

# ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ – ФЕНОМЕН ИЛИ ОБЫЧНЫЙ СЛУЧАЙ?

С. К. Филатов

Санкт-Петербургский государственный университет

**Отрицательное тепловое расширение.** Со времени открытия Э. Митчерлихом в 1823 г. сжатия при нагревании кристаллов кальцита  $\text{CaCO}_3$  в плоскости (0001), отрицательное линейное тепловое расширение рассматривалось как явление редкое и аномальное. Одной из причин было то, что главные значения тензора теплового расширения косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллов вычислялись лишь в исключительных случаях. Так, в хорошо известном «Справочнике физических констант горных пород» [1969] для десятков моноклинных и триклинных породообразующих минералов приводятся значения коэффициентов теплового расширения по кристаллографическим осям и ни для одного из них не даются главные значения тензора расширения, среди которых и можно было ожидать направления наибольшего и наименьшего (в том числе нередко – отрицательного) расширения каждого минерала.

Частота встречаемости отрицательного теплового расширения кристаллов прояснилась к началу 80-х годов в связи с публикацией статьи «Отрицательное тепловое расширение (статистика и причины) кристаллов» [Филатов, 1982]: была разработана методика определения параметров ячейки косоугольных кристаллов по результатам порошковой дифракции, актуальная и в наши дни; выполнены многочисленные терморентгенографические измерения теплового расширения кристаллов различной симметрии, в том числе моноклинных и триклинных; вычислены главные значения тензора термического расширения кристаллов любой симметрии с использованием написанной для этого компьютерной программы. Все это позволило накопить достаточное количество экспериментальных данных для анализа статистики отрицательного теплового расширения. Учитывались только «проверенные» собственные измерения порядка 100 соединений, представляющих 40 структурных типов разнообразных классов неорганических и органических соединений.

Традиционное представление об уникальности отрицательного линейного теплового расширения подтвердилось лишь для кубических кристаллов (таблица). Однако уже для кристаллов средних и ромбической сингоний оказалось, что отрицательное линейное тепловое расширение не является редкостью – несколько процентов таких соединений проявляют это свойство (в таблице  $n$  % – первые проценты). Что же касается моноклинных и триклинных кристаллов, то, по крайней мере, третья часть из них испытывает сжатие по отдельным направлениям при нагревании, т. е. отрицательное линейное тепловое расширение таких (косоугольных) кристаллов является не исключением, а скорее нормой.

Таблица

**Отрицательное линейное тепловое расширение кристаллических веществ**  
(упрощенная статистика на основе [Филатов, 1982; 1990])

Сингония	Доля соединений, проявляющих линейное отрицательное тепловое расширение (%)
Кубическая	~0
Тетрагональная	$n$
Гексагональная и тригональная	
Ромбическая	
Моноклинная	$\geq 30$
Триклинная	

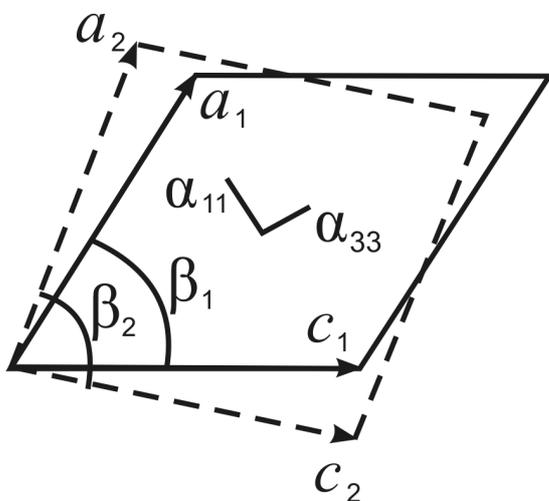


Рис. К понятию о сдвигах. Схема анизотропной деформации плоскости моноклинности  $ac$  вследствие изменения угла  $\beta$  от значения  $\beta_1$  до значения  $\beta_2$ .  $\alpha_{11}$  – направление наибольшего расширения,  $\alpha_{33}$  – направление наименьшего (отрицательного) расширения.

**Сдвиговые деформации.** Скачок частоты встречаемости отрицательного линейного теплового расширения при переходе от ромбических кристаллов к моноклинным и триклинным коррелирует с появлением в последних углов ячейки, нефиксированных симметрией (один угол в моноклинных кристаллах и три угла в триклинных), и возможными в связи с этим сдвиговыми деформациями.

Сдвиговые деформации анизотропны по своей природе как деформации шарнира (рисунок). Если шарнирная конструкция расширяется в одном направлении, то она должна сжиматься вдоль другого, перпендикулярного первому. Общее тепловое расширение, которое проявляется во всех направлениях, частично компенсирует эту анизотропию. Тем не менее, как показывает эксперимент, сдвиги часто сопровождаются отрицательным линейным термическим расширением.

Именно эта симметричная статистика отрицательного теплового расширения, которое проявляется предпочтительно в косоугольных (моноклинных и триклинных) кристаллах, сделала сдвиги на уровне кристаллической решетки наиболее выразительными и привела к закреплению за ними самого термина «сдвиги».

**Шарнирные деформации.** Однако, как отмечалось [Филатов, 1990, с. 154], сдвиги могут происходить не только на уровне кристаллической решетки в моноклинных и триклинных кристаллах, но и на уровне координационных полиэдров в кристаллах любой симметрии. Сдвиговые деформации в этом, более широком, понимании были названы В. Слейтом [Sleight, 1998] шарнирными деформациями. Поскольку шарниры и сдвиги имеют одну природу, то иллюстрацией и к шарнирам может служить схема, приведенная на рисунке.

По-видимому, впервые шарнирный механизм на уровне координационных полиэдров был использован нами для объяснения резко анизотропных термических деформаций  $\text{CuO}$  (тенорит) [Домнина, Филатов и др., 1986]. Учение о шарнирных деформациях было развито в [Filatov, Vubnova, 2007].

Особое внимание в лекции уделяется терморентгенографическому эксперименту, определению параметров элементарной ячейки кристаллов при различных температурах, вычислению по ним главных значений тензора термического расширения и представлению результатов изучения термических деформаций кристаллических веществ с целью хранения этих результатов и их сопоставления с атомной структурой. Для понимания природы сжатия при нагревании используются понятия сдвиги, шарниры, «танцующие полиэдры», полиморфные превращения и др.

Отрицательное (в общем случае – резко анизотропное) тепловое расширение минералов приводит в условиях метасоматоза к термическому разуплотнению слагаемых ими горных пород, повышению проницаемости таких пород для флюидов и накоплению отложений, нередко рудных. Неблагоприятная роль отрицательного линейного термического расширения материалов проявляется, например, в их растрескивании в случае захоронения в них радиоактивных отходов.

## Литература

- Домнина М. И., Филатов С. К. и др.* Термические деформации оксида меди CuO // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1986. 22. С. 1992–1996.
- Справочник физических констант горных пород. Под ред. С. Кларка мл. М.: Мир. 1969. 543 с.
- Филатов С. К.* Отрицательное тепловое расширение кристаллов (статистика и причины) // Записки ВМО. 1982. 111. С. 674–681.
- Филатов С. К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990.
- Filatov S. K.* Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case // Phys. Stat. Solidi. 2008. 245(b). P. 2490–2496.
- Filatov S. K., Bubnova R. S.* The nature of special points on unit cell parameters temperature dependences for crystal substances // Z. Kristallogr. 2007. Suppl. 26. S. 447–452.
- Sleight W.* Compounds That Contract on Heating // Inorg. Chem. 1998. 37. P. 2854–2860.