

Михаил Владимирович Морозов
кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии
Санкт-Петербургский горный институт

 morozov.minsoc.ru 

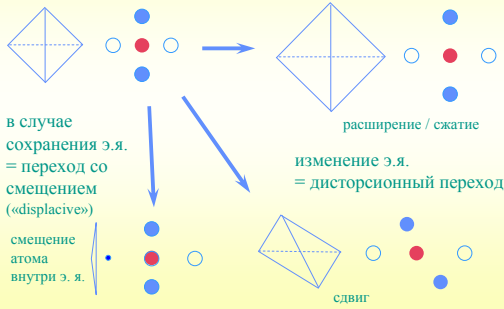
Кристаллохимия

лекция 14.
Полиморфизм (глава 3).
Упорядочение в кристалле.

специальность «Прикладная геохимия, минералогия, петрология», 3 семестр
2011

Способы изменения структуры

а) для изменения структуры не нужно разрывать связи между атомами = деформационный переход



в случае сохранения э.я. = переход со смещением («displacive») = дисторсионный переход

расширение / сжатие

изменение э.я. = дисторсионный переход

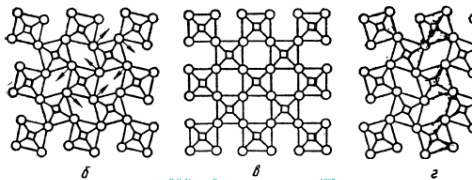
смещение атома внутри э.я.

сдвиг

2

Способы изменения структуры

переходы между тремя структурами, не требующие разрыва связей между атомами и изменения координации атомов – переходы с искажением (дисторсией), или деформацией:



б б г

В.С. Урсов. Геохимическая кристаллохимия. 1987

Способы изменения структуры

б) структуру нельзя изменить, не разорвав связи между атомами = реконструкционный переход



4

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).

5

Пример

1) гематит Fe_2O_3
при $p \approx 500$ кбар $V_{\text{э.я.}}$ падает на $\sim 10\%$
железо переходит из высокоспинового в низкоспиновое состояние
 $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ (65 пм) $\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$ (55 пм)

2) церий Се
при $p \approx 7$ кбар (или при $T = -180^\circ\text{C}$) $V_{\text{э.я.}}$ падает на $\sim 16\%$
электронный переход $4f \rightarrow 5d$ ($\downarrow R_{\text{эф}}$)

6

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).

7

Пример

Структуры «перовскита» BaTiO_3 , стабильные при разных температурах.

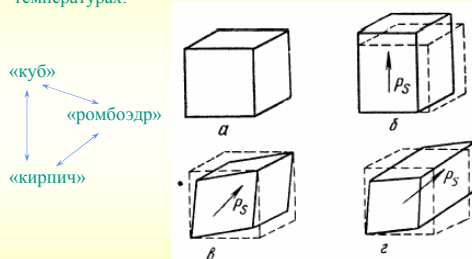


Рис. 100. Смятие кубической ячейки перовскита (а) в направлениях, указанных стрелками (б, в, г)

В.С. Урсов. Теоретическая кристаллология. 1987.

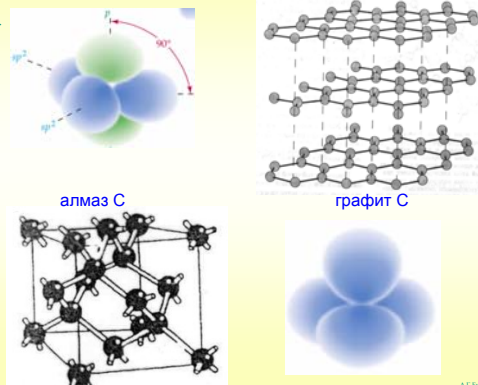
8

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.

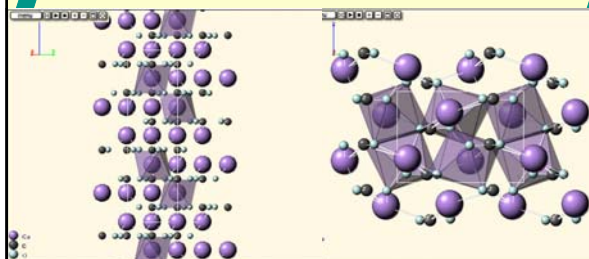
9

Пример



10

Пример



кальцит CaCO_3

арагонит CaCO_3

11

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.
 - 3.2. Дисторсионный.

12

Пример

$\alpha\text{-Fe}$

$\gamma\text{-Fe} =$

растянутая
половина
ОЦК

Рис. 95. Механизм превращения обмюноцентрированной кубической структуры в гранецентрированную

В.С. Урсов. Теоретическая кристаллология. 1987.

Пример

Галогениды щелочных металлов: хлорид цезия.

стр-ра CsCl КЧ=8 $\xrightarrow{T = 460^\circ\text{C}}$ стр-ра NaCl КЧ=6

Рис. 94. Превращение структуры типа CsCl в структуру типа NaCl путем растяжения вдоль L_3

В.С. Урсов. Теоретическая кристаллология. 1987.

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.
 - 3.2. Дисторсионный.
4. Полиморфизм с изменением взаимного расположения координационных полиэдров (высшие коорд. сферы).
 - 4.1. Реконструкционный (изменение типа укладки КП).

15

Пример

Переходы между полиморфами SiO_2 (кроме стишовита со структурой рутила).

Рис. 96. Укладка SiO_4 -тетраэдров в высокотемпературных β -модификациях кремнезема: кристобалите (а), тридимите (б) и кварце (в)

В.С. Урсов. Теоретическая кристаллология. 1987.

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.
 - 3.2. Дисторсионный.
4. Полиморфизм с изменением взаимного расположения координационных полиэдров (высшие коорд. сферы).
 - 4.1. Реконструкционный (изменение типа укладки КП).
 - 4.2. Дисторсионный (относительный поворот атомных групп).

17

Пример

Тригональный \rightarrow гексагональный кварц.

20 К, α

1073 К, β

α
 $T=20\text{ К}$

α
 $T=843\text{ К}$

β
 $T=1073\text{ К}$

Павлова, Мельникова (2001) 486-507

Типы структурных превращений

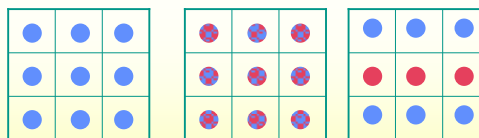
1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.
 - 3.2. Дисторсионный.
4. Полиморфизм с изменением взаимного расположения координационных полиэдров (высшие коорд. сферы).
 - 4.1. Реконструкционный (изменение типа укладки КП).
 - 4.2. Дисторсионный (относительный поворот атомных групп).
5. Превращения типа «порядок – беспорядок».

19

Пример

Условие: одна и та же структурная позиция может быть заполнена атомами разных химических элементов.

Если они располагаются в ней в определённом порядке – изменяется симметрия структуры.



тетр.с.

тетр.с.
неупорядоченная

ромб.с.
упорядоченная

20

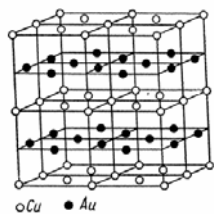
Пример

Условие: одна и та же структурная позиция может быть заполнена атомами разных химических элементов.

Если они располагаются в ней в определённом порядке – изменяется симметрия структуры.

Интерметаллиды!

на рисунке:
последнее упорядочение атомов Cu и Au в структуре сплава CuAu (ГЦК решётка превратилась в двухслойную)



В.С. Урсов. Теоретическая кристаллология. 1987.

21

Пример

Условие: одна и та же структурная позиция может быть заполнена атомами разных химических элементов.

Если они располагаются в ней в определённом порядке – изменяется симметрия структуры.

➤ Упорядочение может быть частичным.

➤ Статистическое упорядочение (т.е. разупорядочение) типично для высоких температур.

(подробности позже)

22

Типы структурных превращений

1. Изоструктурные переходы (дисторсионные).
2. Переходы типа смятия или сдвига (дисторсионные, без изменения структурного типа и числа атомов в ячейке).
3. Полиморфизм с изменением первого координационного числа.
 - 3.1. Реконструкционный.
 - 3.2. Дисторсионный.
4. Полиморфизм с изменением взаимного расположения координационных полиэдров.
 - 4.1. Реконструкционный (изменение типа укладки КП).
 - 4.2. Дисторсионный (относительный поворот атомных групп).
5. Превращения типа «порядок – беспорядок».
6. Политипия (разная укладка слоёв). – НЕ ПОЛИМОРФИЗМ

23

Фазовая диаграмма SiO₂

Название минерала	Система	Давление, атм*	Температура, °С	Плотность, кг/м ³
β-кристобалит	кубическая	1	1728–1470	2190
β-тридимит			1470–870	2220
α-кварц	гексагональная	1	870–573	2530
β-кварц			ниже 573	2650
β ₁ -тридимит	гексагональная	1	163–117	ок. 2260
α-тридимит (метастабильный)			ниже 117	ок. 2260
α-кристобалит	тетрагональная	1	ниже 200	2320
коэзит			1700–500	2930
стивенит	тетрагональная	100–180 тыс.	1400–600	4350
китит			350–1260	585–380

24



Влияние параметров: РТХ

Влияние параметров: P (+T)

высокие P, T (мантия)

главные минералы:

оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ ортопироксен $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$

полиморфизм при росте давления:

400 км «оливин» со структурой шпинели 600/700 км «пироксен» со структурой перовскита, ильменита $KЧ(Si)=6$

Переходы подтверждаются сейсмическими данными →



Влияние параметров: X

X = химические компоненты

γ -Fe (аустенит) – стабилизируется углеродом (до 723 °C) и никелем (до комнатной температуры = «нержавеяка»)

SiO₂ (тридимит) – стабилизируется Na⁺ (Al_{Si} ?), H₂O

Изменение симметрии при полиморфизме

Температура vs симметрия

Рост температуры приводит к увеличению роли **изотропных** тепловых колебаний.

температура →

эллипсоид колебаний атома

$T=843\text{ K}$

кварц SiO_2

$T=1073\text{ K}$

31

Температура vs симметрия

Рост температуры приводит к увеличению роли изотропных тепловых колебаний.

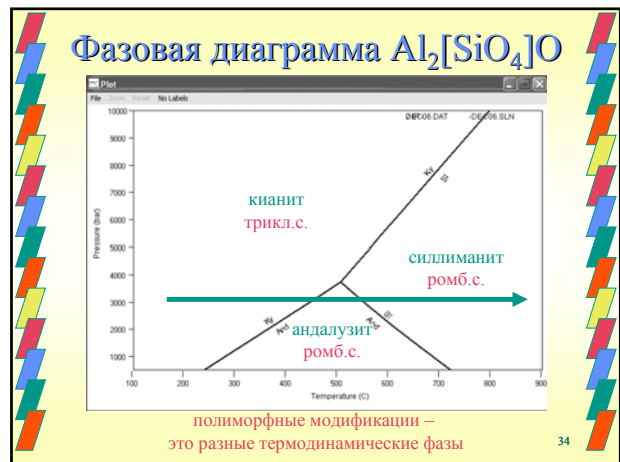
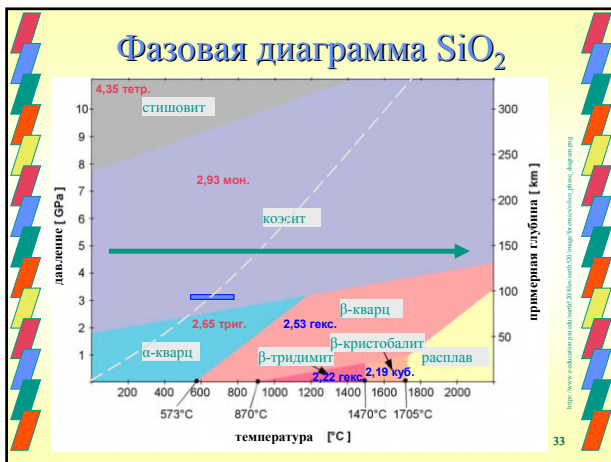
→

Обычно повышается симметрия, растут беспорядок, равномерность и рыхлость структуры.

SiO_2 : триг. → гекс. → куб.
кварц → тридимит → β -кристобалит

Al_2SiO_5 : трикл. → ромб.
кианит → андалузит и силлиманит

32



Температура vs симметрия

Понижение температуры.

Часто понижение симметрии компенсируется двойникованием (полисинтетические двойники).

аустенит
куб.с. (fcc)

мартенсит
(сдвоенный)
тетр.с. (bct)

35

Температура vs симметрия

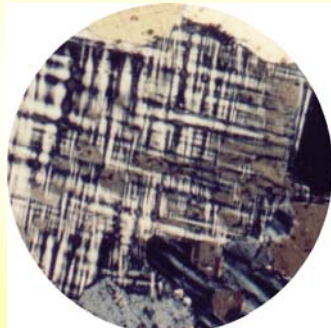
Понижение температуры и двойники.

Кварц → дофинейские двойники (правый + левый кварц).

36

Температура vs симметрия

Понижение температуры и двойники.
Ортоклаз → микроклин («микроромбическая решётка»).



37

Давление vs симметрия

Рост давления: образование более плотных модификаций и увеличение КЧ.

графит → алмаз C
3 4
гекс. ↑ куб.
кальцит → арагонит CaCO₃
6 9
триг. ↓ ромб.
коэзит → стишовит SiO₂
4 6
мон. ↑ тетр.
(структура рутила)

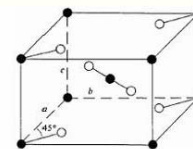
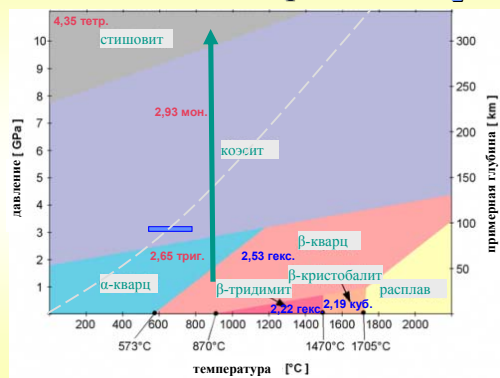


Рис. 1. Тетрагональная элементарная ячейка кристалла рутила ($a \neq b$). Черные сферы в углах и центре – атомы титана, белые – атомы кислорода
http://wiki.web.ru/images/e/eb/Rutile_structure.jpg

Фазовая диаграмма SiO₂



39

Давление vs симметрия

Рост давления:

а) полная перестройка структуры → повышение симметрии

ромбический оливин → кубический оливин

б) если лишь более плотная укладка → понижение симметрии (увеличение порядка)

андалузит (ромб.) → кианит (трикл.)

пироп (куб.) → меджорит (тетр.)

40

Упорядочение

Виды упорядочения

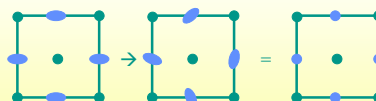
1. Упорядочение атомных позиций:

а) по типу замещения;

наиболее распространённое и важное

б) по типу вращения.

NaCl ромб. → куб. (структ. тип NaCl)



42

Виды упорядочения

1. Упорядочение атомных позиций:

а) по типу замещения;

наиболее распространённое и важное

б) по типу вращения.

NaCN ромб. → куб. (структ. тип NaCl)

2. Упорядочение в магнитной или электронной подрешётке.

магнетит:

HT разупорядочение

MT порядок в магнитной подрешётке (диполи)

LT порядок в электронной подрешётке (перескоки)

43

Упорядочение происходит:

1. С сохранением симметрии и размеров ячейки:
разделение химических элементов между разными позициями

2. С образованием сверхструктуры:
«расщепление» структурной позиции

44

1) Разные структурные позиции

Разные атомы занимают две или более структурных позиций.

например:

атомы А и В занимают позиции 1 и 2

- высокая Т: А и В равномерно распределены между 1 и 2

- низкая Т:

атом А → позиция 1

атом В → позиция 2

45

1) Разные структурные позиции

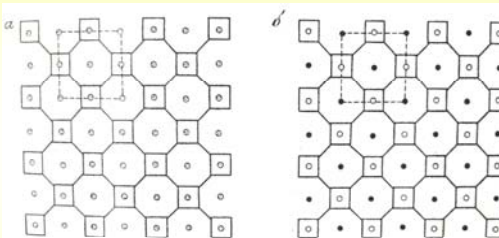


Рис.63. Схема упорядочения структуры без изменения симметрии и размеров элементарной ячейки. Состояние: α – неупорядоченное; β – упорядоченное

46

1) Разные структурные позиции

пример:

ортопироксен $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$
октаэдры M1 и M2

при низкой температуре: $Mg_{M1}Fe_{M2}$

если $C_{Mg} = C_{Fe}$ – произойдёт полное упорядочение
иначе – неполное (но размеры и симметрия э.я. сохранятся)

47

2) «Расщепление» позиции

Одна позиция превращается в две неравновценных.

Увеличивается размер э.я., может измениться симметрия
(возникает сверхструктура).

48

2) «Расщепление» позиции

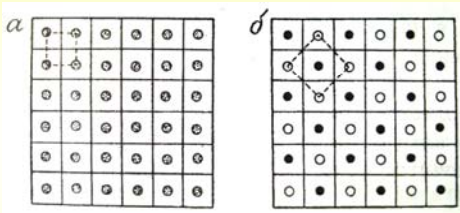


Рис.62. Схема упорядочения структуры с образованием сверхструктуры. Состояние: а - неупорядоченное; б - упорядоченное

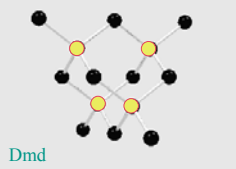
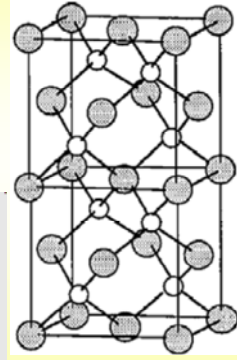
49

2) «Расщепление» позиции

пример:



высокая температура
позиция Cu = позиция Fe
(Cu,Fe)S
0,5 0,5
структура сфалерита



50

2) «Расщепление» позиции

пример:



высокая температура
позиция Cu = позиция Fe
(Cu,Fe)S
0,5 0,5
структура сфалерита

низкая температура
Cu и Fe – разные позиции
 CuFeS_2
! э.я. выросла в два раза
структура халькопирита
(тетрагональная)

51

2) «Расщепление» позиции

пример:

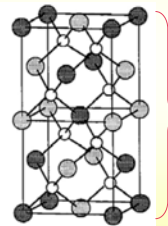
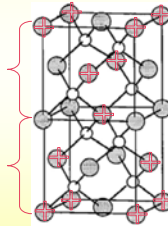


высокая температура

низкая температура

2 э.я.
куб.с.

1 э.я.
тетр.с.

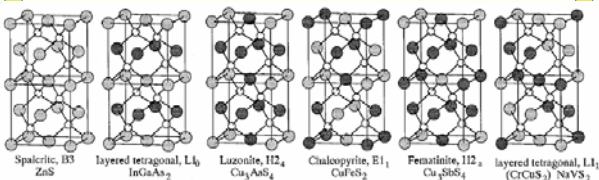


52

2) «Расщепление» позиции

пример:

структуры типа ABX_2

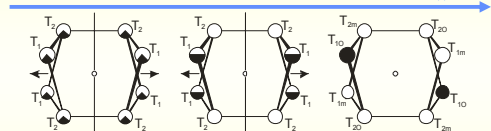


53

Поэтапное упорядочение

Калиевые полевые шпаты $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

Охлаждение: перераспределение Al и Si между тетраэдрами T_1 и T_2 .



санидин (мон.)
 T_1 25% Al 75% Si
 T_2 25% Al 75% Si

ортоклаз (мон.)
 T_1 50% Al 50% Si
 T_2 100% Si

микроклин (трикл.)
 $T_1 \rightarrow T_{1m} + T_{10}$
100% Si 100% Al
 T_2 100% Si

разделение между
позициями

расщепление
позиции

54