

ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ КАК МЕТОД *IN SITU* ИЗУЧЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МИНЕРАЛОВ

Р. С. Бубнова

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

Предлагается разработанный автором совместно с С. К. Филатовым комплекс терморентгенографических методик изучения термического расширения, фазовых переходов и фазовых равновесий в двойных и тройных системах, включая их надсолидусные части, и в результате – комплекс методик построения диаграмм состояния систем методом терморентгенографии (ТР). Рентгеновские лучи могут заменяться синхротронным излучением или потоком нейтронов. Все эти дифракционные методы используются как правило в сочетании с традиционными *in situ* методами изучения вещества в широком интервале температуры: ДТА, ДСК, ТГ, dilatометрия, термодесорбционная масс-спектрометрия и др.

Из процессов методом ТР изучаются термические структурные и фазовые преобразования химических соединений и их композиций, такие как полиморфные переходы, включая процессы «порядок–беспорядок», разложение–образование фаз, распад–гомогенизация твердых растворов, аморфизация, кристаллизация, процессы с участием жидкой фазы (эвтектическое и перитектическое плавление, плавление твердых растворов), процессы с участием газовой фазы (дегидратация, потеря или приобретение летучих компонентов) и т.п. Соответственно результатами терморентгеновских исследований с привлечением классических *in situ* методов являются сведения о последовательности, характере, температуре, структурном механизме фазовых переходов вещества, если таковые имеются в интервале температур исследования.

Всеобщим кристаллохимическим явлением, фиксируемым методом терморентгенографии, оказывается *тепловое расширение* или *термические деформации* кристаллического вещества [Филатов, 1990]. Вследствие этого особое внимание в лекции уделяется методике исследования термического расширения и интерпретации полученных результатов с точки зрения кристаллохимии и физикохимии. Термические деформации являются результатом воздействия температуры на кристаллическую структуру. Повышение температуры вещества заключается, по сути, в возрастании интенсивности и изменении характера теплового движения атомов и образованных из них групп. Соответственно, термическое расширение является интегральной характеристикой термического изменения структурных параметров – температурного изменения координат атомов, длин и углов химических связей, параметров тепловых колебаний атомов и т. п. Термические деформации кристаллической решетки описываются параметрами тензора термического расширения и по своей природе анизотропны. Например, характер термического расширения известного нелинейно-оптического бората β -BaV₂O₄, структура которого построена из изолированных колец – трех соединенных вершинами борокислородных треугольников VO₃, резко анизотропно (рисунок): направление максимальной оси α_a тензора термического расширения β -BaV₂O₄, практически совпадает с направлением максимальных осей эллипсоидов термических колебаний атомов бора и кислорода и перпендикулярно плоскости как треугольников VO₃, так и плоскости колец из трех тетраэдров. Таким образом, анизометрия кристаллического строения, обусловленная прочностью химических связей В–О в плоскости треугольников VO₃, проявляется в анизотропии термического расширения и многих других свойств вещества (показатели преломления, тепловые колебания атомов, спайность и др.).

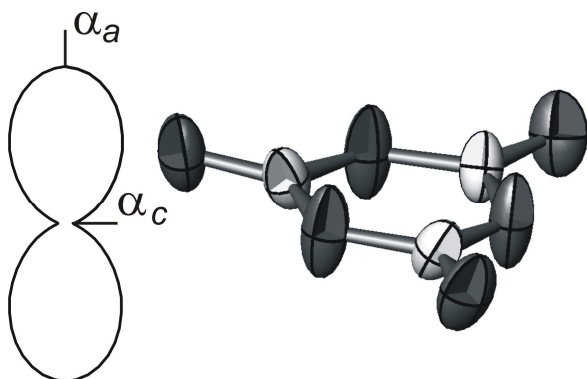


Рис. Сопоставление осей тензора термического расширения α_a и α_c β -BaB₂O₄ с направлением осей эллипсоидов атомов бора (светлые) и кислорода (темные) в изолированной триборатной группе, из которых образована эта структура [Bubnova, Filatov, 2008].

Соответственно единая структурная природа термических, барических и химических или композиционных деформаций приводит к тому, что круг изучаемых в высокотемпературной кристаллохимии кристаллохимических явлений (полиморфизм, изоморфизм, морфотропия и др.) расширяется за счет включения в их число термических деформаций.

Обобщения результатов систематических *in situ* исследований термического поведения боратов и боросиликатов в широком интервале температур привели к созданию принципов высокотемпературной кристаллохимии боратов [Бубнова, Филатов, 2008], примеры из этой монографии будут использованы в лекции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00232).

Литература

- Бубнова Р. С., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука. 2008. 760 с.
 Bubnova R. S., Filatov S. K. Strong anisotropic thermal expansion in borates // Phys. Stat. Solidi. 2008. 245(b). P. 2469–2476.
 Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. СПб.: Недра. 1990. 288 с.