхідними властивостями.

- [1] K. Binnemans. Ionic liquid crystals // *Chem. Rev.*, **105** (11), pp. 4148 – 4204 (2005).
- [2] М.Г.Васин, В.И.Ладынов. Поліморфные переходы в однокомпонентных жидкостях // *Вестник Удмуртского университета*. № 4, сс. 99 – 116 (2005).
- [3] Я.О. Шабловский. Модель перехода "порядок – беспорядок" в разбавленных водных растворах низших алифатических спиртов // *Журн. структурн. химии*, **48** (6), pp.1148 – 1153 (2007).
- [4] J. Bernstein, A. Hagler. Conformational polymorphism // *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **100** (3), pp. 673 – 681 (1978).
- [5] M. Caira. Crystalline polymorphism of organic compounds // *Design of Organic Solids (Topics in Current Chemistry, vol. 198)*. Springer, Berlin / Heidelberg, pp. 163 – 208 (1998).
- [6] Polymorphism in pharmaceutical solids. (Ed. H.G.Brittain). Marcel Dekker, Inc, N.Y., 1999. 427 p.
- [7] B. Moulton, M.J. Zaworotko. From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids // *Chem. Rev.*, **101** (6), pp.1629 – 1658 (2001).
- [8] K. Guiry, J. Kelleher, S. Lawrence. Crystal polymorphism of pharmaceuticals // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **22** (5), pp.550 – 555 (2007).
- [9] В.И. Вернадский. О полиморфизме как общем свойстве материи // *Учёные записки императорского Московского университета. Естественное отделение*. (9), сс. 1 – 18 (1892).
- [10] Работы по геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидта (1911 – 1930 г.г.) // Основные идеи геохимии. Вып. 1. Ленинград, Госхимтехиздат, 1933.
- [11] С.К.Филатов. Высокотемпературная кристаллохимия. Недр, Ленинград, 1990.
- [12] Chemistry of carbides, nitrides and borides. (Ed. R.Freer) Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 1990. pp. 329 – 355.
- [13] О.В. Франк-Каменецкая. Кристаллические структуры неорганических соединений с атомарными дефектами // *Успехи химии*, **72** (1), сс. 40 – 53 (2003).
- [14] В.И. Косяков, В.А. Шестаков. О возможном полиморфном превращении льда при отрицательных давлениях // *Доклады РАН*, **376** (6), сс. 782 – 784 (2001).
- [15] В.Д. Андреев, В.Р. Малик, Г.А. Подзярей. Алмазная решётка в пространстве координационных сфер // *Журн. структурн. химии*, **41** (2), сс. 280 – 287 (2001).
- [16] В.И. Косяков, В.А. Шестаков. Кристаллохимия и стабильность регулярных неплотных упаковок сфер // *Журн. структурн. химии*, **46** (3), сс. 468 – 476 (2005).
- [17] В.И. Косяков, В.А. Шестаков. Стабильность плотнейших упаковок с подрешётками вакансий при отрицательных давлениях // *Журн. физ. химии*, **82** (8), сс. 1453 – 1457 (2008).
- [18] J. Bernstein. Polymorphism in Molecular Crystals. Clarendon Press, Oxford, 429 p. (2002).
- [19] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, M. Polito. In *Molecular Thermodynamics of Complex Systems (Structure and Bonding, vol. 132)*. Springer, Berlin / Heidelberg, pp. 25 – 50 (2009).
- [20] R. Buchanan, T. Park. Materials crystal chemistry. Marcel Dekker, Inc, N.Y., pp. 313 – 352 (1997).
- [21] A. Verma, P. Krishna. Polymorphism and polytypism in crystals. John Wiley & Sons, N.Y., (1966).
- [22] R. Newnham, L. Cross. Symmetry of secondary ferroics // *Materials Research Bulletin*, **9** (8), pp. 1021– 1032 (1974).
- [23] V. Wadhawan. Introduction to ferroic materials. Gordon and Breach Science Publishers, UK, (2000).
- [24] P. Tolédano, J.-C. Tolédano. The theory of phase transitions. Application to structural, incommensurate, magnetic, and liquid crystal systems. World Scientific Publishing Co, 1987.

- [25] Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Наука, Москва, сс. 149 – 157 (1984).
- [26] Т.М. Бочкова, В.М. Дуда, Е.Ф. Дудник и др. Активные кристаллические среды функциональной электроники // Вестник Днепропетровского университета, **16** (2), pp. 43 – 53 (2008).
- [27] Доповіді наради "Розмірні ефекти та нелінійність у фероїках". Львів, 58 ст. (2004).
- [28] P.Ehrenfest. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potenziales // *Proc. Koninkl. Acad. van Wetenschappen te Amsterdam.. V.* **36**, № 2, pp. 153 – 159 (1933).
- [29] G.Trigunayat. A survey of the phenomenon of polytypism in crystals // *Solid state ionics*, **48** (1-2), pp. 3 – 70 (1991).
- [30] Г.С.Олейник, Н.В.Даниленко. Политипообразование в неметаллических веществах // *Успехи химии*, **66** (7), сс. 615 – 641 (1997).
- [31] Д.И.Блецкан, Ю.В.Ворошилов, Л.В.Алексик. Политипизм дихалькогенидов олова // *Вісник Ужгородського університету. № 5*. сс. 145 – 154 (1999).
- [32] A.Holden, V.Matthias, W.Merz, J.Remeika. New class of ferroelectrics // *Phys. Rev.*, **98** (2), pp. 546 (1955).
- [33] И.С.Желудев. Электрические кристаллы. Наука, Москва (1969).
- [34] И.С.Желудев. Симметрия и её приложения. Энергоатомиздат, Москва, сс. 244 – 302 (1983).
- [35] P.Crabbé. An Introduction to the Chiroptical Methods in Chemistry. Syntex, Mexico (1971).
- [36] J.Geusic, H. Levinstein, J. Rubin, S. Singh, , van Uitert L. The nonlinear optical properties of Ba₂NaNb₅O₁₅ // *Applied Physics Letters*, **11** (9), pp. 269 – 271 (1967).
- [37] V.Janovec. Thermodynamic relations between anomalous quantities near a lambda transition in anisotropic dielectrics // *Journ. Chem. Phys.*, **45** (6), pp. 1874 – 1880 (1966).
- [38] Т.А.Зарембовская, В.М.Варикаш, П.А.Пупкевич. Применение соотношений Пиппарда к фазовому переходу в триглицинфторбериллате // *Журн. физ. химии*, **48** (8), сс. 1942 – 1944 (1974).
- [39] С.С.Гиргель, Я.О.Шабловский. Взаимосвязь температурных аномалий при фазовых переходах в диэлектрических кристаллах // *Журн. физ. химии*, **70** (12), сс. 2284 – 2286 (1996).
- [40] Я.О.Шабловский. Низкотемпературные термодинамические свойства изотопных модификаций гидрида лития // *Журн. физ. химии*, **84** (2), сс. 254 – 259 (2010).
- [41] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Functionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Bd 2. Ergänzung und Erweiterung zu Bd 1. Springer, Berlin, (1969).
- [42] Оптические материалы для инфракрасной техники. Наука, Москва, (1965).
- [43] Акустические кристаллы. Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, Москва, (1982).
- [44] А.Г.Смагин, М.И.Ярославский. Пьезоэлектричество кварца. Энергия, Москва, (1970).
- [45] В.Г.Зубов, М.М.Фирсова. Упругие постоянные кварца в области α - β -перехода // *Кристаллография*, **1** (5), сс. 546 – 554 (1956).
- [46] С.С.Кабалкина, Т.И.Дюжева. О структуре новой плотной модификации TiO₂ // *Геохимия*, № **1**, с. 141 (1980).
- [47] A.White, C.Pistorius. Melting and polymorphism of KHF₂, RbHF₂, CsHF₂// *Journ. Chem. Phys.*, **56** (9), pp. 4318 – 4324(1972).
- [48] C.Wang, R.Wright. Raman scattering study of the effect of pressure and temperature on the order – disorder transition in ammonium chloride // *Journ. Chem. Phys.*, **60** (3), pp. 849 – 854 (1974).
- [49] M.Sorai, H.Suga, S.Seki. Phase transition in the ammonium bromide: the thermal motion of the ammonium ion // *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **38** (7), pp. 1125 – 1136 (1965).
- [50] А.И. Русанов. Термодинамические основы механохимии. Наука, С.-Петербург, 2006. С. 88 – 104.
- [51] С. Garland, J. Jones. Elastic constants of ammonium chloride near the lambda point // *Journ. Chem. Phys.*, **39** (11), pp. 2874 – 2880 (1963).
- [52] С.Garland, R.Renard. Order-disorder phenomena. III. // *Journ. Chem. Phys.*, **44** (3), pp. 1130 – 1139 (1966).
- [53] Я.О.Шабловский. Критические индексы псевдобинарного состояния полиморфных неорганических соединений с одним параметром перехода // *Журн. физ. химии*, **75** (7), сс. 1217 – 1220 (2001).
- [54] Я.О.Шабловский. Закритическое состояние полиморфных соединений типа NH₄G (G – Cl, Br) и K(H_xD_{1-x})₂PO₄ (x = 0; 1) // *Журн. физ. химии*, **76** (7), сс. 1198 – 1203 (2002).
- [55] Я.О.Шабловский. Псевдобинарное состояние и структуры ближнего кристаллического порядка полиморфных неорганических соединений в закритической области фазовой диаграммы // *Журн. физ. химии*, **80** (1), сс. 59 – 63 (2006).
- [56] Я.О. Шабловский. Термодинамические закономерности полиморфизма тетрагидрата двойного тартрата калия-натрия // *Журн. физ. химии*, **78** (9), сс. 1551 – 1555 (2004).
- [57] Я.О.Шабловский. Геометрическая интерпретация фазовых равновесий кристалл – пар и равновесий в гелиевых системах // *Журн. физ. химии*, **83** (6), сс. 1039 – 1045 (2009).

- [58] L.Kadanoff, W.Götze, D.Hamblen. Static phenomena near critical points: theory and experiment // *Reviews of Modern Physics*, **39** (2), pp. 395 – 431 (1967).
- [59] Э.Монтролл. В кн. *Устойчивость и фазовые переходы*. Мир, Москва, с. 92 (1973).
- [60] N.Menyuk, K.Dwight, T. Reed. Critical magnetic properties of EuO // *Physical Review B*, **3** (3), pp. 1689 – 1698 (1971).
- [61] M.Salamon. Dipolar-dominated critical behavior of EuO // *Solid State Communications*, **13** (10), pp. 1741 – 1745 (1973).
- [62] П.В.Гельд, А.С.Борухович. В кн. *Физическая химия окислов металлов*. Наука, Москва, с. 188 (1981).
- [63] А.С.Борухович, М.С.Маруня, Н.И.Игнатьева, П.В.Гельд. Критические явления в EuO // *ЖЭТФ*, **69** (2), сс.556 – 570 (1975).
- [64] А.Л.Иршинский, В.И.Ожогин, В.М.Черепанов, С.С.Якимов. Критическое поведение бората железа и железо-иттриевого граната // *ЖЭТФ*, **76** (3), сс. 1111 – 1122 (1979).
- [65] М.А.Анисимов, Е.Е.Городецкий, В.М.Запрудский. Фазовые переходы с взаимодействующими параметрами порядка // *Успехи физ. наук*, **133** (1), сс. 103 – 137 (1981).
- [66] Y. Achiam, Y. Imry. Critical and tricritical exponents from light-scattering data // *Journal of Physics. Ser. C.*, **10** (1) сс. 39 – 48 (1977).
- [67] Б.А.Струков, М.А.Коржуев, В.А.Копчик. О критическом поведении кристаллов KH_2PO_4 и RbH_2PO_4 // *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **35** (9), сс. 1846 – 1848 (1971).
- [68] И.В.Александров, А.Н.Зисман, С.М.Стишов. Рентгеновское исследование параметра порядка в окрестности трикритической точки дигидрофосфата калия // *Физика тв. тела*, **24** (3), сс. 719 – 723 (1982)
- [69] А.Н.Зисман, В.Н.Качинский, С.М.Стишов. Критические явления в дигидрофосфате калия // *Письма в ЖЭТФ*, **31** (3), сс. 172 – 177 (1980).
- [70] В.В.Гладкий, Е.В.Сидненко. Поляризация кристалла RbH_2PO_4 в области фазового перехода // *Физика тв. тела*, **13** (6), сс. 1642 – 1648 (1971).
- [71] М.П.Зайцева, Л.А.Шабанова, Л.И.Жеребцова. Акустические и диэлектрические свойства RbH_2PO_4 в окрестности фазового перехода // *Физика тв. тела*, **21** (8), сс. 2308 – 2313 (1979).
- [72] Н.Р.Иванов, Л.А.Шувалов. Кристаллооптическое исследование сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ // *Изв. АН СССР. Сер. физич.*, **41** (4), сс. 656 – 662 (1977).
- [73] Н.Р.Иванов. Тепловое расширение и спонтанная деформация сегнетоэластиков // *Изв. АН СССР. Серия физич.*, **43** (8), сс. 1706 – 1712 (1979).
- [74] С.А.Гриднев, Б.М.Даринский, Б.Н.Прасолов, Л.А.Шувалов. Некоторые термодинамические характеристики кристаллов $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$ // *Изв. АН СССР. Серия физич.*, **43** (8), сс. 1713 – 1717 (1979).
- [75] D.Connelly, J.Loomis, D.Mapother. Specific heat of nickel near the Curie temperature // *Physical Review B.*, **3** (3), pp. 924 – 934 (1971).
- [76] И.П.Александрова, А.К.Москалев. Исследование трикритической точки в SbSI методом ядерного квадрупольного резонанса // *ЖЭТФ*, **79** (4), сс. 1421 – 1429 (1980).
- [77] А.Н.Зисман, В.Н.Качинский, В.А.Ляховицкая, С.М.Стишов. Дилатометрическое исследование критических явлений при фазовом переходе в SbSI // *ЖЭТФ*, **77**, сс. 640 (1979).
- [78] Ш.Савада, Т.Сузуки. Двупреломление и оптическая активность вблизи точек структурных фазовых переходов // *Изв. АН СССР. Серия физич.*, **41** (3), сс. 501 – 508 (1977).
- [79] Б.А.Струков, Т.Л.Скоморохова, М.В.Рождественская. Теплоёмкость титаната стронция в окрестности структурного фазового перехода // *Кристаллография*, **17** (6), сс. 1256 – 1257 (1972).
- [80] И.Н.Флёров, И.М.Искорнев, Ю.П.Гусар. Тепловые свойства кристалла CsCaCl_3 // *Физика тв. тела*, **21** (3), сс. 772 – 775 (1979).
- [81] A.Glass. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of LiTaO_3 // *Phys. Rev.*, **172** (2), pp. 564 – 571 (1968).
- [82] A.Ballman, H.Levinstein, C.Capio, H.Brown. Curie temperature and birefringence variation in lithium metatantalate as a function of melt stoichiometry // *Journ. Amer. Ceramic Soc.*, **50** (12), pp. 657 – 659 (1967).
- [83] А.И.Соколов. О термодинамике кристалла $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ в окрестности точки структурного фазового перехода // *Физика тв. тела*, **31** (7), сс. 304 – 307 (1989).
- [84] H.Iwasaki, S.Miyasawa, H.Koizumi. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ // *Journ. Appl. Phys.*, **43** (12), pp. 4907 – 4915 (1972).
- [85] Г.П.Исаев, Н.П.Качалов, И.Н.Поландов. Исследование сегнетоэлектрических свойств $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в условиях гидростатических давлений // *Вестник МГУ. Сер. 2. Химия*, **20** (6), сс. 564 – 566 (1979).
- [86] Е.Б.Амитин, О.А.Набутовская. О поликритической точке в хлористом аммонии // *Физика тв. тела*, **26** (4), сс. 1159 – 1162 (1984).
- [87] C.Garland, R.Pollina. Order-disorder phenomena. VIII. // *Journ. Chem. Phys.*, **58** (11), pp. 5002 – 5008 (1973).
- [88] Е.Б.Амитин, Ю.А.Ковалевская, И.Е.Пауков. Особенности теплоёмкости хлористого аммония вблизи точки разупорядочения // *Физика тв. тела*, **17** (9), сс. 2549 – 2555 (1975).

- [89] W.Press, J.Eckert, D.Cox. Neutron-diffraction measurements on the phase diagram of ammonium bromide // *Physical Review B*, **14** (5), pp. 1983 – 1988 (1976).
- [90] C.Garland, C.Yarnell. Temperature and pressure dependence of the elastic constants of ammonium bromide // *Journ. Chem. Phys.*, **44** (3), pp. 1112 – 1120 (1966).
- [91] Э.Н.Костина, Г.А.Мильнер. Аномалия теплоёмкости вблизи ориентационного фазового пере-хода в бромистом аммонии // *Физика тв. тела*, **14** (11), сс. 3459 – 3462 (1972).
- [92] М.П.Зайцева, Л.И.Жеребцова, Л.А.Шабанова. Электромеханические свойства сегнетоэлектрика $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Изв. АН СССР. Серия физич.*, **35** (9), сс.1890 – 1892 (1971).
- [93] К.С.Александров, В.Г.Хлюстов, И.Н.Флёров, Н.В.Безносилова. Теплоёмкость сегнетоэлектрика $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Физика тв. тела*, **14** (11), сс. 3374 – 3377 (1972).
- [94] М.В.Горев, А.Е.Усачёв, И.Н.Флёров. Фазовый переход в сегнетоэластике $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_4$ // *Физика тв. тела*, **32** (3), сс.733 – 736 (1990).
- [95] E.Banda, R.Graven, R.Parks. α - β transition in quartz // *Solid State Commun.*, **17** (1), pp. 11 – 14 (1975).
- [96] А.А. Адхамов, А.А.Анисьев, Б.С.Умаров. Определение времени релаксации параметра поряд-ка кристаллов вблизи точек фазовых переходов // *Докл. АН СССР*, **286** (3), сс. 606 – 610 (1986).
- [97] R.B.Griffiths. Ferromagnets and simple fluids near the critical point: some thermodynamic inequalities // *Journ. Chem. Phys.*, **43** (6), pp. 1958 – 1968 (1965).
- [98] W.Klement, L.Cohen Phase relations of HgI_2 at pressures < 0.7 GPa studied by differential thermal analysis especially the red \leftrightarrow yellow transition // *Journ. Chem. Society, Faraday Transactions. Ser. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **80** (7), pp. 1831 – 1840 (1984).
- [99] К.А. Халдояниди Структурные особенности твёрдых фаз и топология фазовых диаграмм // *Журн. структурн. химии*, **44** (1), сс. 139 – 154 (2003).
- [100] D.Young Phase Diagrams of the Elements. University of California Press, 280 p. (1991).
- [101] E.Yu. Tonkov, E.G. Ponyatovsky Phase transformations of elements under high pressu-re. (Advances in Metallic Alloys, Vol. 4). Boca Raton, FL: CRC Press, 392 p. (2005).
- [102] Е.Ю. Тонков. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 280 с. (1983).
- [103] Л.М. Кузнецов, А.Н. Цвигунов, Бурдина К.П. p - T диаграмма закиси-окиси марганца Mn_3O_4 и структура фазы высокого давления δ - Mn_3O_4 // *Геохимия*. № 2. сс. 254 – 260. (1979).
- [104] M. Krauzman, R. Pick, N. Le Calvé, B. Pasquier. Raman spectra and reentrant phase diagram of malononitrile $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ // *Journal de Physique*, **44** (7), pp. 849 – 858 (1983).
- [105] G. Samara, P. Peercy, B.Morosin. Pressure-induced low-temperature transitions in TMMC // *Solid State Communications*, **13** (9), pp. 1525 – 1529 (1973).

Ya.O. Shablovskiy

Crystal Chemistry and Thermodynamics Structural Polymorphism of Inorganic Compounds: Current Status

Gomel State Technical University the name of P.O.Suhogo,
Belarus, 246746, Gomel, Ave. Oktyabrya, 48; e-mail: shablov@gsu.gomel.by

The group-theoretical criteria of polymorphism are presented. Conception of rank ferroicity for polymorphic crystalline structures is developed. Possible polymorphic transformations of ferroics and conditions for monodomenization of their structures are analysed and tabulated. Some correlations between crystallographical and thermodynamical characteristics of polymorphic crystals are considered. The pseudobinary model of polymorphic crystalline structure is presented and its application for analytical description of singular temperature dependence of isobaric heat capaci-ty and curvature of equilibrium line of polymorphic modifications is considered.