

ОБЗОРЫ

УДК 548.3

ФОРМЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ПОНИЖЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

С.К. Филатов¹, А.П. Шаблинский^{1,2}, С.Н. Волков², Р.С. Бубнова^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: filatov.stanislav@gmail.com

²Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила 6 ноября 2015 г.

В работе приведена сводка различных форм упорядочения твердых растворов — от хорошо известных процессов перераспределения атомов по позициям и распада твердого раствора до образования сверхструктур, модулированных структур, вращения группировок атомов, расщепления позиций. Для каждой формы упорядочения как кристаллохимического явления рассматривается положение атомов, молекул и вакансий в кристаллической структуре твердого раствора и определяется место этих процессов среди основных кристаллохимических явлений. Анализируется также проявление процессов порядок—беспорядок на фазовых диаграммах систем: от классического гетерогенного распада твердых растворов до образования упорядоченных химических соединений и других фазовых переходов. Демонстрируется необходимость глубокого изучения атомно-молекулярной природы упорядочения твердых растворов с привлечением современных методов рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии высокого разрешения. Для каждой формы упорядочения даются примеры, выделяется движущая сила процесса и приводится краткий обзор литературы.

DOI: 10.15372/JSC20170120

Ключевые слова: кристаллохимия, твердый раствор, порядок—беспорядок, расщепление позиций, сверхструктуры, модулированные структуры, тепловое движение атомов, ротационно-кристаллические состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Температуру можно назвать мерой беспорядка. Действительно, чем выше температура, тем больше степень разупорядочения вещества и, как правило, выше его симметрия вплоть до хаотического движения частиц в плазме, характеризуемой максимально возможной симметрией ∞L_∞ — бесконечное количество осей симметрии бесконечного порядка. Природа этого явления заключается в том, что с ростом температуры возрастает тепловое движение атомов и молекул, т.е. увеличивается амплитуда их термических колебаний, благодаря чему колебательная форма теплового движения атомов стремится к своему более высокому проявлению — вращению. Активизация колебательного и вращательного теплового движения каждого атома и его окружения упрощает перескоки атома — его проникновение в соседние позиции, т.е. ведет к усилению ионной подвижности в твердом теле. А это — путь к разупорядочению изначально упорядоченной системы.

Одной из форм разупорядочения вещества является изоморфная смесимость или, иными словами, твердые растворы. Хорошо известно, что твердые растворы образуются структурными

единицами — атомами, ионами, радикалами, молекулами, вакансиями, которые имеют сходные свойства: знак заряда, тип химической связи, размер и т.п. Пределы существования твердых растворов для данной пары структурных единиц возрастают с ростом температуры, поскольку температура нивелирует различия между частицами, делает их более похожими друг на друга и потому пригодными для взаимного замещения. По этой причине часто вблизи плавления веществ наблюдаются непрерывные ряды твердых растворов.

Когда же твердый раствор охлаждается, протекают противоположно направленные преобразования — постепенно затихает тепловое движение замещающихся единиц, возрастает степень их различия и потому уменьшается возможность их взаимной заместимости, и, как следствие, атомы упорядоченно располагаются по различным позициям исходной кристаллической структуры твердого раствора, либо по позициям более чем одной фазы в случае распада твердого раствора.

Экспериментальные и теоретические исследования поведения твердых растворов в широком интервале температур выполнялись на протяжении более столетия различными методами, включая рентгеновскую дифракцию на поликристаллах. Классическим вкладом в учение о твердых растворах является введение Н.С. Курнаковым понятия сингулярных точек, которые проявляются на зависимостях состав—свойство [1, 2 и др.]; природу сингулярных точек как следствие перераспределения атомов по позициям раскрыл Г.Б. Бокий [3, 4 и др.]. Различные аспекты твердых растворов и их термической устойчивости рассмотрены в ряде обзоров и обобщений: термодинамические теории разупорядоченных систем — в монографиях В.С. Урусова [5, 6] и Дж. Займана [7]; упорядочение и распад твердых растворов интерметаллидов — в книге Г.Б. Хачатурияна [8]; формирование сверхструктур в системах оксидов с нестехиометрическим содержанием кислорода, в сульфидах, карбидах, гидридах и т.п. — в работе А.И. Гусева, А.А. Ремпеля и А.Д. Магерла [9]; субсолидусные превращения в породообразующих минералах — в монографии Н.Р. Хисиной [10]; теория диффузационного распада твердых растворов описана, например, в работе В.В. Селезнева и В.В. Сагаловича [11]. Отражение "упорядочения — разупорядочения" в твердых растворах на фазовых диаграммах систем и их особенности недавно рассмотрены П.П. Федоровым в [12].

В настоящем обзоре обобщается разнообразие форм упорядочения твердых растворов — это, прежде всего, хорошо известные процессы перераспределения атомов по позициям исходной структуры и распад гомогенного твердого раствора на гетерогенную смесь фаз. Более подробно рассматриваются менее привычные с данных позиций явления, такие как расщепление атомных позиций, вращение атомов и их группировок в кристаллической структуре, образование сверхструктур и их изучение методами многомерной рентгеновской кристаллографии. Использование в последнее время синхротронного излучения и электронной микроскопии высокого разрешения приводит нередко к тому, что старые, казалось бы достоверные факты, предстают в новом свете. Все рассматриваемые формы упорядочения иллюстрируются примерами, в том числе авторскими.

РАСПАД ГОМОГЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ДВЕ ФАЗЫ

Общие положения. Наиболее типичным путем сужения пределов твердых растворов с понижением температуры для компонент *A* и *B* является распад гомогенного твердого раствора (*A*, *B*) на гетерогенную смесь двух фаз *A'* и *B'*, где в фазе *A'* преобладает компонента *A* и имеется примесь компоненты *B*, а в фазе *B'* преобладает *B* при наличии *A*. Дальнейшее понижение температуры сопровождается обычно уменьшением содержания примесной компоненты в каждой фазе; в пределе продуктом такого распада может оказаться смесь чистых компонент *A* + *B*.

Одна система позиций для замещающихся атомов. $\text{NaCl} + \text{KCl}$. В качестве примера на рис. 1 представлено термическое поведение природной смеси галита NaCl и сильвина KCl [13] (образец отобран на вулкане Толбачик, п-ов Камчатка; в дорентгеновский период система изучалась в [1]): гомогенизация этой механической смеси при нагревании с образованием твердого раствора $(\text{Na},\text{K})\text{Cl}$ и распад образовавшегося гомогенного твердого раствора при его охлаж-

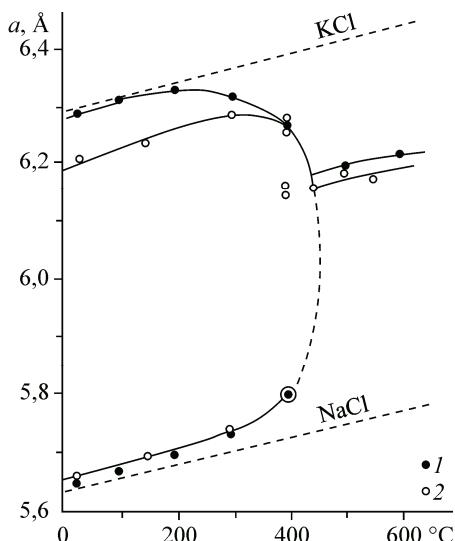


Рис. 1. Зависимость от температуры параметра a кубической решетки смеси галита и сильвина [13]: нагревание (1); охлаждение (2).

Штриховыми линиями показано термическое поведение чистых солей

дении с повторным выпадением механической смеси $\text{NaCl} + \text{KCl}$. Данный пример можно назвать простым по той причине, что в структурном типе NaCl , к которому относятся обе крайние фазы и промежуточные твердые растворы, имеется единственная система позиций для катионов.

Температура взятия на вулкане описываемого здесь образца ($\approx 500^\circ\text{C}$ [13]) позволяет полагать, что был взят гомогенный хлорид натрия и калия (см. рис. 1), который распался при охлаждении до атмосферной температуры на галитовую и сильвиновую компоненты, а в процессе температурного эксперимента в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра вновь гомогенизировался при высоких температурах и затем распался при охлаждении.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ ПО ПОЗИЦИЯМ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СИММЕТРИИ

Фактор структурного разнообразия изоморфных замещений. В тех случаях, когда в кристаллической структуре твердого раствора имеется более одной системы позиций, пригодных для замещающихся атомов, упорядочение атомов при охлаждении может быть достигнуто без нарушения гомогенности, а именно путем перераспределения атомов по разным позициям исходной структуры. Для таких структур потребовалось принять во внимание не только размерный критерий замещающихся структурных элементов, но и выполнить анализ влияния роли химической и кристаллической среды на пределы образующихся твердых растворов. Роль химической среды была выявлена в середине XX века: "Более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью" [14]. Треть столетия спустя был разработан и критерий сложности кристаллической среды изоморфного замещения — фактор структурного разнообразия изоморфизма [15, 16]: "Изоморфная заместимость элемента структуры возрастает при увеличении разнообразия его структурного положения". Причем разнообразие характеризуется (1) количеством систем эквивалентных позиций, которые занимает замещаемый элемент, и (2) степенью различия этих позиций. В качестве количественной характеристики позиций принимались средние длины связей катион—анион в координационных полиэдрах.

Тогда же [15] (1982 г.) был приведен структурно изученный пример использования фактора структурного разнообразия для объяснения широкого изоморфного замещения ионов $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$, радиусы которых различаются более чем на 30 % (см. следующий раздел). Уже этот пример показал, что для корректного использования фактора структурного разнообразия требуется наличие монокристаллов твердых растворов и выполнение на них рентгеноструктурного анализа, включая уточнение заселенности позиций различными атомами при комнатной и повышенных температурах. Благодаря развитию техники и методов рентгendifракционных исследований эти трудности были преодолены, в частности благодаря разработке Х. Ритвельдом [17] метода уточнения кристаллических структур по данным рентгеновской дифракции поликристаллов. Переход к структурным исследованиям поликристаллов приблизил процедуру уточнения структуры при различных температурах к рутинному исследованию.

В настоящее время мы имеем возможность рассмотреть влияние кристаллической среды на заместимость атомов в структурах с различным количеством позиций для замещения и описать формы упорядочения возникающих при этом твердых растворов при их охлаждении индивидуально для каждой структурной позиции.

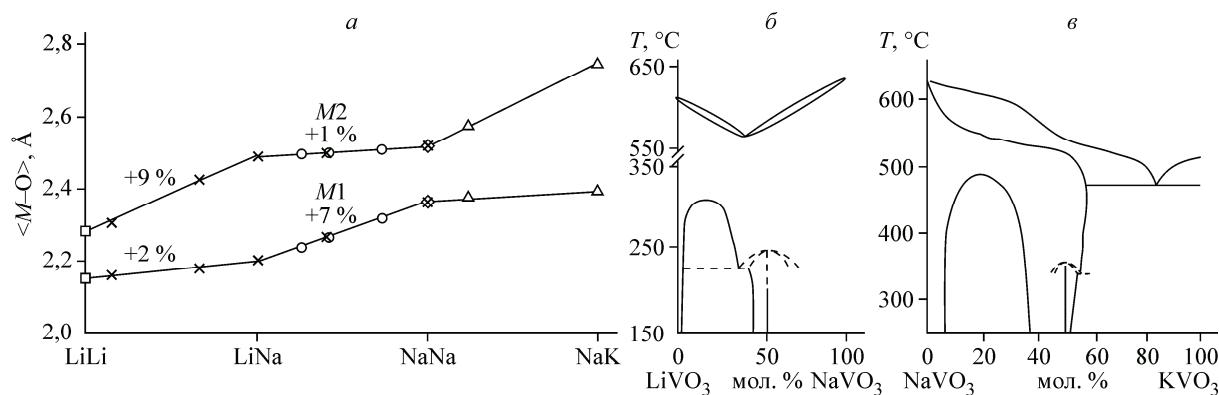


Рис. 2. К вопросу об изоморфных замещениях Li—Na—K: графики зависимости средних значений межатомных расстояний $\langle M—O \rangle$ в полиэдрах $M1$ и $M2$ от химического состава в ряду соединений LiLiV_2O_6 — LiNaV_2O_6 — NaNaV_2O_6 — NaKV_2O_6 (а), диаграмма состояния системы LiVO_3 — NaVO_3 [26] (б), диаграмма состояния системы NaVO_3 — KVO_3 [27] (в).

□ — Shannon, Calvo, 1973 [18]; × — Бубнова, Филатов, Рождественская и др., 1982 [19]; ○ — Ng, Calvo, Idler, 1979 [20]; ◇ — Marumo, Isobe, Iwai, 1974 [21]; △ — Idler, Calvo, Ng [22]

Две системы позиций для замещающихся атомов. Ряд $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$ — $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$. Комнатная температура. Пусть при высоких температурах замещающиеся атомы двух химических элементов образуют гомогенный твердый раствор, статистически распределяясь по двум различным системам позиций. При охлаждении меньший катион сосредотачивается преимущественно в меньшей позиции, а больший — в большей. Сужение области твердого раствора проявляется в таком случае в том, что в каждой позиции оказывается преобладающий, более подходящий по размеру элемент, а также примесный элемент. Причем содержание примесных атомов уменьшается при дальнейшем охлаждении вплоть до (в пределе) полного разделения — упорядочения атомов по позициям. Рассмотрим в качестве примера процессы упорядочения — разупорядочения в изоморфных рядах $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$ — LiNaV_2O_6 — NaKV_2O_6 — $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$, которые были изучены детально методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [18—23], согласно данным [24], в том числе *in situ* при высоких температурах [23].

Крайние члены системы $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$ — $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$ [18, 21], как и твердые растворы на их основе $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_6$ (в общем виде $\text{M}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{T}_2\text{O}_6$) (T — тетраэдрический атом V, Si и др.) (рис. 2, а, слева направо), принадлежат моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$, структурному типу диопсида $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$. В их структуре имеются меньшие, октаэдрические, полизеры $M1$ и большие, менее правильные, 8-вершинники $M2$. Определение заселенности позиций по монокристальным рентгенодифракционным данным показало (см. рис. 2, а, слева направо), что ион Na^+ ($R = 1,16$ и $1,32$ Å для КЧ 6 и 8 соответственно) замещает ион Li^+ ($R = 0,90$ Å для КЧ 6) (радиусы даны по [25]) в структуре $\text{LiLi}(\text{VO}_3)_2$ сначала в больших полизерах $M2$, образуя твердые растворы $\text{Li}(\text{Li},\text{Na})\text{V}_2\text{O}_6$ и увеличивая среднюю длину связи $\langle M2—O \rangle$ на 9% (см. верхняя линия на рис. 2, а). Наблюдаемое при этом незначительное увеличение позиции $M1$ ($\approx 2\%$ средней длины связи) объясняется контактом полизеров $M1$ и $M2$ через общие ребра и грани. И лишь после заполнения позиции $M2$ натрий входит и в меньшие полизеры $M1$ (твердые растворы $(\text{Li},\text{Na})\text{NaV}_2\text{O}_6$, нижняя линия). Обратная картина наблюдается при рассмотрении этих рядов LiLi — LiNa — NaNa справа налево (см. рис. 2, а): ионы Li замещают Na в NaNaV_2O_6 сначала в $M1$, затем в $M2$. Полному упорядочению соответствует химическое соединение LiNaV_2O_6 , этому соединению соответствует особая (сингулярная по Курнакову) точка на графиках зависимости средних значений длин связей $\langle M—O \rangle$ при изменении катионного состава в полизерах $M1$ и $M2$. Следствием упорядочения и является проявление излома зависимостей $\langle M1—O \rangle = f(x)$ и $\langle M2—O \rangle = f(x)$ при $x = 1$ (LiNaV_2O_6) в системе $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_6$ — $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$. Существование этого соединения проявляется на диаграмме состояния системы LiVO_3 — NaVO_3 (см. рис. 2, б) [26].

Т а б л и ц а 1

Заселенность позиций M1 и M2 щелочными металлами в метаванадате состава LiNaV₂O₆ при разных температурах

T, °C	Заселенность позиций				Степень упорядочения, %		
	M1		M2		в M1	в M2	среднее
	Na	Li	Na	Li			
20	0,03(3)	0,97(3)	0,97(3)	0,02(3)	94(6)	96(4)	95(5)
327*	0,24(8)	0,76(8)	0,84(8)	0,16(8)	52(16)	68(16)	60(16)
527	0,23(4)	0,77(4)	0,75(3)	0,25(3)	54(8)	50(4)	52(6)

* Большая погрешность в определении заселенности позиций при 327 °C свидетельствует о том, что в процессе набора массива интенсивностей степень упорядочения могла меняться со временем, т.е. при этой температуре происходил процесс разупорядочения, а при последующей выдержке фаза стабилизировалась.

Описанная идеология рассмотрения изоморфных замещений может быть распространена на замещения Na—K (см. рис. 2, *a*, NaNa—NaK), в этом случае замещение реализуется только в большей позиции M2, что приводит к существованию твердых растворов Na(Na,K)V₂O₆ и упорядоченному соединению NaKV₂O₆ [22], в результате на графиках зависимости средних значений длин связей $\langle M-O \rangle$ от изменения катионного состава в полизэдрах M1 и M2 появляется еще одна особая точка NaNa (Na₂V₂O₆). Аналогично, это соединение присутствует на фазовой диаграмме системы NaVO₃—KVO₃ (см. рис. 2, *b*) [27].

Таким образом, экспериментально показано, что при температурах, удаленных от точки плавления (в данном случае после охлаждения от температуры синтеза ≈600 °C до атмосферных условий), структура твердых растворов Li_{2-x}Na_xV₂O₆ и Na_{2-x}K_xV₂O₆ имеет упорядоченный характер — замещение происходит либо в позиции M2 — реализуются твердые растворы Li(Li,Na)V₂O₆ и Na(Na,K)V₂O₆, либо в M1 — (Li,Na)NaV₂O₆.

Высокотемпературный эксперимент. LiNaV₂O₆. Был также осуществлен высокотемпературный рентгенодифракционный эксперимент на монокристалле соединения LiNaV₂O₆ [23]. Как и следовало ожидать, при нагревании упорядочение нарушается, результаты уточнения заселенности позиций приведены в табл. 1.

Видно, что с повышением температуры начинается ионный обмен, к 327 °C степень упорядочения снижается с 95 до 60 %, а к 527 °C до 50 %; химическое соединение LiNaV₂O₆ с изначально упорядоченным расположением Li в M1 и Na в M2 становится твердым раствором (Li,Na)_{Σ1}(Na,Li)_{Σ1}V₂O₆, где элемент, указанный первым, преобладает в данной позиции. Обратный процесс (охлаждение от 527 до 20 °C) сопровождается, условно говоря, "распадом" твердого раствора в форме возврата к упорядоченному состоянию химического соединения LiNaV₂O₆.

Описанные переходы "твердый раствор ↔ химическое соединение" в данном структурном типе диопсида происходят без изменения симметрии, поскольку позиции M1 и M2 являются симметрично-неэквивалентными даже в том случае, когда в них находятся атомы одного химического элемента, как это имеет место, например, в NaNaV₂O₆. Тем не менее статус вещества изменяется: упорядоченному распределению катионов в атмосферных условиях соответствует химическое соединение LiNaV₂O₆, которое перестает существовать при повышении температуры выше ≈300 °C в результате разупорядочения катионов по позициям структуры твердых растворов (Li,Na)V₂O₆ (см. рис. 2, *b*) [26]. Сходная ситуация наблюдается в родственной системе NaVO₃—KVO₃ [27] (см. рис. 2, *c*). Характерно, что в обеих системах существует область разрыва смесимости твердых растворов при разупорядочении в большей позиции — Li(Li,Na)V₂O₆ и Na(Na,K)V₂O₆, что обусловлено как правилом полярности, так и особенностью структуры —

Таблица 2

Изоморфные замещения $\text{Na}^+—\text{K}^+$ в разных позициях структуры соединений тройной системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$ как функция величины среднего расстояния $\langle M—\text{O} \rangle$

Соединение	Количество позиций M	Средняя длина связи в полиздре $\langle M—\text{O} \rangle, \text{\AA}$				Решающий фактор изоморфизма
		$M1$	$M2$	$M3$	$M4$	
Ряд $\text{Na}_3\text{B}_9\text{O}_{15}—\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ [28]						
$\text{Na}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$	3	2,48	2,49	2,49		Нет замещения в соответствии с размерным критерием и правилом полярности
$\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$	3	2,74	2,88	2,93		Замещение в соответствии с правилом структурного разнообразия и правилом полярности
Ряд $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_{14}—\text{K}_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ [29]						
$\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_{14}$	4	2,43	2,50	2,51	2,59	Нет замещения в соответствии с размерным критерием и правилом полярности
$\text{K}_4\text{B}_8\text{O}_{14}$	4	2,80	2,87	2,93	2,96	Замещение в соответствии с фактором структурного разнообразия и правилом полярности
Ряд $\text{NaB}_5\text{O}_8—\text{KB}_5\text{O}_8$ [16]						
NaB_5O_8						Нет структурных данных
KB_5O_8	1	3,02				Нет замещения в соответствии с размерным критерием и отсутствием структурного разнообразия

координация неправильного полиздра $M2$ меняется от шести (Li) до восьми (Na) и десяти (K) в зависимости от размера заполняющего его катиона. Таким образом, разрыв изоморфной симметрии коррелирует со сменой координационного числа катиона.

Несколько систем позиций для замещающихся атомов. Бораты тройной системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{K}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3$. Комнатная температура. Изучали изоморфные замещения $\text{Na}^+—\text{K}^+$ в трех разрезах данной системы (табл. 2) [16, 28, 29], твердые растворы готовили твердофазным синтезом при $500—600$ $^\circ\text{C}$ и охлаждали на воздухе. Кристаллические структуры твердых растворов в этих разрезах разнообразны, в них имеются от одной до четырех неэквивалентных систем позиций для щелочных металлов. Средние значения межатомных расстояний в неорганических соединениях $\langle \text{Na}—\text{O} \rangle = 2,44 \text{ \AA}$ для КЧ 6 и $\langle \text{K}—\text{O} \rangle = 2,85 \text{ \AA}$ для КЧ 7—9 брали из [30, с. 778]. Структуры всех изученных веществ уточняли методом Ритвельда, фактические данные о длинах связей, определенные для крайних членов изучаемых рядов, приведены в табл. 2. Жирные цифры означают неограниченный изоморфизм в данной позиции, нейтральный шрифт — ограниченные замещения, курсив — отсутствие замещений. В последней графе таблицы указывается решающий фактор изоморфизма из числа перечисленных ниже.

1. *Размерный критерий.* Различие радиусов катионов $\Delta R (\text{Na}^+, \text{K}^+) = 25 \%$ не позволяет ожидать широкой взаимной заместимости атомов натрия и калия. Реально же калий замещается натрием разнообразно, от 0 до 100 % в разных позициях, благодаря разнообразию позиций для замещения (см. текст ниже и с. 144).

2. *Правило полярности.* В двух рассматриваемых рядах из трех (см. табл. 2) проявляется замещение большего катиона K^+ меньшим Na^+ , но ни в одном ряду натрий не замещается калием.

3. *Фактор структурного разнообразия* (см. с. 144). При трех типах M -позиций в $\text{K}_3\text{B}_9\text{O}_{15}$ натрий сначала заполняет меньшую из них, образуя химическое соединение $\text{NaK}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$ [28], между ними формируется непрерывный ряд твердых растворов $(\text{Na}, \text{K})\text{K}_2\text{B}_9\text{O}_{15}$. При дальнейшем вхождении натрия он частично заполняет две большие позиции, образуя ограниченный твердый раствор $\text{Na}(\text{Na}, \text{K})_2\text{B}_9\text{O}_{15}$. В случае четырех типов позиций в $\text{K}_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ натрий входит полностью в две меньшие позиции, после чего входит в незначительных количествах и в большие [29]. В структуре KB_5O_8 с одним типом M -позиций для щелочных металлов среднее зна-

Таблица 3

Заселенность позиций $M1—M4$ твердого раствора $(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,75})_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ при различных температурах

По- зи- ция	$\langle M—\text{O} \rangle$ для $\text{K}_4\text{B}_8\text{O}_{14}$, Å	Заселенность позиций щелочных металлов, $\text{K}/\text{Na} \pm 0,02$		
		25 °C	300 °C	500 °C
$M1$	2,80	0,36 / 0,64	0,40 / 0,60	0,54 / 0,46
$M2$	2,87	0,64 / 0,36	0,67 / 0,33	0,61 / 0,39
$M3$	2,93	1,00 / 0,00	0,93 / 0,07	0,93 / 0,07
$M4$	2,96	1,00 / 0,00	1,00 / 0,00	0,92 / 0,08

periment [29] выполнен на поликристаллах твердого раствора $(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,75})_4\text{B}_8\text{O}_{14}$ в интервале температур 25—500 °C, синхротрон DESY, лаборатория Hasylab (Гамбург), структура уточнена методом Ритвельда с использованием программного комплекса FullProf, результаты уточнения заселенности M -позиций при различных температурах представлены в табл. 3.

Видно, что распределение Na и K по позициям меняется с температурой. Как и следовало ожидать, тенденцией перераспределения при понижении температуры (справа налево в табл. 3) является повышение степени упорядочения во всех четырех позициях. Максимально степень упорядочения изменяется в меньшей позиции $M1$, в нее при 500 °C входит наибольшее количество натрия (близкое к $\text{K}/\text{Na} \approx 1/1$), а при охлаждении до 25 °C содержание натрия возрастает ($\text{K}/\text{Na} \approx 1/2$). В крупных позициях $M3$ и $M4$ при 500 °C содержатся лишь следы натрия, но и они при охлаждении переходят в более мелкую позицию $M1$.

Из табл. 3 следует также, что наименьшая позиция $M1$ при охлаждении обогащается меньшим из двух типов атомов — натрием. Говоря вообще, при понижении температуры каждая позиция обогащается наиболее подходящими для данной позиции атомами.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ С ИЗМЕНЕНИЕМ СИММЕТРИИ ВЕЩЕСТВА

Санидин—микроклин. Примером процесса типа порядок—беспорядок, протекающего с изменением симметрии, может быть переход от высокотемпературной разупорядоченной структуры алюмосиликата калия $\text{K}(\text{Al},\text{Si}_3)\Sigma_4\text{O}_8$, санидина (пространственная группа $C2/c$), к низкотемпературной упорядоченной структуре максимального микроклина KAISi_3O_8 (группа $P-1$). При этом полная изоморфная смесимость Si—Al сменяется полной несмесимостью, т.е., условно говоря, распадом твердого раствора и упорядоченным расположением Al в одном из четырех тетраэдров TO_4 , а Si в трех оставшихся (рис. 3). Естественно, что в принципе моноклинный санидин и триклинический максимальный микроклин соотносятся как полиморфные модификации одного химического соединения. Однако в природе калиевые полевые шпаты содержат обычно примесь натрия, и количество изоморфной примеси изменяется с температурой (см., например, рис. 1), поэтому говорить о природных санидине и микроклине как о полиморфах становится проблематичным. Другие примеры формирования твердых растворов на основе

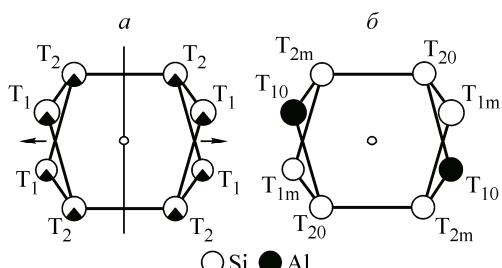


Рис. 3. Схемы распределения атомов Si и Al по тетраэдрическим позициям в санидине (a) и максимальном микроклине (b) [31].

Обозначения тетраэдров даны в соответствии с принятой для полевых шпатов номенклатурой. Вертикальной линией обозначена плоскость симметрии, кружками — центр инверсии

ение длины связи $\langle \text{K}—\text{O} \rangle = 3,02 \text{ \AA}$ велико для натрия ($\langle \text{Na}—\text{O} \rangle = 2,44 \text{ \AA}$ в неорганических соединениях), и изоморфизм отсутствует.

Далее можно проследить перераспределение щелочных металлов по позициям с изменением температуры и, в частности, упорядочение катионов при охлаждении твердого раствора.

Высокотемпературный эксперимент. Твердый раствор $(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,75})_4 \times \text{B}_8\text{O}_{14}$, четыре типа позиций. Высокотемпературный дифракционный эксперимент [29]

полевых шпатов, когда упорядочение катионов приводит к формированию сложных сверхструктур и модулированных структур, рассмотрены на с. 151.

ФОРМИРОВАНИЕ МОДУЛИРОВАННЫХ ФАЗ ВСЛЕДСТВИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ АТОМОВ

Историческая справка. При упорядочении атомов по структурным позициям в ходе охлаждения твердого раствора нередко период образовавшейся фазы возрастает в целое число раз, что проявляется в появлении дополнительных рефлексов или сателлитов, соответствующих возросшему параметру ячейки. Такие структуры принято называть сверхструктурами или модулированными структурами. Одно из первых наблюдений таких структур было сделано в 1940 г. А.Дж. Брэдли в лаборатории Лоуренса Брэгга при рентгенодифракционном изучении охлажденных сплавов в системах Cu—Ni—Al, Fe—Ni—Al и Fe—Cu—Ni [32]. Автор обнаружил дополнительные рефлексы, появление которых [33, 34] вызвано упорядочением атомов разного сорта в структуре. Причины, приводящие к подобному упорядочению, наиболее ясно сформулированы в [35]: "Многие кристаллические структуры содержат несколько катионов со слегка различающимися радиусами, которые заселяют симметрично эквивалентные позиции при высоких температурах. Такое разупорядочение становится весьма нестабильным при понижении температуры, в результате чего атомы упорядочиваются каким-либо путем*", что снижает структурные напряжения и может приводить к модуляции структуры...". Присутствие дополнительных рефлексов (сателлитов) в рентгенодифракционных картинах таких фаз является основным признаком и характеристикой модулированных структур. В отличие от главных, или брэгговских, рефлексов, сателлиты могут быть проиндексированы только с использованием увеличенной ячейки. Увеличение кратности сверхструктуры ведет к значительному увеличению числа уточняемых переменных, что приводит к трудностям при уточнении структуры. И если в сверхструктурах малой кратности (2—5-кратные сверхструктуры) эти проблемы не так актуальны, то статистически корректное уточнение стандартными способами сверхструктур большей кратности может оказаться невыполнимым.

Сегодня определение и уточнение подобных структур проводится методами многомерной рентгеновской кристаллографии [30, с. 907; 35, 36], использующей для уточнения кристаллических структур одно, два или три дополнительных измерения [38]. Показано, что модулированные структуры могут быть описаны как периодичные в $(3+d)$ -мерном пространстве ($d = 1, 2, 3$), что позволяет, незначительно увеличивая число уточняемых переменных, проводить уточнение с использованием классических методов рентгеноструктурного анализа, изложенных для $(3+d)$ -мерного пространства, например в [30, с. 907]. Упорядочение катионов в структурах некоторых из перечисленных ниже фаз было успешно определено с использованием такого подхода.

BaNaY(BO₃)₂. Простейший пример двукратной сверхструктуры дает борат BaNaY(BO₃)₂ [39] (рис. 4), синтезированный из расплава, т.е. при максимально возможной для него температуре, при которой барий и натрий статистически распределяются по одинаковым полиздрам-девятивершинникам MO₉ одной правильной системы точек несмотря на значительное различие их размеров: $R(Ba^{2+}) = 1,61 \text{ \AA}$ для КЧ 9, $R(Na^+) = 1,16 \text{ \AA}$ для свойственного натрию КЧ 6 и $1,38 \text{ \AA}$ для нехарактерного КЧ 9 [25].

При охлаждении этот гомогенный твердый раствор испытывает, по данным терморентгенографии, полиморфный переход с удвоением параметра c , т.е. с формированием двукратной (в данном случае двухслойной, см. рис. 4, *a*) сверхструктуры. Анализ, осуществленный в [39], показывает, что это связано с упорядочением атомов Na и Ba: ионный обмен осуществляется через "окна" $3,4 \times 3,4 \text{ \AA}$ — общие грани соседних полиздротов BaO₉ и NaO₉ (см. рис. 4, *b*).

Используя термины кратного увеличения ячейки, описанные преобразования можно трактовать следующим образом. Из расплава кристаллизуется фаза (Ba₁,Na₁)_{Σ2}Y(BO₃)₂ с маленькой ячейкой, построенной на параметре $c/2$, атомы Ba и Na в ней статистически разупорядочены по одной общей системе позиций. При понижении температуры эти катионы упорядоченно зани-

* Анализ таких путей упорядочения и осуществляется в настоящей работе.

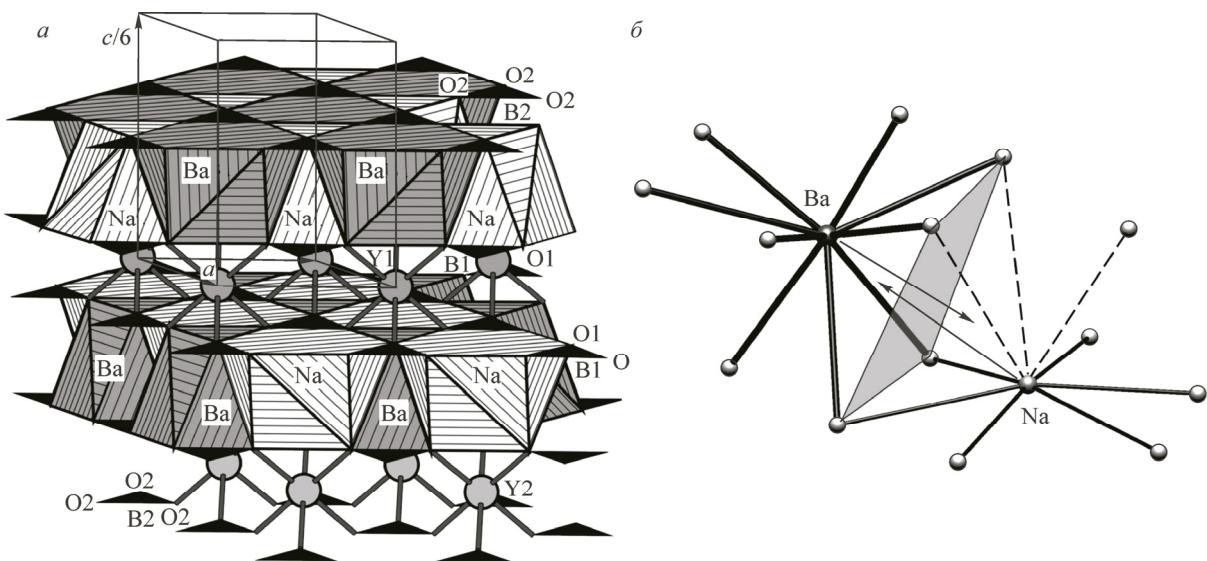


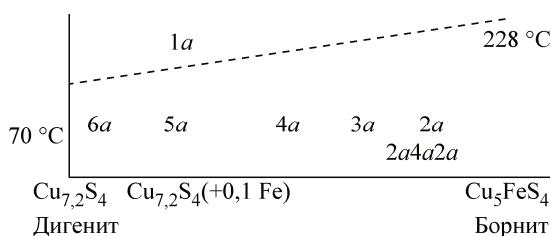
Рис. 4. Сочленение полиэдров BaO_9 и NaO_9 по общим граням в структуре $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ [39]: слои полиэдров (выделена маленькая ячейка с параметром $c/2$) (а); два полиэдра (штриховыми линиями показаны длинные связи в полиэдре NaO_9) (б)

мают две различные позиции $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$, в результате чего формируется двукратная сверхструктура.

Борнит и твердые растворы ряда борнит—дигенит. Другие примеры упорядочения твердых растворов при охлаждении путем образования сверхструктур дают минерал борнит Cu_5FeS_4 и фазы ряда борнит—дигенит $\text{Cu}_5\text{FeS}_4-\text{Cu}_9\text{S}_5$. Сверхструктуры образуются при охлаждении этих фаз от высоких температур в связи с упорядочением имеющихся в высокотемпературных фазах вакансий. Известно, что вакансы (пустоты) в позициях твердого раствора нередко являются равноправным элементом изоморфных замещений [13, 40], как это имеет место, например, при внедрении атомов углерода в октаэдрические пустоты \square структуры железа с образованием стали, т.е. при замещении $\square \leftrightarrow \text{C}$.

В высокотемпературной кубической модификации борнита атомы железа и меди разупорядочены, 5 атомов Cu и 1 атом Fe заселяют восемь позиций в ячейке при статистическом распределении двух оставшихся вакансий. При понижении температуры вакансы упорядочиваются, в результате чего при 265°C формируется $2a2a2a$ сверхструктура [41] (здесь использовано авторское обозначение [42], указывающее на кратность сверхструктурного увеличения каждого параметра ячейки). При дальнейшем охлаждении до 200°C формируется $2a4a2a$ сверхструктура, правда, в последних работах [43 и др.] высказываются предположения о том, что эта фаза образована доменами разного строения, а сверхструктура $2a4a2a$ представляет собой лишь ее усредненную характеристику.

Выше 265°C в ряду борнит—дигенит [44] формируется непрерывный ряд кубических твердых растворов, что связано со статистическим распределением атомов Cu, Fe и вакансий в их общей системе позиций. При охлаждении каждый такой твердый раствор распадается (рис. 5) с формированием 2-, 3-, 4-, 5- и 6-кратных сверхструктур [42, 43], порядок которых



зависит от соотношения Cu/Fe (рис. 6). Многие другие примеры формирования сложных сверхструктур в сульфидах металлов и соответствующих системах можно найти, например, в работе [45].

Рис. 5. Схема формирования сверхструктур в ряду твердых растворов борнит—дигенит [42]

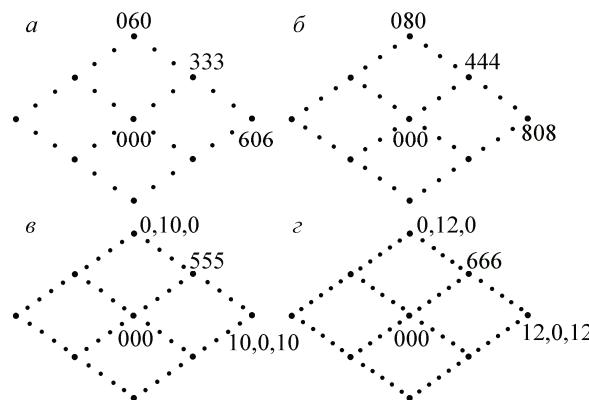


Рис. 6. Схемы дифракционных картин тригональных твердых растворов борнит—дигенит [43]: показаны дифракционные картины 3- (а), 4- (б), 5- (в) и 6-кратных (г) сверхструктур

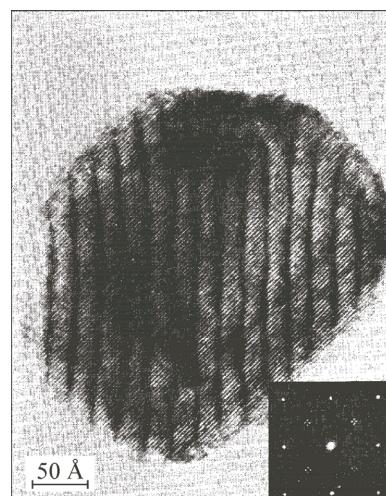


Рис. 7. Образование антифазных доменов в структуре наночастицы CuAu (II) по данным электронной микроскопии высокого разрешения [51]. Изображение, полученное методом электронной дифракции, приведено в нижнем правом углу

Модулированная структура CuAu (II). Твердые растворы в системе Cu—Au исследовались еще Н.С. Курнаковым [46]. Высокотемпературная модификация сплава CuAu [24, 47] относится к структурному типу меди, атомы Au и Cu в ней статистически расположены по позициям кубической плотнейшей упаковки. При понижении температуры в этом сплаве происходит упорядочение атомов меди и золота [4, 48]. В интервале 385—410 °C стабильна ромбическая модификация CuAu (II) [49, 50], обладающая 10-кратной сверхструктурой. Она во многом подобна структуре высокотемпературной модификации, однако характеризуется присутствием доменов, размер которых в 5 раз превосходит параметр элементарной ячейки и которые находятся между собой в антифазном соотношении [51] (рис. 7). Если в одном домене атомы Cu расположены в вершинах и на гранях (0,5, 0,5, 0), а Au — на гранях (0, 0,5, 0,5) и (0,5, 0, 0,5), то в соседнем домене в вершинах и на гранях (0,5, 0,5, 0) расположены атомы Au, а атомы Cu находятся на гранях (0, 0,5, 0,5) и (0,5, 0, 0,5) (рис. 8). В результате структура обретает дополнительную периодичность, 10-кратно превышающую период исходной элементарной ячейки, а в дифракционной картине появляются сателлиты. Структура CuAu (II) была одной из первых, уточненных с использованием многомерного формализма [38], что позволило однозначно определить положение атомов меди и золота в соседних доменах.

Плагиоклазы. Атомы Ca и Na в структуре плагиоклазов $\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$ ряда альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ —анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ существенно различаются между собой, в результате чего гомогенные твердые растворы формируются лишь при высоких температурах (рис. 9), когда эти атомы распределены статистически [52]. При охлаждении твердых растворов происходит их распад с образованием характерных структур, имеющих название перистериты (An_2 — An_{25}), прорастания Боггилда (An_{48} — An_{58}) и прорастания Гуттенлошера (An_{70} — An_{90}).

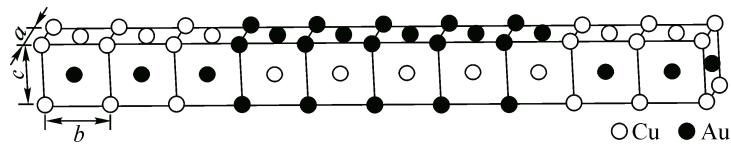


Рис. 8. Модель 10-кратной сверхструктуры CuAu (II), в которой атомы Cu и Au расположены упорядоченно [50]

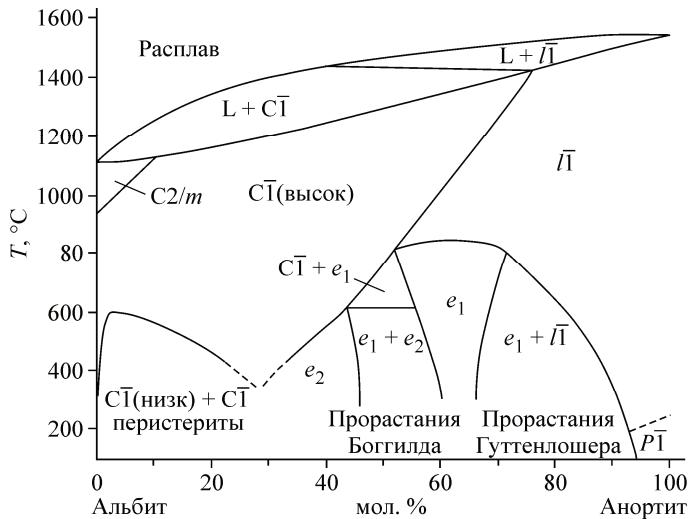


Рис. 9. Схема фазовых равновесий в ряду альбит—анортит, демонстрирующая наличие сложных сверхструктур и несоразмерно-модулированных фаз [52].
Буквенные обозначения указывают на симметрию фаз и присутствие модулированных фаз (e_1, e_2)

Основной особенностью этих твердых растворов является формирование сложной доменной структуры. Электронная микроскопия показывает, что такие домены расположены закономерно (по закону альбитового двойника), что приводит к появлению в дифракционной картине сателлитов. Одни из первых указаний на существование пла-

гиоклазов со сложными сверхструктурами относятся к работе [53]. Согласно современной номенклатуре, главные брэгговские рефлексы, отвечающие законам присутствия $l = 2n, h + k = 2n$, называются a -рефлексами, а окружающие их сателлиты — f -рефлексы [54, 55]; при этом запрещенные рефлексы обозначают как b -рефлексы, а окружающие их сателлиты — e -рефлексы. Именно поэтому переходные плахиоклазы $\text{An}_{25}-\text{An}_{75}$ зачастую называют также e -плахиоклазами. Некоторые известные схемы расположения сателлитов на дифракционной картине таких переходных плахиоклазов приведены на рис. 10 [56]. К примеру, a - и e -рефлексы можно наблюдать при дифракции электронов на образце битовнита с модулированной структурой (рис. 11 [57]).

Уточнение кристаллических структур плахиоклазов как несоразмерно-модулированных [58—60], а также применение методов электронной микроскопии позволило предложить две модели доменной структуры. Первая заключается в том, что домены в структуре плахиоклаза не различаются по составу, а находятся между собой в антифазном соотношении [58, 61]. Другая модель (рис. 12) утверждает, что домены имеют состав как у "чистых" анонтита и альбита и также находятся в антифазном соотношении друг с другом [56]. Недавнее сообщение [57] свидетельствует в пользу второй модели, однако домены, хотя они и различаются соотношениями Ca/Na и Si/Al , их состав все же отличается от состава чистого альбита или анонтита. Аналогичный результат был получен ранее при уточнении структуры плахиоклаза как несоразмерно-модулированной в [59] с использованием интенсивностей сателлитов (рис. 13). Стоит отметить, что процессы распада твердых растворов в минералах могут быть рассмотрены в рамках теории спинодального распада, как это было сделано, например, в [9]; формирование перистеритов в плахиоклазах с этих позиций было рассмотрено в [62].

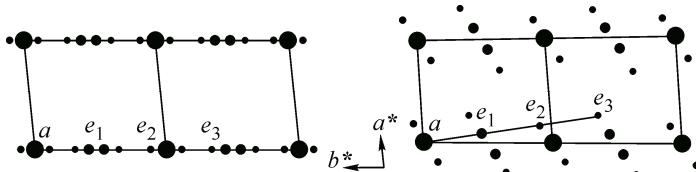


Рис. 10 (слева). Схема, демонстрирующая a -рефлексы и окружающие их e -рефлексы (сателлиты) в дифракционной картине переходного плахиоклаза [56]

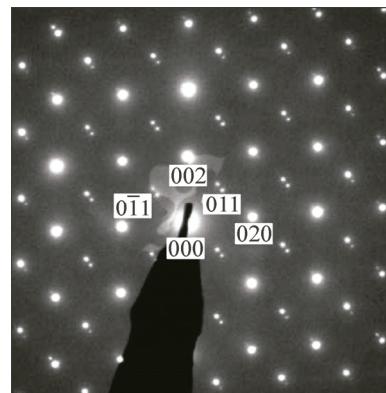


Рис. 11 (справа). Данные дифракции электронов на модулированном битовните [57]. Присутствуют a -рефлексы (например, 002 и 020) и сателлиты (e -рефлексы), окружающие позиции b -рефлексов ($0\bar{1}1$ и 011)

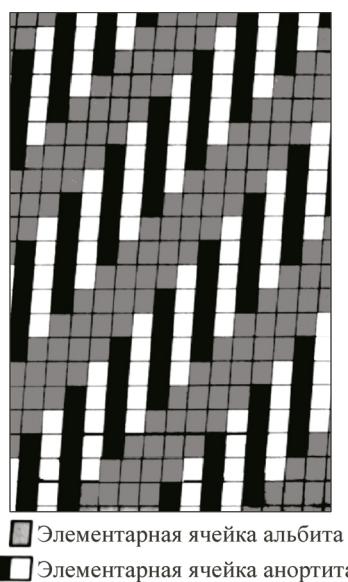


Рис. 12. Схема, демонстрирующая образование доменов со структурой альбита и анортита в плагиоклазах и приводящая к формированию несоразмерно-модулированных структур [56]

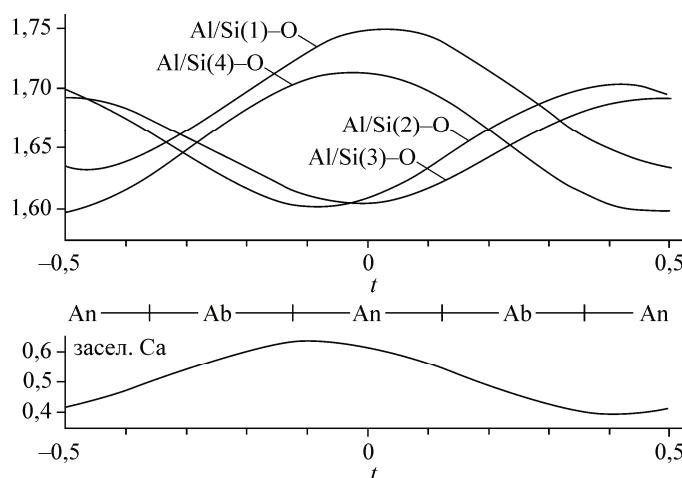


Рис. 13. Изменение среднего расстояние Al/Si—O (сверху) и полная заселенность позиции Ca (снизу) в несоразмерно-модулированной структуре лабрадорита (An₅₂) как функция четвертой координаты t [59]. Изменение этих параметров указывает на чередование анонтито- (An) и альбитоподобных (Ab) доменов

Доломит. Диаграмма CaCO₃—MgCO₃. Несмотря на то, что кальцит CaCO₃ и магнезит MgCO₃ изоструктурны ($R\bar{3}c$) [63], твердые растворы между ними в связи с сильным различием ионных радиусов Mg и Ca образуются лишь при высокой температуре. При комнатной температуре фаза, промежуточная между ними по составу (доломит), характеризуется более низкой симметрией ($R\bar{3}$), что связано с упорядоченным расположением атомов магния и кальция, а на диаграммах кальцит—доломит—магнезит присутствуют куполы распада. При нагревании доломита [64] катионы кальция и магния начинают совершать взаимные перескоки, в результате чего при ~ 1150 °C структура переходит в высокотемпературную форму ($R\bar{3}c$), которая изоструктурна крайним членам ряда, здесь мы наблюдаем полиморфный переход доломита CaMg(CO₃)₂ в твердый раствор (Ca,Mg)_{Σ1}CO₃. Диаграмма фазовых равновесий в этой системе приведена на рис. 14 [65].

О существовании модулированных структур кальцита с примесью магния и доломита с избытком кальция известно достаточно давно [66—70], во многом благодаря данным электронной микроскопии и электронной дифракции. Возникновение таких структур связывают как с упорядочением атомов Ca и Mg, так и с особенностями доменной структуры [71]. Важным фактором для упорядочения здесь может являться геологическое время [67]. В ходе осадконакопления состав варьирует, что приводит к формированию большого числа дефектов роста. Однако в течение миллионов лет, в ходе диагенеза, дефекты роста исчезают, а катионы упорядочиваются особым образом, в результате чего формируются мо-

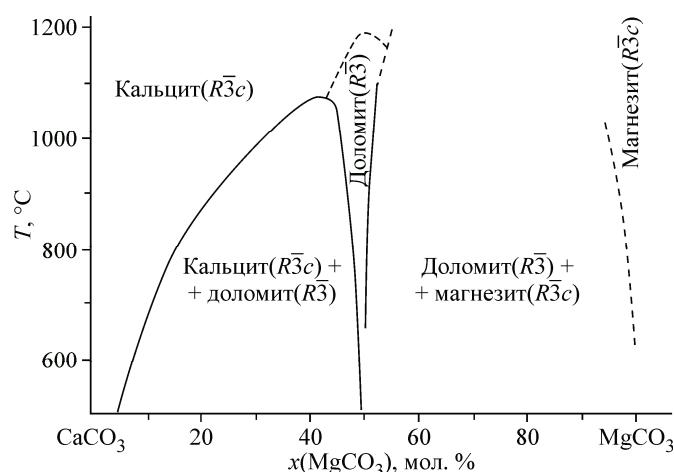


Рис. 14. Диаграмма фазовых равновесий в системе CaCO₃—MgCO₃ [65]

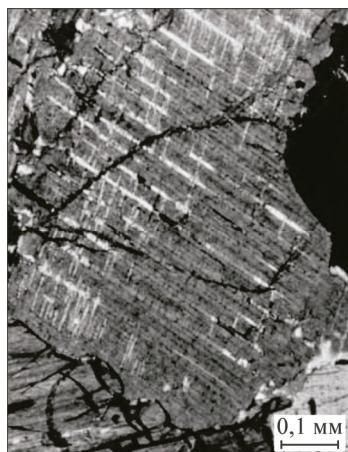


Рис. 15. Структуры распада твердых растворов в пироксене [83]. Структуры распада видны в оптическом микроскопе и являются закономерными

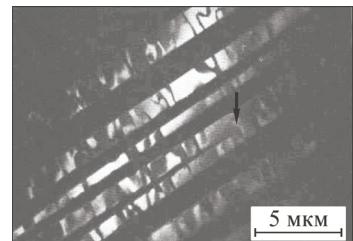


Рис. 16. Изображение ламелей разного состава, полученное методом электронной микроскопии. Ламели формируются в результате распада твердого раствора пироксена [74]

дулированные структуры. С этих позиций становится ясно, что наблюдение модулированных структур является ожидаемым в смежных системах $\text{CaCO}_3\text{—FeCO}_3$, $\text{CdCO}_3\text{—MgCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{—MnCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{—BaCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{—PbCO}_3$, обзор которых сделан в [72].

Пироксены. Как известно, пироксены в природе почти всегда описываются рядами твердых растворов. По причине сильного различия изоморфно замещающихся атомов на соответствующих диаграммах, как правило, присутствует купол распада, а образцы имеют характерные структуры распада твердых растворов. Примером этому может быть ряд диопсидов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — энстатит $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [73]. Образуясь в природе при высоких температурах, гомогенный пироксен при охлаждении распадается, формируя характерные структуры распада, которые представлены доменами разного состава (ламелями). К примеру, в [74] изучен образец пироксена с валовым составом $\text{Ca}_{0,43}\text{Mn}_{0,69}\text{Mg}_{0,82}\text{Si}_2\text{O}_6$, который был образован чередующимися ламелями разного состава $\text{Ca}_{0,68}\text{Mn}_{0,44}\text{Mg}_{0,88}\text{Si}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_{0,12}\text{Mn}_{1,02}\text{Mg}_{0,86}\text{Si}_2\text{O}_6$ и разной симметрии $P2_1/c$ и $C2/c$. На основе сходства структур распада твердых растворов в пироксенах и в сплавах [75] было сделано предположение о возможности применения к данной системе теории спинодального распада [76—79]. Кривые спинодального распада впоследствии были определены на многих диаграммах пироксенов, например в ряду диопсидов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — энстатит $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ [73].

Если в одних случаях структуры распада твердых растворов можно наблюдать визуально или с помощью оптического микроскопа (рис. 15), то в других случаях эти структуры регистрируются лишь методами электронной микроскопии (рис. 16). К примеру, в обогащенных магнием диопсидах с валовой долей $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}) = 0,280\text{—}0,349$ методом электронной микроскопии удалось наблюдать ламели шириной 20—31 нм [80], состав которых также варьировался. В некоторых случаях упорядочение катионов приводит к формированию закономерно расположенных ламелей столь малого размера, что на дифракционной картине появляются сателлиты. Такие структуры известны, например, в ряду космохлор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ — диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [81]. Методом электронной микроскопии авторы наблюдали домены, имеющие состав ближе к составу то одного, то другого крайнего члена, причем домены были расположены согласованно и имели размер нескольких элементарных ячеек. Представляется, что, наряду с методами электронной микроскопии, доказательства упорядочения катионов можно было бы получить, уточнив структуру с использованием интенсивностей сателлитов как периодичную в $(3+d)$ -мерном суперпространстве.

Нередко при охлаждении пироксены в связи с упорядочением катионов претерпевают полиморфные переходы, что может приводить к появлению антифазных доменов. Пример таких доменов имеется в [74, 82], где их появление связано с переходом $C2/c \rightarrow P2/n$; авторы [74]

показали, что при нагревании до 330 ± 20 °С эти антифазные домены исчезают (в связи с полиморфным переходом).

Приведенные примеры показывают, что образование модулированных структур является эффективным путем упорядочения при охлаждении изначально разупорядоченных высокотемпературных гомогенных твердых растворов — сверхструктуры предоставляет сколь угодно независимых позиций для упорядоченного размещения в них различных атомов. Это порождает трудности в исследовании сверхструктур, прежде всего — возникновение гетерогенности на микроуровне и многократное увеличение количества определяемых параметров структуры. Для решения первой из этих проблем — изучения кристаллического строения нанометровых ламелей и доменов разного состава и строения — привлекаются методы электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции. Вторая проблема — определение модели сверхструктуры со многими параметрами — решается методами многомерной рентгеновской кристаллографии.

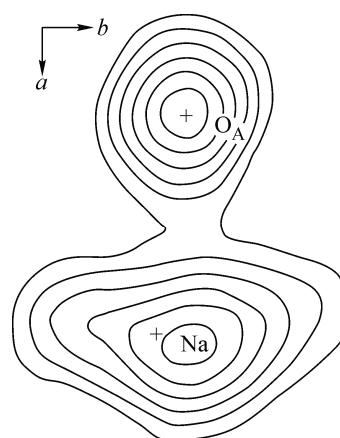
РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЗИЦИЙ АТОМОВ КАК ФОРМА УПОРЯДОЧЕНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

Определения и историческая справка. Под расщеплением атомной позиции понимается ее разбиение на подпозиции, в результате чего исходная правильная система точек, занятая атомами, преобразуется в две или большее количество правильных систем точек. При этом суммарная заселенность вновь образованных подпозиций сохраняется равной заселенности исходной системы позиций, по этой причине и используется термин "расщепление".

Понятие о расщеплении позиций зарождалось в работах Р. Фергюсона и соавторов [84] по изучению заселенности полевошпатовых колец (полостей) из восьми тетраэдров TO_4 ($T = Si, Al$). Анализ распределения электронной плотности на фурье-картах высокого альбита (рис. 17) показывал, что атом натрия либо совершает чрезвычайно высокие термические колебания в направлении, близком к оси b , либо занимает статистически по структуре вдоль оси b то одну половину восьмерного кольца, то другую. Развивая вторую точку зрения, авторы работы [84] оценили расстояние между локализованными ими подпозициями Na' и Na'' как $0,6 \text{ \AA}$ в высоком альбите и $0,1 \text{ \AA}$ в низком.

В качестве причины расщепления небольшого катиона Na^+ , находящегося в просторной для него полости альбита (особенно высокого), называется обычно "пережатие" этого кольца вблизи его "экватора", в связи с чем катион "скатывается" вдоль оси b в одну из половин полости. Сообщалось также об обнаружении расщепления позиции натрия в высоком альбите на четыре подпозиции [85, 86]. Если же в полевошпатовой нететраэдрической позиции находится более крупный катион (K^+ или Rb^+), то пережатия не наблюдается, и катион не расщепляется [86]. С момента первых сообщений о расщеплении позиций прошло несколько десятков лет и сейчас выявляемые расщепления нередко содержат множество подпозиций, как например, в соединениях $Ln_2Mo_2O_9$ ($Ln = La, Pr$) семейства LAMOX, где атомы лантаноидов, молибдена и кислорода расщеплены на три подпозиции [87]. В настоящей работе акцент делается на изучении расщепления атомных позиций в твердых растворах, когда при высоких температурах в одной системе позиций могут находиться более одного типа атомов, а при понижении температуры разные атомы стремятся занять различные позиции. Так, если в кристаллической структуре разупорядоченного твердого раствора оказывается недостаточно позиций, пригодных для размещения атомов различных химических элементов при охлаждении по индивидуальным правильным системам

Рис. 17. Проекция электронной плотности ρ_0 вдоль [001] в высоком альбите [84]. Наблюдается вытянутое вдоль оси b распределение электронной плотности в области локализации атома Na



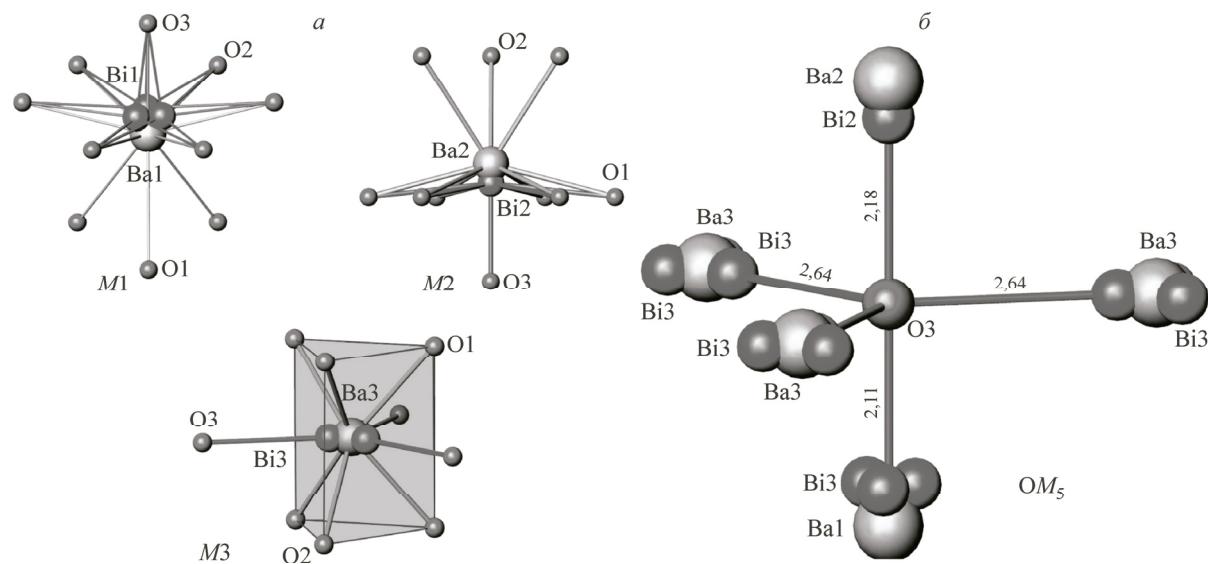


Рис. 18. Расщепление позиций в структуре $\text{BaBi}_2\text{OB}_2\text{O}_6$ [88]: полиэдры металлов $M1$, $M2$ и $M3$ (а); оксоцентрированный пятивершинник OM_5 (б)

точек, то природа находит другие решения этой проблемы. Одним из таких решений является уже рассмотренный распад гомогенного твердого раствора на две фазы. Другой, менее радикальный путь, описывается в данном параграфе — это расщепление позиций в пределах исходной структуры. Явление расщепления рассматривается как одна из форм "разведения" различных атомов по разным подпозициям.

$\text{BaBi}_2\text{OB}_2\text{O}_6$. Примером может служить гексагональный оксоборат бария и висмута, в кристаллической структуре которого имеются три типа позиций тяжелых металлов $M1$, $M2$ и $M3$, все они статистически заселены на $2/3 \text{Bi}^{3+}$ и на $1/3 \text{Ba}^{2+}$ [88]. В то же время все три позиции металлов расщеплены, причем в каждой из них расщепление проявляется своеобразно (рис. 18, а).

В полиэдре $M1$ образуется одна подпозиция для атомов Ва и три (вокруг оси 3, выше Ва для Bi; в $M2$ — по одной подпозиции для Ва и Bi вдоль оси 3; в позиции $M3$, как и в $M1$, выявляется одна подпозиция для Ва и три для Bi, но теперь все подпозиции лежат в одной плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка. Пониманию этого разнообразия способствует присутствие в структуре дополнительного атома кислорода $O3$, не входящего в борокислородные треугольники. В сформировавшемся вокруг атома $O3$ оксоцентрированном пятивершиннике OM_5 (весьма редком оксоцентрированном полидре) представлены все три типа расщепления (см. рис. 18, б). В каждом из этих трех случаев трехвалентные атомы висмута оказываются ближе к центральному атому кислорода, чем двухвалентные атомы бария. Это представляется естественным как исходя из соотношения средних длин связей ($\text{Bi}^{3+}-\text{O}$) = $2,290 \text{ \AA}$ < ($\text{Ba}^{2+}-\text{O}$) = $2,738 \text{ \AA}$ [30, с. 778], так и с позиций электростатического взаимодействия, поскольку катион Bi^{3+} является наиболее электроположительным среди атомов, окружающих кислород в позиции $O3$.

Расщепление позиций происходит вследствие возникающей при охлаждении необходимости сузить пределы изоморфной смесимости различных по размеру и электронному строению атомов Bi^{3+} (содержит неподеленную стереоактивную электронную пару) и Ba^{2+} (сферический ион типа инертных газов). Оказавшись в одной системе позиций в условиях высокотемпературного синтеза, атомы Bi и Ba при понижении температуры должны разойтись или упорядочиться по разным позициям. Это достигается путем расщепления их общей позиции на висмутовые и барийевые подпозиции.

Подобный частичный "распад" твердого раствора при понижении температуры путем расщепления позиций обнаруживается в твердых растворах все чаще по мере обнаружения дополнительных деталей кристаллической структуры. Новый пример дает недавно расшифрованная

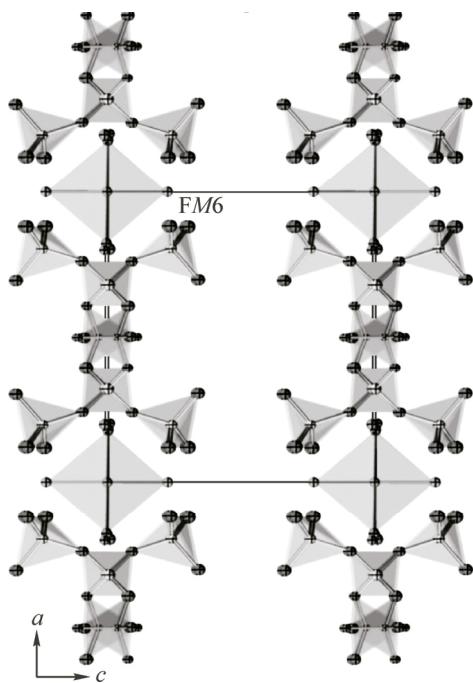


Рис. 19. Кристаллическая структура гиалотекита в проекции на плоскость ac — боро-берилосиликатный двумерный каркас с анионоцентрированными полиэдрами (октаэдрами) FM_6 в по-лостях [90]

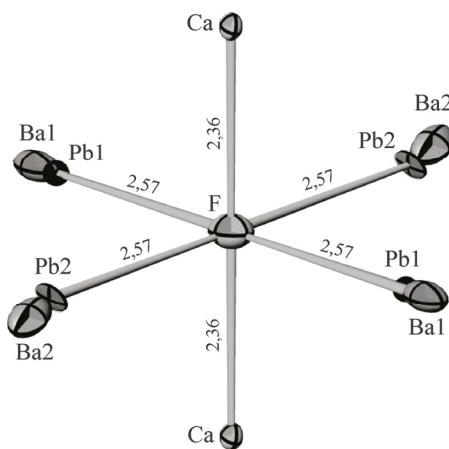


Рис. 20. Анионоцентрированный "октаэдр" FM_6 в гиалотеките [90]. Позиции $M1$ и $M2$ расщеплены на подпозиции Ba и Pb ; полиэдр $M3$ заполнен кальцием

структура твердого раствора $Sr_{1,33}Ba_{1,67}Bi_2(BO_3)_4$, в которой при понижении температуры расщепляются позиции (Bi, Ba) и (Bi, Sr), содержащие висмут с неподеленной стереоактивной электронной парой, в то время как третья, чисто бариевая, позиция не расщепляется [89].

Гиалотекит. Триклинический минерал гиалотекит $Pb_{1,162}Ba_{2,838}Ca_2(B_2(Si_{1,62}Be_{0,38})Si_8O_{28})F$ состоит из четырехчленных колец двух типов $[Si_4O_{12}]$ и $[B_2(Si_{1,5}Be_{0,5})O_{12}]$ и кластеров $[Ca_2Pb_4O_{26}F]$ [90] (рис. 19). Тетраэдры формируют незавершенный каркас состава $[T_6O_{14}]$. В структуре имеются три типа катионных позиций $M1$, $M2$ и $M3$, в $M1$ и $M2$ находятся Ba^{2+} и Pb^{2+} со стереоактивной неподеленной электронной парой в соотношении $0,7Ba + 0,3Pb$; полиэдр $M3$ заполнен кальцием. Позиции $M1$ и $M2$ расщеплены на подпозиции Ba и Pb с соотношением заселенностей примерно $0,7Ba$ и $0,3Pb$, величина расщепления составляет $0,4—0,5 \text{ \AA}$.

Наряду с катионоцентрированными полиэдрами в структуре можно выделить анионоцентрированный искаженный октаэдр FM_6 , который объединяет все типы катионных позиций структуры (рис. 20). В позиции $M1$ атом $Pb1$ образует 8-вершинник PbO_7F с длинами связей $Pb—O$ от $2,375$ до $3,470 \text{ \AA}$, связь $Pb—F = 2,553 \text{ \AA}$; атом $Ba1$ образует 9-вершинник с разбросом длин $Ba—O = 2,659—3,345 \text{ \AA}$, связь $Ba—F = 2,971 \text{ \AA}$. В позиции $M2$ атом $Pb2$ также образует 8-вершинник со связями $Pb—O = 2,356—3,465 \text{ \AA}$, связь $Pb—F = 2,585 \text{ \AA}$; $Ba2$ находится в 9-вершиннике с длинами связей $Ba—O = 2,658—3,360 \text{ \AA}$, связь $Ba—F = 3,039 \text{ \AA}$.

По всей видимости, причиной расщепления стало наличие неподеленной электронной пары атома свинца и ее расположение. В каждой позиции катион Pb^{2+} находится ближе к аниону F^- , чем Ba^{2+} . Причина этого становится понятной, если проанализировать расположение связей в полигидре PbO_7F . Неподеленная электронная пара атома свинца, располагаясь с противоположной стороны от аниона F^- , "подталкивает" атом свинца ближе, чем атом бария, к фтору (см. рис. 20). Этот вывод подтверждается средними длинами связи $Pb^{2+}—O = 2,475 \text{ \AA}$ и $Ba—O = 2,666 \text{ \AA}$ [30]. Подобное расщепление позиций наблюдается в капицайте-(Y) [91].

$Sr_{0,25}Bi_{0,75}O_{1,36}$. В структуре тригонального оксида $Sr_{0,25}Bi_{0,75}O_{1,36}$ [92] с расщеплением позиции кислорода связывается увеличение электропроводности. Структура состоит из флюорито-

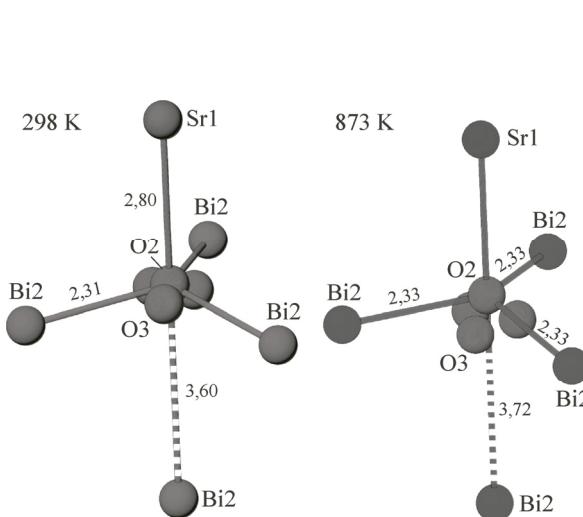


Рис. 21. Полиэдры OM_4 в структуре твердого раствора $Sr_{0.25}Bi_{0.75}O_{1.36}$ при температурах 298 и 873 К [92]

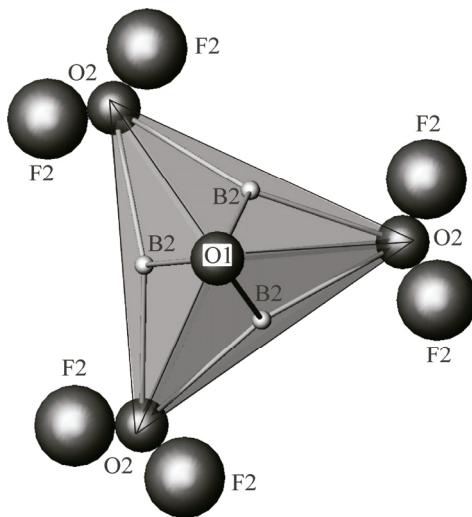


Рис. 22. Тригональная пирамида, состоящая из трех треугольников VO_3 , связанных попарно по ребру $O_1—O_2$ и сходящихся в одной вершине O_1 . Позиции остальных вершин треугольников расщеплены на подпозиции O_2 и F_2 [93]

подобных слоев (фазы Ауривиллиуса), позиции между слоями частично заполнены атомами кислорода. Можно выделить оксоцентрированный искаженный тетраэдр OM_4 со связями 2,31—2,80 Å (следующая связь, не входящая в тетраэдр, равна 3,60 Å) (рис. 21). Позиция кислорода при комнатной температуре оказывается расщепленной, а с повышением температуры величина расщепления (расстояние между подпозициями $O_2—O_3$, см. рис. 21) возрастает, и в связи с этим, как отмечают авторы, увеличивается количество путей миграции кислорода, что приводит к росту электропроводности.

Фторидобораты. В структуре твердого раствора $Ba_{3.2}Sr_{3.8}B_{3.5}O_{10.5}$ [93] можно выделить тригональную пирамиду, состоящую из треугольников VO_3 , связанных попарно по ребру $O_1—O_2$ и сходящихся в общей вершине O_1 (рис. 22); три вершины в основании пирамиды расщеплены на подпозиции O_2 и F_2 .

Расщепление позиций за счет статистического разупорядочения смежных координационных полизедров. Анализ форм расщепления атомных позиций был бы неполным без учета еще одной формы, хотя она и выпадает из общей темы обзора. Такое явление наблюдается при сопряжении координационных полизедров через общие элементы — вершины, ребра, грани — при условии, что центральные атомы полизедров при этом чрезмерно сближаются.

Иллюстрацией к сказанному может быть только что рассмотренный рис. 22. При беглом анализе рисунка может сложиться впечатление, что атом B_2 не расщеплен, но возможно и иное понимание. Ведь реберное сочленение борокислородных треугольников сближает центральные атомы B^{3+} настолько (0,96 Å), что они не могут присутствовать в обоих соседних треугольниках одновременно. В результате наблюдается своеобразное расщепление позиций бора на три подпозиции с заселенностью 0,17 каждая и суммарной заселенностью 0,5, соответствующей стехиометрии фазы.

Напомним, что поводом для такого расщепления атома бора послужило сочленение двух треугольных радикалов по ребру. Пример расщепления атома бора в результате схождения по одному ребру трех треугольников VO_3 дан в работе [94], шести треугольников в одной вершине — в [95].

Кристаллохимические аспекты расщепления. Выявление расщепления позиций в структуре требует высокого качества дифракционного эксперимента, расщепление всегда должно надежно обосновываться. При обосновании расщепления позиций необходим анализ факторов

расходимости, остаточной электронной плотности и карт Фурье, при этом нельзя забывать про ложные электронные максимумы, связанные с обрывом ряда Фурье. Например, расщепление позиций в структуре $\text{BaBi}_2\text{O}_2\text{B}_6$, рассмотренной на с. 156, обосновано тем, что оно привело к существенному снижению фактора расходности (с 11 до 2 %). Кроме того, на необходимость расщепления указывало характерное распределение электронной плотности вблизи позиции атомов Ba/Bi, которое нельзя было объяснить их анизотропными колебаниями. При этом наибольшая остаточная электронная плотность вблизи этой позиции (нерасщепленной) составляла $5,61 \text{ e}/\text{\AA}^3$, в то время как после расщепления она уменьшилась более чем на порядок $0,26 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Аналогичные значения принимают остаточные электронные плотности вблизи позиций Ba_2/Bi_2 и Ba_3/Bi_3 , а также в структуре $\text{Sr}_{1,33}\text{Ba}_{1,67}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (см. с. 156).

При расщеплении позиций необходим тщательный анализ всех измеренных дифракционных максимумов на предмет поиска возможной сверхструктуры, что также может являться причиной ошибочного нахождения расщепленных позиций, пример тому — структура BaBiO_3 .

Повышенный интерес к этому двойному оксиду с перовскитоподобной структурой связан с обнаружением сверхпроводимости в твердых растворах систем $\text{BaBiO}_3-\text{BaPbO}_3$ [96] и $\text{BaBiO}_3-\text{KBiO}_3$ [97]. Одна из первых работ [98] указывала на расщепление позиций кислорода в структуре этого двойного оксида, что связано с беспорядком катионов Bi^{3+} и Bi^{5+} в позиции Bi (рис. 23, б). Структура была описана в тетрагональной сингонии, пр. гр. $P-42m$ ($a = 4,364$, $c = 4,518 \text{ \AA}$). Впоследствии [99—101] было обнаружено присутствие дополнительных сверхструктурных рефлексов, указывающих на необходимость использования большей элементарной ячейки ($a\sqrt{2}$, $2c$) и более низкой (моноклинной) симметрии (пр. гр. $I2/m$, см. рис. 23, а). Причиной сверхструктуры является упорядочение катионов Bi^{3+} и Bi^{5+} и связанное с этим упорядоченное расположение позиций кислорода, интерпретированные ранее как расщепленные позиции кислорода (см. рис. 23, б).

В этом примере сверхструктурные линии имеют очень слабую интенсивность и дифракционными методами распознать их весьма трудно. Упорядочение катионов Bi^{3+} и Bi^{5+} трудно определить в связи с малым различием их рассеивающей способности. В сущности, экспериментально можно определить лишь упорядочение позиций кислорода, координирующих висмут, и чередование связей Bi—O разной длины.

Расщепление позиций ставит ряд общих вопросов кристаллохимии. В частности, являются ли кристаллические вещества, существующие до расщепления позиций некоторых атомов

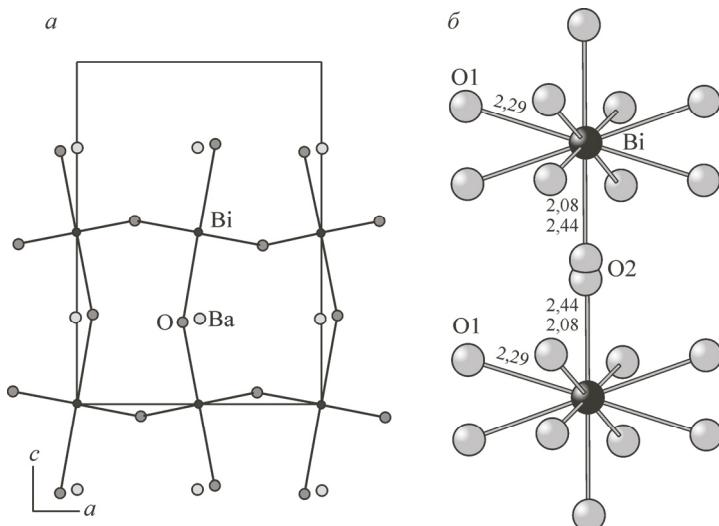


Рис. 23. Сверхструктура BaBiO_3 , связанная с упорядочением катионов Bi^{3+} и Bi^{5+} (а) [96]. Без учета сверхструктурных рефлексов, позиции кислорода могут быть рассмотрены как расщепленные (б) [98]

и после их расщепления, различными фазами: твердыми растворами, химическими соединениями, полиморфными модификациями? Важно понять также, принадлежат ли они одному структурному типу или разным. Первым условием отнесения веществ к одному структурному типу является требование одинаковой симметрии (пространственной группы), которая в результате расщепления может сохраняться или изменяться. Второе условие — заполнение атомами одних и тех же правильных систем точек (одинаковая кристаллохимическая формула) — нарушается, как например, в структуре $\text{BaBi}_2\text{OB}_2\text{O}_6$, поскольку вместо каждой позиции металла образуется "гроздь" подпозиций. И, наконец, третье условие принадлежности веществ к одному структурному типу — сходный мотив структуры — также, видимо, нарушается, хотя ответ на этот субъективный вопрос можно оставить на усмотрение каждого исследователя.

В одном из рассмотренных примеров (см. с. 156) подобный беглый анализ показывает, казалось бы, что в результате расщепления позиций соединение $\text{BaBi}_2\text{OB}_2\text{O}_6$ изменяет свой структурный тип, а фазы, существующие до и после расщепления, соотносятся как полиморфные модификации. Однако более пристальный взгляд позволяет увидеть в этом выводе излишнюю категоричность. Дело в том, что расщепление, например, позиции $M2$ (рис. 18, *a*) на бариевую и висмутовую подпозиции означает лишь, что в одной из элементарных ячеек в этой позиции находится атом бария, в другой — атом висмута, и центры этих атомов оказываются несколько смещеными относительно геометрического центра координационного полиэдра, причем смещаются они по-разному. По сути, одна и та же система позиций исходной структуры заполняется как барием, так и висмутом, различие заключается лишь в незначительном смещении атомов разных химических элементов относительно центра полиэдра. Если же пре-небречь этими малыми по сравнению с реальными межатомными расстояниями смещениями, то окажется, что фазы до и после расщепления идентичны.

Более сложными для восприятия представляются случаи полиэдротов $M1$ и $M3$ (см. рис. 18, *a*). Здесь позиция висмута разбивается вокруг оси 3 на три подпозиции, каждая из которых заполняется на $1/3$ от исходного заполнения. То есть по-прежнему проявляется несколько различная локализация атомов, однако при этом изменяется симметрия и кратность подпозиций.

И все-таки, поскольку исходная фаза и фаза после расщепления характеризуются индивидуальными свойствами — симметрией, перечнем заполненных позиций, степенью их заполнения, параметрами смещения, длинами и углами химических связей и т.п., то эти твердые растворы могут рассматриваться как самостоятельные полиморфные модификации. И чем больше структур с расщеплением может быть выведено из исходной структуры твердого раствора, тем большим окажется разнообразие "расщепленных" полиморфных модификаций.

РОЛЬ РОТАЦИОННЫХ ФОРМ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ОБРАЗОВАНИИ И РАСПАДЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Основы учения о ротационно-кристаллическом состоянии вещества закладывались в значительной мере исследованиями кристаллической структуры нормальных парафинов C_nH_{2n+2} [102 и др.], в том числе в функции от температуры [103 и др.] с целью моделирования термического поведения высокомолекулярных соединений [104, 105 и др.].

Нечетные гомологи нормальных парафинов. Распад гомогенного твердого раствора при понижении температуры может происходить вследствие изменения формы теплового движения частиц: от различных форм вращения до колебаний и перескоков. Описываемые ниже примеры термических преобразований парафинов [105—108] обратимы и происходят без ощутимого гистерезиса, поэтому приводимые здесь графики будут использованы сначала для иллюстрации процесса нагревания вещества, затем для характеристики охлаждения.

Из рис. 24, *a* [107] можно видеть, что ромбическая кристаллическая (*cryst*) модификация гомолога $C_{23}\text{H}_{48}$ (колебания алифатических цепочек $C_{23}\text{H}_{48}$ относительно фиксированных положений равновесия) переходит при $38,5$ °C в низкотемпературное ротационно-кристаллическое состояние *rot.1* — срыв цепочек из положений равновесия и их колебания относительно различных положений (так называемое заторможенное вращение). Эта фаза сменяется при $43,0$ °C высокотемпературным гексагональным ротационно-кристаллическим состоянием *rot.2* (сво-

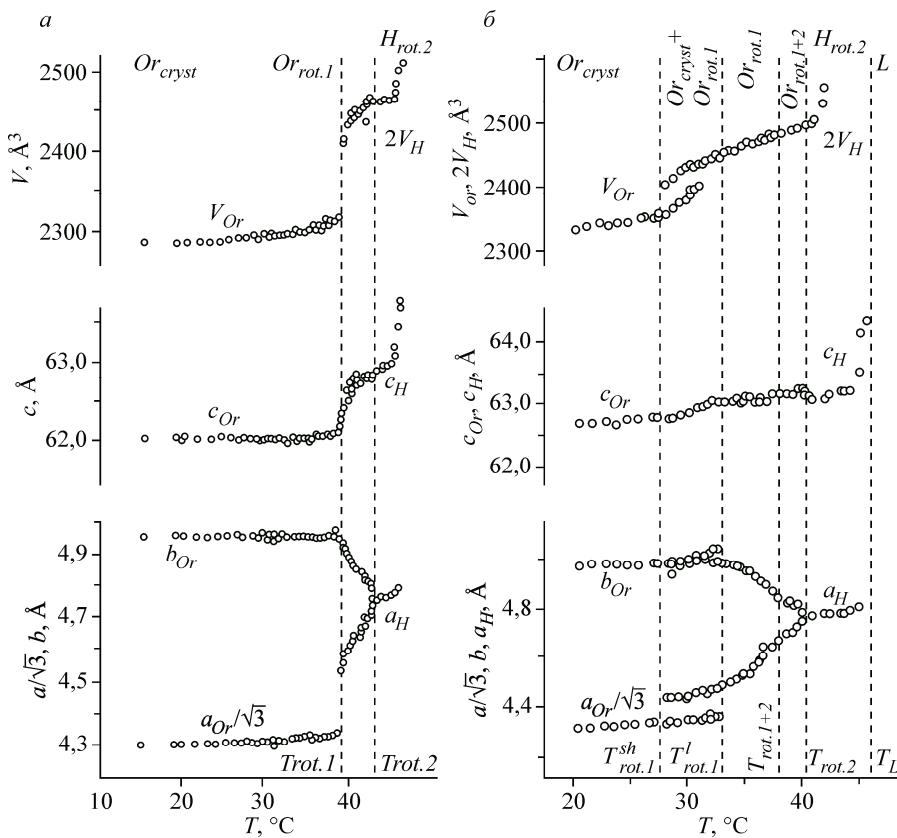


Рис. 24. Температурная зависимость параметров $a\sqrt{3}$, b , c и объема V ромбической кристаллической (Or_{cryst}) модификации парафина C₂₃H₄₈ [107] (а) и ромбического кристаллического (Or_{cryst}) твердого раствора C₂₂H₄₆:C₂₄H₅₀ = 1:1 [108] (б), а также их ротационных ромбических ($Or_{rot.1}$, $Or_{rot.1+2}$, $Or_{rot.2}$) и гексагональной ($H_{rot.2}$) производных.
Подробнее обозначения фаз даны в тексте

бодное вращение цепочек вокруг своих осей) и расплавом при 47,0 °С. Сходное термическое поведение демонстрируют и другие нечетные парафины, не всегда достигая, однако, свободного вращения алифатических цепочек [105].

Твердые растворы четных парафинов. Разнообразие ротационно-кристаллических состояний возрастает в случае твердых растворов (например, рис. 24, б [108]). Видно, что ромбический кристаллический твердый раствор C₂₂H₄₆:C₂₄H₅₀ = 1:1 при нагревании распадается (27,4 °С) на два ромбических твердых раствора в связи с достижением относительно короткими цепочками C₂₂H₄₆ состояния заторможенного вращения rot.1. При 33,2 °С и более тяжелые молекулы C₂₄H₅₀ срываются со своих положений равновесия и достигают состояния rot.1, смесь фаз вновь гомогенизируется. При повышении температуры до 38,5 °С короткие молекулы C₂₂H₄₆ достигают полного вращения, и потому при более высоких температурах гомогенный твердый раствор содержит короткие молекулы C₂₂H₄₆ в состоянии rot.2 (свободное вращение), а молекулы C₂₄H₅₀ по-прежнему находятся в состоянии rot.1 (заторможенное вращение — колебания относительно разных, меняющихся во времени, положений равновесия) вплоть до полного перехода вещества в состояние rot.2 при 40,5 °С и последующего плавления при 46,5 °С. Описанные структурные преобразования воспроизвелись при изучении твердых растворов различных гомологов синтетических и природных твердых растворов парафинов [105].

Рассмотрим в соответствии с темой настоящей работы, обратный процесс, т.е. поведение твердого раствора парафинов при понижении температуры. Для этого будем анализировать графики рис. 24, б, рассматривая их справа налево. Гомогенный твердый раствор типа rot.2

двух гомологов, цепочечные молекулы которых совершают свободное вращение вокруг своих осей, при охлаждении должен испытать ослабление теплового движения частиц и понизить степень взаимной заместимости гомологов, т.е., говоря условно, сузить пределы существования твердых растворов.

Действительно, молекулы-цепочки с падением температуры теряют часть своей кинетической энергии, и более тяжелые из них при 40,5 °C прекращают свободное вращение и переходят в режим заторможенного вращения *rot.1*. Рентгенография показывает, что относительно тяжелые молекулы в состоянии заторможенного вращения *rot.1*, как и относительно легкие молекулы в состоянии свободного вращения *rot.2*, находятся в узлах одной решетки гомогенного твердого раствора *rot.1+2*. Ослабление интенсивности теплового движения проявляется при этом в переходе тяжелых молекул от свободного вращения к заторможенному.

Дальнейшее охлаждение делает невозможным свободное вращение также для относительно легких молекул. Результатом оказывается гомогенный твердый раствор типа *rot.1*, все молекулы в нем совершают заторможенное вращение. Такое снижение термической активности компонент следует рассматривать как снижение уровня твердого раствора. Однако изоморфная смесь гомологов все еще остается гомогенной.

Следующим следствием понижения температуры является распад твердого раствора на две фазы *rot.1* и *crys* при температуре 33,2 °C. В первой из этих фаз легкие молекулы продолжают совершать тепловое движение в форме заторможенного вращения, а во второй фазе у тяжелых молекул недостает энергии для вращения, даже заторможенного, и они переходят на колебательное тепловое движение относительно фиксированных положений. Такая комбинация представляет собой почти традиционный распад твердого раствора при охлаждении.

Далее происходит неожиданное. Энергия и коротких молекул оказывается недостаточной для совершения вращательного движения. При 27,4 °C наблюдается повторная гомогенизация смеси гомологов ($C_{22}H_{46}:C_{24}H_{50} = 1:1$) в решетке кристаллической фазы *crys*. Удивительно то, что гомогенизация твердого раствора достигается при охлаждении. Казалось бы, гомогенизация означает повышение уровня твердого раствора. Если же учесть, что гомогенизация была достигнута за счет прекращения вращательного теплового движения, то понимание уровня твердого раствора может быть уточнено (см. ниже).

В рассмотренной цепочке фазовых превращений смеси парафиновых гомологов при понижении температуры присутствуют четыре принципиально различные гомогенные области (*rot.2*, *rot.1+2*, *rot.1*, *crys*) и одна двухфазная область. И лишь один раз охлаждение смеси привело к распаду твердого раствора — при превращении фазы *rot.1* в двухфазную смесь *rot.1 + + crys*. Дважды гомогенный твердый раствор при охлаждении не распадался, а изменял свою вибрационную природу: *rot.2 → rot.1+2 → rot.1*. И одно превращение произошло вообще вопреки традиционным взглядам — двухфазная смесь *rot.1 + crys* гомогенизировалась при охлаждении.

Все это свидетельствует о влиянии дополнительного, помимо ширины области смешения, фактора, характеризующего энергетический уровень твердого раствора. Из приведенных примеров видно, что таким фактором является форма теплового движения молекул. Можно предложить следующую ориентированную иерархическую последовательность основных форм теплового движения частиц в кристалле (от малых энергий к более высоким): колебания относительно фиксированного положения равновесия, перескоки, заторможенное вращение, свободное вращение. Схема может усложняться за счет того, что энергетический уровень каждой из перечисленных форм зависит от свойств колеблющегося фрагмента структуры и его окружения. Так, атомы Li и Na легко перескакивают, достигнув определенной температуры, из одной позиции в другую, а громоздкие цепочки в кристаллической структуре парафина вообще не меняются, по-видимому, местами. Усложнения возможны также вследствие подразделения перечисленных форм теплового движения на подтипы, например, вращение может осуществляться вокруг оси или точки, и т.п.

Авторы цитируемых исследований парафинов рассматривали все гомогенные фазы, представленные на рис. 24, как полиморфные модификации: три модификации гомолога 23 (см. рис.

24, а — Or_{cryst} , $Or_{rot,1}$ и $H_{rot,2}$) и четыре модификации эквимолярной смеси гомологов 22 и 24 (см. рис. 24, б — Or_{cryst} , $Or_{rot,1}$, $Or_{rot,1+2}$ и $H_{rot,2}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хорошо известно положение о том, что пределы стабильности кристаллических твердых растворов в общем случае сужаются при понижении температуры, т.е. твердые растворы частично или полностью упорядочиваются при охлаждении. В настоящей работе ставится вопрос о формах такого упорядочения и выполняется их предварительный анализ. Прежде всего, рассматриваются традиционные формы сужения пределов твердых растворов, такие как распад гомогенного твердого раствора с образованием гетерогенной смеси компонент, упорядочение замещающихся элементов структуры (атомы, ионы, радикалы, молекулы) по позициям исходной структуры без нарушения гомогенности вещества с сохранением или изменением его симметрии. Основная часть работы посвящается выявлению и анализу менее традиционных форм упорядочения — расщеплению атомных позиций; формированию сверхструктур и модулированных структур; изменению формы теплового движения, например, переходу от вращения молекул к их колебаниям.

Данной работой авторы обращают внимание на разнообразие форм упорядочения твердых растворов и рассматривают некоторые из них. Обсуждение каждой из упомянутых в работе форм упорядочения сопровождается примерами и анализом соотношения упорядочения с ключевыми проблемами кристаллохимии: систематикой веществ, принадлежностью их к различным фазам, в частности, к химическим соединениям или твердым растворам, отнесением фаз к разным структурным типам. Затрагивается вопрос о содержании понятия "степень", или "уровень" твердого раствора, и т.п.

Авторы признательны Н.В. Подберезской и Е.В. Антипову за обсуждение содержания рукописи этой статьи и полезные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (15-03-05845).

Рентгеновские эксперименты осуществлены на оборудовании ресурсного центра рентгendifракционных методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф. // Изв. СПб. политех. ин-та имп. Петра Великого. – 1912. – **18**. – С. 115.
2. Курнаков Н.С. // Изв. СПб. политех. ин-та имп. Петра Великого. – 1912. – **18**. – С. 115.
3. Бокий Г.Б. // Журн. неорган. химии. – 1956. – **1**, № 6. – С. 1150.
4. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Наука, 1971.
5. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1975.
6. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977.
7. Займан Дж. Модели беспорядка. – М.: Мир, 1982.
8. Хачатурян Г.Б. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974.
9. Gusev A.I., Rempel A.A., Magerl A.J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides, and oxides. – Germany, Berlin: Springer, 2001.
10. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. – М.: Наука, 1987.
11. Селезнев В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. – 1987. – **151**. – С. 67.
12. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 11. – С. 1825.
13. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. – Л.: Недра, 1990.
14. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. – Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949.
15. Филатов С.К., Бубнова Р.С. // Записки ВМО. – 1982. – **115**. – С. 423.
16. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб.: Наука, 2008.
17. Rietveld H.M. // Acta Cryst. – 1967. – **22**. – Р. 151.
18. Shannon R.D., Calvo C. // Can. J. Chem. – 1973. – **51**, N 2. – Р. 265.

19. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Рождественская И.В. и др. // Кристаллография. – 1982. – **27**, № 6. – С. 1094.
20. Ng H.N., Calvo C., Idler K.L. // JSSC. – 1979. – **27**, N 3. – P. 357.
21. Marumo F., Isobe M., Iwai S. // Acta Cryst. – 1974. – **B30**. – P. 1628.
22. Idler K.L., Calvo C., Ng H.N. // JSSC. – 1978. – **25**, N 3. – P. 285.
23. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Пономарев В.И. // Кристаллография. – 1992. – **37**. – С. 1139.
24. Inorganic Crystal Structure Data Base-ICSD. Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe. Karlsruhe. **2014**. II version.
25. Shannon R.D. // Acta Cryst. – 1976. – **A32**. – P. 751.
26. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гребеников Р.Г. // Докл. АН СССР. – 1989. – **306**, № 6. – С. 1148.
27. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гребеников Р.Г. // Докл. АН СССР. – 1987. – **292**, № 1. – С. 107 – 111.
28. Bubnova R., Albert B., Georgievskaya M., Krzhizhanovskaya M., Hofmann K., Filatov S. // JSSC. – 2006. – **179**, N 9. – P. 2954.
29. Georgievskaya M., Albert B., Bubnova R. et al. // Cryst. Res. Technol. – 2008. – **43**, N 11. – P. 1150.
30. International Tables for Crystallography (2006). Vol. C, Chapter 9.4, p. 778; Chapter 9.8, p. 907.
31. Доливо-Добровольский В.В. Кристаллохимия. – СПб.: Изд-во Горного института, 1999.
32. Bradley A.J. // Proc. Phys. Soc. – 1940. – **52**. – P. 80.
33. Daniel V., Lipson H. // Proc. Roy. Soc. A. – 1943. – **181**. – P. 368.
34. Daniel V., Lipson H. // Proc. Roy. Soc. A. – 1944. – **182**. – P. 378.
35. Busek P.R., Cowley J.M. // Am. Miner. – 1983. – **68**. – P. 18.
36. Janner A., Janssen T. // Phys. Rev. B. – 1977. – **15**. – P. 643.
37. Wolff P.M. de, Janner A., Janssen T. // Acta Cryst. – 1981. – **A37**. – P. 625.
38. Wolff P.M. de // Acta Cryst. – 1974. – **A30**. – P. 777.
39. Волков С.Н., Филатов С.К., Бубнова Р.С. и др. // Физика и химия стекла. – 2012. – **38**, № 1. – С. 164.
40. Филатов С.К., Бубнова Р.С. // Зап. ВМО. – 1983. – **118**, № 5. – P. 552.
41. Morimoto N., Kullerud G. // Am. Miner. – 1961. – **46**. – P. 1270.
42. Pierce L., Buseck P.R. // Am. Miner. – 1978. – **63**. – P. 1.
43. Ding Y., Veblen D.R., Prewitt C.T. // Am. Miner. – 2005. – **90**. – P. 1256.
44. Grguric B.N., Harrison R.J., Putniz A. // Mineral. Mag. – 2000. – **64**, N 2. – P. 213.
45. Wuensch B.J. In: Modulated structures / Eds. J.M. Cowley et al. – New York: American Institute of Physics, 1979. – P. 337 – 354.
46. Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М. // Журн. Русск. физ.-хим. общ-ва. ч. хим. – 1915. – **47**. – С. 871.
47. Uszyński I., Janczak J., Kubiak R. // J. Alloy Compd. – 1994. – **206**. – P. 211.
48. Anraku T., Sakaihara I., Hoshikawa T. et al. // Mater. Trans. – 2009. – **50**, N 3. – P. 683.
49. Okamura K., Iwasaki H., Ogawa S. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1968. – **24**. – P. 569.
50. Yamamoto A. // Acta Cryst. – 1982. – **B38**. – P. 1446.
51. Mihama K. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1971. – **31**. – P. 1677.
52. Parson I. // Mineral. Mag. – 2010. – **74**, N 3. – P. 529.
53. Chao S.H., Taylor W.H. // Proc. R. Soc. London. A. – 1940. – **176**. – P. 76.
54. Ribbe P.H. In: Feldspar Mineralogy, 2nd Ed., Vol.2/Eds. P.H. Ribbe – Chantilly, Virginia: Mineralogical Society of America, 1983. – P. 21.
55. Smith J.V., Brown W.L. Feldspar Minerals 1: Crystal structures, physical, chemical and microtextural properties. – Germany, Berlin: Springer-Verlag, 1988.
56. Kitamura M., Morimoto N. // Phys. Chem. Miner. – 1977. – **1**. – P. 199.
57. Xu H. // Am. Mineral. – 2015. – **100**. – P. 510.
58. Steurer W., Jagodzinski H. // Acta Cryst. – 1988. – **B44**. – P. 344.
59. Yamamoto A., Nakazawa H. // Acta Cryst. – 1984. – **B40**. – P. 228.
60. Horst W., Tagai T., Korekawa M., Jagodzinski H. // Z. Krist. – 1981. – **157**. – P. 233.
61. Fleet M.E. // Phys. Chem. Miner. – 1981. – **7**. – P. 64.
62. Carpenter M.A. // Am. Mineral. – 1981. – **66**. – P. 553.
63. Reeder R.J. Carbonates: mineralogy and chemistry. – USA, Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1983.
64. Reeder R.J., Wenk H.-R. // Am. Miner. – 1983. – **68**. – P. 769.
65. Goldsmith J.R., Heard H.C. // J. Geol. – 1961. – **69**. – P. 45.
66. Gunderson S.H., Wenk H.R. // Am. Miner. – 1981. – **66**. – P. 789.
67. Reeder R.J. // Contrib. Miner. Petr. – 1981. – **76**. – P. 148.

68. Schubel K.A., Elbert D.C., Veblen D.R. // Am. Miner. – 2000. – **85**. – P. 858.
69. Wenk H.-R., Meisheng H., Lindsey T., Morris J.W. Jr. // Phys. Chem. Miner. – 1991. – **17**. – P. 527.
70. Reksten K. // Am. Miner. – 1990. – **75**. – P. 495.
71. Miser D.E., Swinnea J.S., Steinfink H. // Am. Miner. – 1987. – **72**. – P. 188.
72. Buob A. The System CaCO₃—MgCO₃: Experiments and thermodynamic modeling of the trigonal and orthorhombic solid solutions at high pressure and temperature, Sc.D. Thesis (MIT, 1955).
73. Janzen C.M. // Am. Miner. – 1984. – **69**. – P. 277.
74. Gordon W.A., Peacor D.R., Brown P.E. et al. // Am. Miner. – 1981. – **66**. – P. 127.
75. Yund R.A., McCallister R.H. // Chem. Geol. – 1977. – **6**. – P. 5.
76. Cahn J.W. // Acta Met. – 1961. – **9**. – P. 795.
77. Cahn J.W. // Acta Met. – 1962. – **10**. – P. 179.
78. Cahn J.W. // Acta Met. – 1962. – **10**. – P. 907.
79. Huston E.L., Cahn J.W., Hillard J.E. // Acta Met. – 1966. – **14**. – P. 1053.
80. McCallister R.H., Nord Jr.G.L. // Contrib. Miner. Petr. – 1981. – **78**, N 2. – P. 118.
81. Sakamoto S., Shimobayashi N., Kitamura M. // Contrib. Miner. Petr. – 1981. – **78**. – P. 118.
82. Carpenter S. // Miner. Mag. – 1981. – **44**. – P. 37.
83. http://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/mineralogie/lecture_3_pyroxenes.pdf
84. Ferguson R.B., Traill R.J., Taylor W.H. // Acta Cryst. – 1958. – **11**. – P. 331.
85. Prewitt C.T., Sueño S.O., Papike J.J. // Am. Miner. – 1976. – **61**. – P. 1213.
86. Либай Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. Liebau F. Structural Chemistry of Silicates. – Berlin: Springer-Verlag, 1985.
87. Antipin A.M., Alekseeva O.A., Sorokina N.I. et al. // Acta Cryst. – 2014. – **B70**. – P. 669.
88. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н. и др. // ФИХС. – 2016. – **42**, № 4. – С. 469.
89. Шаблинский А.П. // XV Всерос. молодежная научная конф. с элементами научной школы – "Функциональные материалы: синтез, свойства, применение". – СПб., 2014. – **1**. – С. 258.
90. Moore P., Araki T., Ghose S. // Am. Miner. – 1982. – **67**. – P. 1012.
91. Sokolova E., Ferraris G., Ivaldi G. // Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. – 2000. – Monatshefte 2000. – P. 74.
92. Mercurio D., Champarnaud-Mesjard J.C., Frit B. // JSSC. – 1994. – **112**. – P. 1.
93. Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**, N 6. – P. 2955.
94. Newnham R.E., Redman M.J., Santoro R.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 1963. – **46**. – P. 253.
95. Krivovichev S.V., Bubnova R.S., Volkov S.N. et al. // JSSC. – 2012. – **196**. – P. 11.
96. Sleight A.W., Gillson J.L., Bierstedt P.E. // Solid State Commun. – 1975. – **17**. – P. 27.
97. Cava R.J., Batlogg B., Krajewski J.J. et al. // Nature. – 1988. – **332**. – P. 814.
98. Agpe R., Mueller Buschbaum H. // Z. Anorg. – 1977. – **1434**. – P. 73.
99. Thornton G., Jacobson A.J. // Acta Cryst. – 1978. – **B34**. – P. 351.
100. Cox D.E., Sleight A.W. // Acta Cryst. – 1979. – **B35**. – P. 1.
101. Kennedy B.J., Howard C.J., Knight K.S. et al. // Acta Cryst. – 2006. – **B62**. – P. 537.
102. Muller A. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. – 1928. – **120**. – P. 437.
103. Muller A. // Proc. Roy. Soc. Ser. A. – 1932. – **138**. – P. 514.
104. Кумайгородский А.И., Миюх Ю.В. // Докл. АН СССР. – 1958. – **121**, № 2. – С. 291.
105. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. – СПб.: журн. Нева, 2002. Kotelnikova E.N., Filatov S.K. Crystal chemistry of paraffins. – Saint-Petersburg: Neva journal, 2002.
106. Doucet J., Denicolò I. // J. Chem. Phys. – 1981. – **75**, N 5. – P. 1523.
107. Филатов С.К., Котельникова Е.Н., Чаженгина С.Ю. // Докл. РАН. – 1993. – **330**, № 5. – С. 605.
108. Филатов С.К., Котельникова Е.Н., Филиппова И.В. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 4. – С. 665.